

AKADEMIA MEDYCZNA W GDAŃSKU

Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej

MONIKA CIESZYŃSKA

**ANALIZA CHEMOMETRYCZNA W OCENIE JAKOŚCI WYBRANYCH
CIEKÓW WODNYCH NA OBSZARZE GMINY GDAŃSK**

Promotor pracy: prof. dr hab. MAREK WESOŁOWSKI

**Rozprawa na stopień doktora nauk farmaceutycznych wykonana
w Zakładzie Ochrony Środowiska i Higieny Transportu
Międzywydziałowego Instytutu Medycyny Morskiej i Tropikalnej
Akademii Medycznej w Gdańsku**

Gdynia 2009

Mądrość przyrody polega na właściwym
rozmieszczeniu sygnałów
niebezpieczeństwa na współrzędnych
czasu i przestrzeni

Antoni Kępiński

Ogromne podziękowania chciałabym złożyć Panu Profesorowi Markowi Wesółowskiemu,
za czas, który mi poświęcił, za pomoc i życzliwość.

Składam serdeczne podziękowania byłym oraz obecnym pracownikom Zakładu Ochrony
Środowiska i Higieny Transportu AMG za pomoc i wkład w powstanie tej pracy.

SPIS TREŚCI

I. Wstęp	6
II. Część teoretyczna	10
1. Analiza skupień	11
1.1 Zastosowanie analizy skupień w interpretacji wyników badań wód powierzchniowych	15
2. Analiza głównych składowych	21
2.1 Zastosowanie analizy głównych składowych w interpretacji wyników badań wód powierzchniowych	23
3. Standaryzacja danych	34
III. Cel pracy	36
IV. Część doświadczalna	38
1. Materiał do badań	39
1.1 Opis rejonu badań	39
1.2 Krótka charakterystyka badanych cieków	42
1.2.1 Strzyża	42
1.2.2 Kanał Raduni	43
1.2.3 Martwa Wisła	44
1.2.4 Rozwójka	46
1.2.5 Motława	47
1.2.6 Potok Siedlicki (Siedlecki)	48
1.2.7 Potok Jelitkowski (Oliwski)	48
1.2.8 Potok Oruński	49
1.3 Pobieranie próbek wody powierzchniowej	50
2. Metodyka oznaczania parametrów fizykochemicznych wody	51
2.1 Tlen rozpuszczony	51
2.2 Związki organiczne w wodach powierzchniowych	55
2.2.1 Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	56
2.2.2 Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	60
2.3 Zawiesiny ogólne	63
2.4 Substancje biogeniczne	65
2.4.1 Azot całkowity	68
2.4.2 Fosfor całkowity	73
2.5 Chlorki	76
2.6 Przewodnictwo elektrolityczne	78
2.7 Pozostałe parametry fizykochemiczne wody	79
3. Metody statystycznej analizy danych i opracowania wyników	81
V. Wyniki badań i dyskusja	82
1. Charakterystyka wyników badań cieków wodnych	83

<u>2. Interpretacja wyników uzyskanych technikami wielowymiarowymi</u>	<u>95</u>
<u>2.1 Macierz korelacji</u>	<u>96</u>
<u>3. Różnicowanie cieków wodnych pod względem jakości wód na przestrzeni</u>	
<u>ośmiu lat badań</u>	<u>101</u>
<u>3.1 Analiza skupień</u>	<u>102</u>
<u>3.2 Analiza głównych składowych</u>	<u>115</u>
<u>4. Ocena jakości wody w obrębie danego cieków na przestrzeni ośmiu lat badań</u>	<u>125</u>
<u>4.1 Analiza skupień</u>	<u>131</u>
<u>4.2 Analiza głównych składowych</u>	<u>140</u>
<u>5. Pozostałe parametry fizykochemiczne wody</u>	<u>140</u>
<u>5.1 Analiza skupień</u>	<u>140</u>
<u>5.2 Analiza głównych składowych</u>	<u>146</u>
<u>6. Podsumowanie</u>	<u>149</u>
<u>VI. Wnioski</u>	<u>154</u>
<u>VII. Literatura</u>	<u>157</u>
<u>VIII Streszczenie</u>	<u>167</u>

I . W S T Ę P

Znaczny wzrost mocy obliczeniowej komputerów oraz pojemności ich pamięci stworzył możliwość zarówno gromadzenia pokaźnych ilości informacji, jak i ich przetwarzania. Wydobywaniem użytecznej informacji z ogromnej ilości danych pomiarowych zajmuje się stosunkowo nowy dział nauki, z pogranicza chemii, statystyki i matematyki, zwany chemometrią.

Bardzo duże zbiory danych uzyskuje się w niezwykle popularnych badaniach monitoringowych. Pomiarów w ramach monitoringu środowiska są prowadzone systematycznie, ze znaczną częstotliwością i najczęściej przez wiele lat. Pozwalają one ocenić ogromną ilość próbek, opisanych wieloma parametrami, a pobranych w odmiennych miejscach i w różnym czasie. Tego typu wyniki można uznać za wielowymiarowe, a ich rzetelna interpretacja stanowi spore wyzwanie (Astel i wsp., 2006; Felipe–Sotelo, 2007; Lovchinov i Tsakovski, 2006; Simeonov i wsp., 2002; Simeonov i wsp., 2003b; Singh i wsp., 2004; Wold i Sjöström, 1998; Zhou i wsp., 2007b).

Cechą charakterystyczną wyników takich badań jest to, że większość badanych cech oraz obiektów poddanych analizie jest w mniejszym lub większym stopniu wzajemnie ze sobą skorelowana i od siebie zależna. Oznacza to, że jedynie część informacji wnoszonej przez dowolną zmienną jest specyficzna, reszta natomiast stanowi powtórzenie informacji, zawartych w pozostałych zmiennych. Zjawisko to nosi nazwę tzw. redundancji informacji w wielowymiarowym zbiorze danych. Redundancja w danych świadczy o tym, że w macierzy wyników istnieje swoista struktura wewnętrzna oraz wzajemne współzależności i powiązania, zarówno pomiędzy badanymi zmiennymi jak i przypadkami (Astel i wsp., 2006; Berzas Nevado i wsp., 2004; Christie, 1995; Einax i wsp., 1998; Geladi, 2003; Koronacki i Ćwik, 2005).

W analizie tego typu wielowymiarowych obserwacji wyjątkowo przydatne narzędzia stanowią chemometryczne metody eksploracji danych: analiza skupień oraz analiza głównych składowych (Einax i wsp., 1998; Simeonov i wsp., 2003b). Wykorzystuje się je w interpretacji wyników badań wielu różnorodnych komponentów środowiska. Dość szeroko stosuje się je w analizie wyników badań osadów rzecznych (Fattore i wsp., 2002; Filgueiras i wsp., 2004; Loska i Wiechuła, 2003; Qu i Kelderman, 2001; Soares i wsp., 1999), jeziornych (De Bartolomeo i wsp., 2004; Nguyen i wsp., 2005; Simeonov i wsp., 2007), morskich (Ausili i wsp., 1998; Buccolieri i wsp., 2006; Danielsson i wsp., 1999; Simeonov i wsp., 2000a) oraz pochodzących z rejonów estuarium (Landajo i wsp., 2004; Moreda–Piñeiro i wsp., 2006). Obie techniki chemometryczne często używane są w ocenie zawartości metali ciężkich w osadach. Nguyen i wsp. (2005) wykorzystali je również do określenia stopnia

bioakumulacji metali ciężkich w organizmach żywych (zooplankton i małże) Jeziora Balaton. Simeonov i wsp. (2007) poszukiwali przy ich użyciu relacji pomiędzy parametrami fizykochemicznymi osadów oraz wynikami badań ekotoksykologicznych, natomiast Moreda-Piñeiro i wsp. (2006) zastosowali je w badaniach zawartości kwasów humusowych i fulwowych w estuarium Ría de Arousa. Inne opracowywane przy użyciu opisywanych metod statystycznych badania osadów dotyczyły zawartości policyklicznych węglowodórów aromatycznych oraz niektórych toksycznych związków organicznych (Ausili i wsp., 1998; De Bartolomeo i wsp., 2004; Fattore i wsp., 2002), a także soli biogenicznych (Loska i Wiechula, 2003).

Chemometrycznymi technikami eksploracji danych posłużono się badając te same związki chemiczne w glebie różnych rejonów świata. Zawartość metali ciężkich w glebie badali: Chen i wsp. (2005); Facchinelli i wsp. (2001); Micó i wsp. (2006); Borůvka i wsp. (2005); stężenia związków humusowych: Thanasoulis i wsp. (2002); a policyklicznych węglowodórów aromatycznych – Golobočanin i wsp. (2004). Z kolei Gonçalves i wsp. (2006) przeprowadzili monitoring obecności pestycydów w glebie na północy Portugalii, a Critto i wsp. (2003) oraz Lucho-Constantino i wsp. (2005) badali odpowiednio zawartość pierwiastków głównych i śladowych oraz rozpuszczonego węgla organicznego, jonów siarczanowych(VI) i chlorkowych.

Metody chemometryczne stosowane są także do opisu jakości wody różnorodnego pochodzenia. W badaniach wód morskich wykorzystali je Zhou i wsp. (2007a), Librando i wsp. (1995) oraz Ferreira i wsp. (1999), wód z jeziora eutroficznego – Parinet i wsp. (2004), natomiast Singh i wsp. (2005b) oraz Chen i wsp. (2007) przy ich pomocy przedstawili strukturę zbioru danych opisujących wody gruntowe.

Przedstawione metody pozwalają opisać nie tylko właściwości fizykochemiczne wody, ale również biomasę fitoplanktonu (Moberg i wsp., 2002) oraz roślinność wodną w rzekach, będącą potencjalnym wskaźnikiem jakości wody (Swaine i wsp., 2006). Przy użyciu wymienionych w pracy metod wskazano różnice w składzie chemicznym kwasów tłuszczowych zawartych w tkankach trzech gatunków ryb: *Sebastes viviparus*, *Sebastes marinus* i *Sebastes mentella* (Joensen i Grahl-Nielsen, 2000), różnice w budowie morfologicznej populacji sardynek – *Sardina pilchardus* (Silva, 2003) oraz wpływ zanieczyszczeń rzek: Peace, Athabasca, Slave (Kanada) na fizjologię żyjących w nich ryb (Cash i wsp., 2000). Techniki chemometryczne znacznie ułatwiają również analizę wyników badań ekotoksykologicznych (Rojíčková-Padrťová i wsp., 1998; Simeonov i wsp., 2007; Vaal i wsp., 1997).

Analizę głównych składowych oraz analizę skupień zastosowano w wielu pracach traktujących o jakości powietrza atmosferycznego (Gong i wsp., 2005; Howel, 2007).

W badaniach tych poruszono następującą tematykę:

- wielkość, skład chemiczny, pochodzenie i transport aerozoli oraz cząstek zawieszonych zawartych w powietrzu atmosferycznym (Đorđević i wsp., 2005; Espinoza i wsp., 2004; Kendall i wsp., 2001; Osán i wsp., 2001; Peterson i Tyler, 2003; Poissant i wsp., 1997; Simeonov i wsp., 2003a; Simeonov i wsp., 2004; Spanos i wsp., 2002; Tsitouridou i Anatolaki, 2007; Van Malderen i wsp., 1996);
- źródła zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego (Đorđević i wsp., 2005; Espinoza i wsp., 2004; Osán i wsp., 2001; Poissant i wsp., 1997; Spanos i wsp., 2002);
- skład jonowy (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) wód opadowych (Astel i wsp., 2004; Peña i wsp., 2002; Polkowska i wsp., 2005; Simeonov i wsp., 2003a; Tsitouridou i Anatolaki, 2007; Vázquez i wsp., 2003);
- pomiary stężeń ozonu, zarówno w troposferze – nad wschodnią częścią USA (Lehman i wsp., 2004), jak i przy powierzchni ziemi, w rejonach o wyjątkowo dużym natężeniu ruchu samochodowego (Lengyel i wsp., 2004).

II . C Z Ę Ś Ć
T E O R E T Y C Z N A

1. Analiza skupień

Analiza skupień (ang. *Cluster Analysis* – CA) zwana również klasterową lub wiązkową, to termin wprowadzony przez Tryona w 1939 roku (Tryon, 1939). Umożliwia ona syntetyczne przedstawienie w formie diagramu (dendrogramu, drzewa) sposobu grupowania zbioru przypadków (wiersze arkusza danych) lub zmiennych (kolumny arkusza danych) (Berzas Nevado i wsp., 2004; Lovchinov i Tsakovski, 2006). W analizie skupień, elementy należące do jednej grupy (zwanej również skupieniem, wiązką, gronem lub klasterem) charakteryzują się znacznym wzajemnym podobieństwem pod względem określonych cech i jednocześnie, w jak największym stopniu, różnią się od obiektów tworzących pozostałe skupienia (Fitzpatrick i wsp., 2007; Hannappel i Piepho, 1996; Reghunath i wsp., 2002; Shrestha i Kazama, 2007; Stanisiz, 2007; Zhou i wsp., 2007b). W zastosowanej w niniejszej pracy, tzw. klasycznej analizie skupień, poszczególne grupy danych nie mają elementów wspólnych. Każdy uwzględniany w badaniach przypadek należy wyłącznie do jednego skupienia „podobnych” do siebie obiektów (Hannappel i Piepho, 1996; Lovchinov i Tsakovski, 2006). Klasyczna analiza skupień wykorzystuje kilka algorytmów grupowania danych. Dwa uznane za zasadnicze to:

- o hierarchiczna metoda wiązania (ang.: *unsupervised pattern recognition*) – na każdym poziomie skupiania tworzone „nowe” skupienie składa się ze skupień otrzymanych w poprzednich krokach aglomeracji; jest to metoda klasyfikacji bez nadzoru, nazywana również nie ukierunkowaną, co znaczy, że wszelkie związki oraz prawidłowości między danymi znajdowane są wyłącznie na podstawie cech wyjściowych; nie określa się uprzednio ilości skupień i nie są one znane ani w żaden sposób scharakteryzowane *a priori*, przed przystąpieniem do analizy (Astel i wsp., 2006; Dobosz, 2004; Forina i wsp., 2002; Geladi, 2003; Kamimura i wsp., 2000; Koronacki i Ćwik, 2005; Reghunath i wsp., 2002; Stanisiz, 2007);
- o nie–hierarchiczna metoda wiązania (ang.: *supervised pattern recognition*) – tzw. analiza z nadzorem; zakłada z góry, na ile skupień należy podzielić zbiór obserwacji, a następnie przyporządkowuje przypadki do jednego z określonych skupień w taki sposób, aby skupienia te były możliwie różne od siebie; jakość grupowania zależy tu w znacznej mierze od ustalonej liczby skupień – podanie zbyt dużej liczby klasterów powoduje wprawdzie utworzenie w miarę jednorodnych wewnętrznie klasterów, ale znacznie utrudnia późniejszą interpretację uzyskanych wyników, natomiast ustalenie małej liczby skupień sprawia, że tworzące je

elementy mogą być zbyt mocno zróżnicowane wewnętrznie (Dobosz, 2004; Forina i wsp., 2002; Simeonov, 2003c; Stanisiz, 2007).

Zastosowane w analizie skupień hierarchiczne organizowanie (aglomeracja, agregacja) danych, bazuje na pojęciu odległości obiektów lub zmiennych w wielowymiarowej przestrzeni (Geladi, 2003). Konstruując hierarchiczny dendrogram, powtarza się cyklicznie następujący ciąg operacji na macierzy obserwacji:

1. znalezienie takich dwóch obiektów A i B, w najmniejszym stopniu różniących się od siebie, dla których odległość na danym poziomie skupień jest najmniejsza, tworzą one nowy obiekt C;
2. odnotowanie składu obiektu C oraz podobieństwa, przy którym nastąpiło jego powstanie;
3. zmniejszenie rozmiaru macierzy odległości o 1, poprzez usunięcie wierszy i kolumn A i B oraz zastąpienie ich nowym obiektem C (Dobosz, 2004; Forina i wsp., 2002; Gong i wsp., 2005).

Powyższą procedurę powtarza się, aż do zebrania wszystkich elementów w jedno skupienie. W pierwszym kroku metody aglomeracyjnej tworzy się więc tyle skupień, ile jest obserwacji, a każdy element jest traktowany jako odrębne skupienie (Forina i wsp., 2002; Lovchinov i Tsakovski, 2006; Kamimura i wsp., 2000). W kolejnych etapach mniejsze skupienia z kroku wcześniejszego są łączone w skupienia większe w kroku następnym. Jeżeli analizowane obiekty mają tendencję do grupowania się, to obserwuje się wówczas na dendrogramie grupy obserwacji o podobnych właściwościach (Hannappel i Piepho, 1996; Koronacki i Ćwik, 2005).

W analizie skupień wyniki badań prezentowane są w postaci dwuwymiarowego wykresu, na którym odległość obiektów lub podobieństwo, przy którym dwa obiekty tworzą skupienie, zaznacza się na jednej osi liczbowej. Dwa obiekty są tym bardziej niepodobne, im większa jest odległość między nimi. Zakłada się zatem, że punkty identyczne mają odległość równą 0, natomiast punkty skrajnie się od siebie różniące, mają maksymalną miarę odległości. Druga oś jest umowna i nie ma charakteru liczbowego, a przedstawia jedynie elementy należące do zbioru danych (Forina i wsp., 2002; Stanisiz, 2007).

Jeżeli w skupieniu zgrupowana jest mała liczba elementów (może to być nawet jeden element), nazywa się je wówczas skupieniem słabym lub skupieniem o najmniejszej odległości aglomeracyjnej. Jeśli skupienie zawiera dużą liczbę elementów, to mamy

wówczas do czynienia ze skupieniem silnym lub o największej odległości aglomeracyjnej (Dobosz, 2004).

W procesie tworzenia diagramu hierarchicznego niezbędne jest ustalenie zasady łączenia ze sobą dwóch skupień, czyli określenia, kiedy dwa skupienia są dostatecznie podobne, aby można je było ze sobą połączyć. Często stosowane metody obliczania odległości jednego skupienia od pozostałych skupień lub obiektów to:

- metoda pojedynczego wiązania (ang.: *single linkage, nearest neighbour*), zwana również metodą najbliższego sąsiedztwa; odległość między dwoma skupieniami jest określona przez odległość między dwoma najbliższymi obiektami należącymi do różnych skupień;
- metoda pełnego wiązania, zwana również metodą najdalszego sąsiedztwa (ang.: *complete linkage, furthest neighbour*); odległość między skupieniami jest największą z odległości między „najdalszymi sąsiadami”, czyli dwoma dowolnymi obiektami, należącymi do różnych skupień;
- metoda średnich połączeń (ang. *unweighted pair-group average*) – odległość między skupieniami oblicza się jako średnią arytmetyczną wyznaczoną ze wszystkich odległości obiektów należących do dwóch różnych skupień;
- metoda średnich połączeń ważonych (ang. *weighted pair-group average*) – postępuje się analogicznie, jak w przypadku metody średnich połączeń z tym, że w obliczeniach uwzględnia się wielkość poszczególnych skupień (tzn. liczbę zawartych w nich obiektów) jako wagę;
- metoda środków ciężkości (ang. *unweighted pair-group centroid*) – środek ciężkości skupienia jest średnim punktem w przestrzeni zdefiniowanej przez wiele wymiarów, odległość między dwoma punktami określana jest zatem jako odległość między ich środkami ciężkości;
- metoda ważonych środków ciężkości (ang. *weighted pair-group centroid*) – identyczne postępowanie jak w przypadku metody środków ciężkości, z tą różnicą, że w obliczeniach uwzględnia się wielkość poszczególnych skupień (tzn. liczbę zawartych w nich obiektów) jako wagę; metoda uznawana za lepszą, w przypadku występowania znacznych różnic w rozmiarach skupień (Dobosz, 2004; Forina i wsp., 2002; Koronacki i Ćwik, 2005; Stanisław, 2007);
- metoda Warda – wykorzystuje podejście analizy wariancji i ma na celu taki podział danych, aby wewnątrz tworzonych skupień wyniki charakteryzowały się minimalną wariancją, natomiast maksymalna wariancja występowała pomiędzy poszczególnymi

skupieniami. Metoda Warda zmierza zatem do tworzenia skupień o małej wielkości, charakteryzujących się minimalnym zróżnicowaniem (Astel i wsp., 2006; Dobosz, 2004; Hannappel i Piepho, 1996). Reghunath i wsp. (2002), powołując się na Sharmę (1996) sugerują, że w badaniach wód powierzchniowych metodę Warda należałoby uznać za najlepszą i najbardziej efektywną, gdyż daje ona największą ilość poprawnie sklasyfikowanych obserwacji.

Przy tworzeniu skupień wykorzystywane są miary rozbieżności lub odległości pomiędzy obiektami w wielowymiarowej przestrzeni. Często stosowane miary odległości $d_{(ij)}$ dwóch punktów $x_{(i)}$ i $x_{(j)}$, o współrzędnych odpowiednio $[x_{(i)1}, x_{(i)2} \dots x_{(i)p}]$ oraz $[x_{(j)1}, x_{(j)2} \dots x_{(j)p}]$, w przestrzeni p -wymiarowej to:

- odległość euklidesowa – najczęściej używana odległość geometryczna między dwoma punktami zdefiniowana wzorem:

$$d_{(ij)} = \left[\sum_{k=1}^p (x_{(i)k} - x_{(j)k})^2 \right]^{1/2} \quad [1]$$

- kwadrat odległości euklidesowej – odległość euklidesowa podniesiona do kwadratu w celu przypisania większej wagi obiektom bardziej od siebie oddalonym:

$$d_{(ij)} = \sum_{k=1}^p (x_{(i)k} - x_{(j)k})^2 \quad [2]$$

- odległość miejska (Manhattan, City block) – różnica między dwoma punktami; nazwa pochodzi od sposobu obliczania odległości, jaką należałoby pokonać między dwoma miejscami w mieście, w którym wszystkie ulice przecinają się pod kątem prostym. Wpływ pojedynczych dużych różnic jest tu tłumiony, gdyż nie podnosi się ich do kwadratu, jak w przypadku odległości euklidesowej:

$$d_{(ij)} = \sum_{k=1}^p |x_{(i)k} - x_{(j)k}| \quad [3]$$

- odległość Czebyszewa – stosowana w przypadkach, kiedy chce się zdefiniować dwa obiekty jako odbiegające od innych wtedy, gdy różnią się one w jednym dowolnym wymiarze:

$$d_{(ij)} = \max |x_{(i)k} - x_{(j)k}| \quad [4]$$

(Dobosz, 2004; Kamimura i wsp., 2000; Kannel i wsp., 2007; Lovchinov i Tsakovski, 2006; Shrestha i Kazama, 2007; Stanisz, 2007).

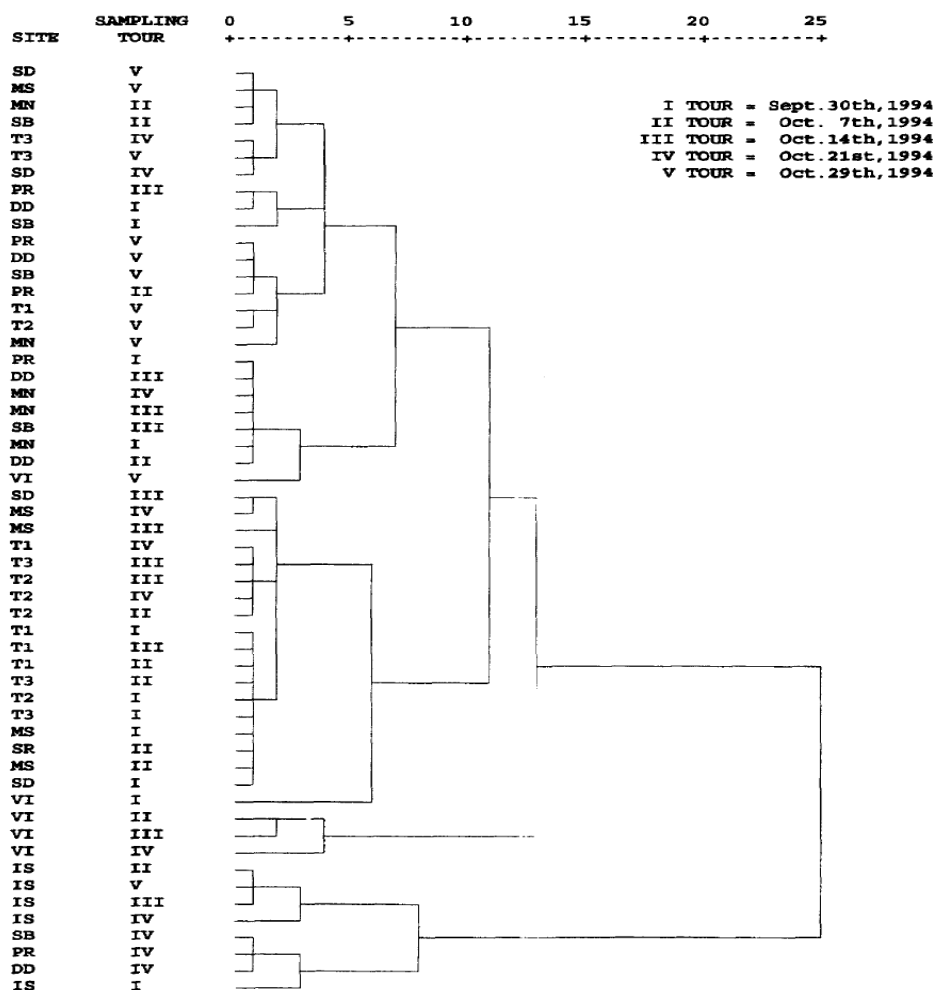
Ostateczny wynik uzyskany w analizie skupień zależy zatem od wybranej metody grupowania danych oraz od ustalonego rodzaju odległości pomiędzy obiektami (Ragno i wsp., 2007).

1.1 Zastosowanie analizy skupień w interpretacji wyników badań wód powierzchniowych

Analiza skupień znalazła szerokie zastosowanie w badaniu jakości wód rzecznych. Pozwala ona na sklasyfikowanie rejonów badań ze względu na podobieństwo składu chemicznego wody. Zastosowanie jej w interpretacji danych pochodzących z różnych cieków wodnych pozwala na wydzielenie obszarów o podobnych właściwościach fizykochemicznych wody oraz umożliwia wskazanie czynników kształtujących jakość wody. Badając ciek wodny zlokalizowany w północnych Włoszech, Reisenhofer i wsp. (1998) wykazali, że cztery odrębne skupienia utworzyły (Rys. 1):

- próbki wody pochodzące z rzeki Vipacco (oznaczone jako VI);
- próbki wody rzeki Isonzo (oznaczone symbolem IS);
- próbki wody o charakterze przejściowym (o symbolach: SD, MS, MN, DD, SB, SD, PR, DD), pochodzące ze stawów, źródeł bądź jezior, skład chemiczny wody był w nich determinowany napływem wody rzek z północy Włoch;
- próbki wody z okolic estuarium rzeki Timavo (oznaczone jako: T1, T2, T3), znajdującej się na południu Włoch, na obszarze, w którym zachodziły intensywne procesy krasowe.

Analizę skupień wykorzystali również Simeonov i wsp. (2003b) w badaniu rzek zlokalizowanych na północy Grecji. Również w tym przypadku badane ciek utworzyły cztery skupienia o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych wody. Pierwszą grupę tworzyły rzeki Arios i Loudias, drugą rzeka Aliakmon wraz ze swoim dopływem „kanałem 66” odprowadzającym ścieki z zakładów przemysłowych, następne skupienie stanowiły strumienie wpływające do „kanału 66”, a kolejną rzeki Strymon i Gallikos nawadniające okoliczne pola.



Rys. 1 Dendrogram przedstawiający sposób grupowania próbek wody pobranych z różnych cieków na obszarze północnych Włoch (Reisenhofer i wsp., 1998)

W przypadku próbek pochodzących z jednego ciek, analiza skupień umożliwia prześledzenie zmian jakości wody wraz z biegiem rzeki oraz wskazanie rejonów o wyróżniających się właściwościach fizykochemicznych wody. Próbki pobrane wzdłuż biegu rzeki dzieliły się na dwa – czyste i zanieczyszczone, bądź trzy – czyste, średnio i bardzo zanieczyszczone – skupienia o podobnych właściwościach fizykochemicznych wody (Aguilera i wsp., 2006; Brogueira i Cabeçadas, 2006; Chang, 2005; Ismail i Ramadan, 1995; Kannel i wsp., 2007; Lambrakis i wsp., 2004; Reghunath i wsp., 2002; Simeonov i wsp., 2000b; Vega i wsp., 1998).

Analiza wiązkowa wyników badań, które prowadzili Simeonov i wsp. (2002) w latach 1993 i 1994 w obrębie rzeki Saale oraz jej dopływów Ilm i Unstrut (Niemcy), przy uwzględnieniu 27 parametrów chemicznych i fizykochemicznych wody, umożliwiła wyodrębnienie dwóch grup stanowisk pomiarowych o różnym stopniu zanieczyszczenia wody. Jedno skupienie stanowiły czyste oraz lekko zanieczyszczone próbki wody z gór-

nych odcinków rzek, natomiast drugie reprezentowały próbki pobrane w miejscach silnie obciążonych zanieczyszczeniami. W celu dokonania szczegółowej interpretacji danych ponownie zastosowano analizę skupień, oddzielnie traktując każdą z dwóch, wcześniej wydzielonych grup.

Przeprowadzona w ten sposób analiza dowiodła, że wody czyste charakteryzuje dużo mniejsza zmienność niż wody zanieczyszczone. Podgrupa próbek bardzo zanieczyszczonych została wyraźnie podzielona na trzy rodzaje: wody o mniejszym, średnim i wyjątkowo wysokim poziomie zanieczyszczeń. Ponadto, wszystkie pomiary dokonane w 1994 roku utworzyły odrębne skupienie w obrębie wód o średnim charakterze, co wskazuje na mniejsze obciążenie wody zanieczyszczeniami w tym roku.

Pięcioletnie (1994–1998) badania wód rzeki Gomti (główny dopływ Gangesu, Indie) prowadzili Singh i wsp. (2004; 2005a). Pozwoliły one dokonać podziału badanych próbek na trzy skupienia wód o małym, średnim i dużym zanieczyszczeniu. Podobny rozkład wyników badań uzyskali Shrestha i Kazama (2007) badając przez 8 lat rzekę Fuji w Japonii oraz Kannel i wsp. (2007) prowadząc monitoring wód rzeki Bagmati. Ciekawe jest to, że zarówno w przypadku rzeki Fuji jak i Bagmati, najczystsze próbki pochodzące z górnego biegu rzek utworzyły wspólne skupienie z próbkami z pobranymi w ujściu rzek. Autorzy uznali, że stanowi to dowód na to, że badane rzeki posiadają dużą zdolność do samooczyszczania oraz asymilacji zanieczyszczeń.

W obydwu przypadkach, najbardziej zanieczyszczone wody odbierały ścieki z punktowych źródeł zanieczyszczeń – gospodarstw domowych, oczyszczalni ścieków oraz zakładów przemysłowych zlokalizowanych w miastach: Kofu, Yamanashi i Isawa w przypadku rzeki Fuji oraz Katmandu w przypadku rzeki Bagmati. W obu rejonach wody średnio zanieczyszczone spływały głównie z pól uprawnych oraz sadów będących obszarowymi źródłami zanieczyszczeń (Chelmicki, 2001; Kannel i wsp., 2007; Shrestha i Kazama, 2007).

Pewne odchylenia w rozkładzie danych zanotowali również Kowalkowski i wsp. (2006), badając jakość wody rzeki Brdy (woj. kujawsko–pomorskie). W tym przypadku wyodrębniono trzy grupy próbek wody o odmiennych właściwościach. Próbki pobrane na stanowisku najbardziej oddalonym od ujścia, były tak zanieczyszczone, że znalazły się w grupie średnio zanieczyszczonych, a nie jak pozostałe próbki z górnego biegu rzeki wśród rejonów najczystszych. Uznano, że rozkład taki mógł być spowodowany punktowym zrzutem zanieczyszczeń z oczyszczalni ścieków lub pobliskich stawów rybnych. Przedstawione w cytowanej pracy wyniki badań potwierdzają opisane wyżej wnioski (Shrestha i Kazama, 2007; Singh i wsp., 2004; Singh i wsp., 2005a), że miasto może

znacznie pogorszyć jakość wody przepływającej przez nie rzeki. Za najbrudniejszy rejon wzdłuż biegu rzeki uznano stanowisko pomiarowe zlokalizowane w mieście Bydgoszczy.

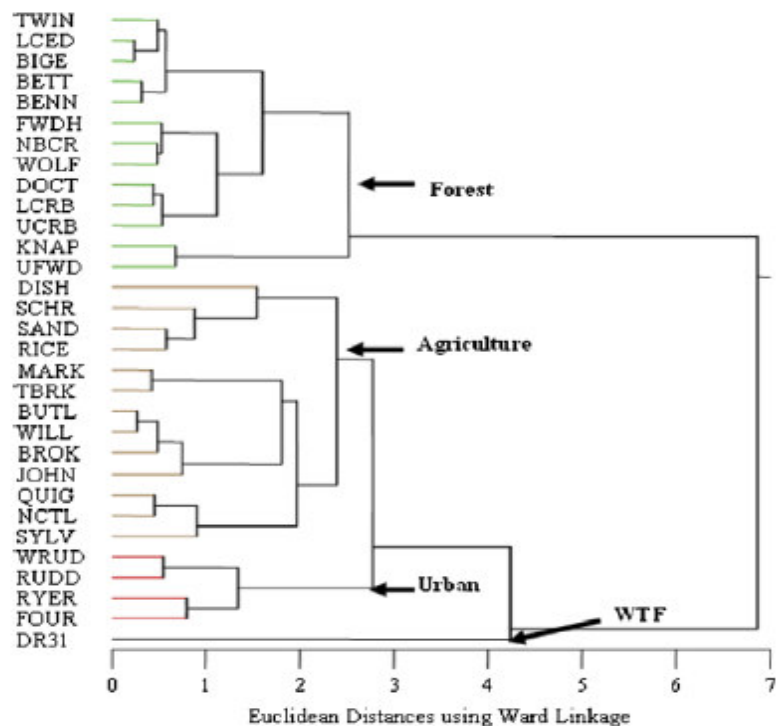
Podobne obserwacje poczynili Mendiguchía i wsp. (2004) badając wodę w obrębie rzeki Guadalquivir (Hiszpania) (Rys. 9A w rozdziale 2.2 w „Części teoretycznej”). Również w tym rejonie skład wód rzecznych uległ pogorszeniu w pobliżu miast Sewilla oraz Alcalá del Río. Próbki wody z rejonu miasta (oznaczenia G1–G8) znacznie odbiegają od pozostałych próbek.

Wpływ obszarów uprzemysłowionych na jakość wody rzecznej badali również Zhang i wsp. (2007). Analiza wiązkowa próbek wody pochodzących z rzeki Jangcy (Chiny) pozwoliła wyróżnić dwa typy wód: z rejonu zdominowanego produkcją rolniczą lub przemysłową. Autorzy wykazali, że wody pozostające pod wpływem działalności rolniczej są wzbogacone przede wszystkim w związki azotu oraz fosforu, natomiast wody z rejonu przemysłowego zawierają znaczne ilości metali ciężkich. W obrębie wód przepływających przez obszar przemysłowy, zanotowano trzy podgrupy. Inny skład chemiczny miały wody przepływające przez uprzemysłowione tereny miejskie, rolne oraz wody głównego nurtu rzeki.

Analogiczny podział próbek pobranych w obrębie rzeki Muskogon (USA) opisali również Fitzpatrick i wsp. (2007) (Rys. 2). Badane próbki dzielą się tu na cztery skupienia: od najczystszych z obszarów leśnych (*forest*), poprzez pola uprawne (*agriculture*) do najbardziej zanieczyszczonych z terenów zurbanizowanych (*urban*) oraz przyjmujących zrzuty z oczyszczalni ścieków (*WTF*). Zbliżone obserwacje poczynili również Lovchinov i Tsakovski (2006).

Nie w każdym przypadku zastosowanie analizy skupień umożliwia wydzielenie grup próbek o odmiennym składzie chemicznym wody. Simeonov i wsp. (2000b) poddali analizie skupień dane uzyskane w trakcie monitoringu wód rzeki Yantry (Bułgaria). Analiza wiązkowa wykazała, że analizowane próbki wody były zbliżone pod względem składu chemicznego i dlatego nie zostały wyszczególnione odrębne ich skupienia. Za wyjątkowe uznano jedynie dwa punkty poboru próbek tworzące odrębne skupienie.

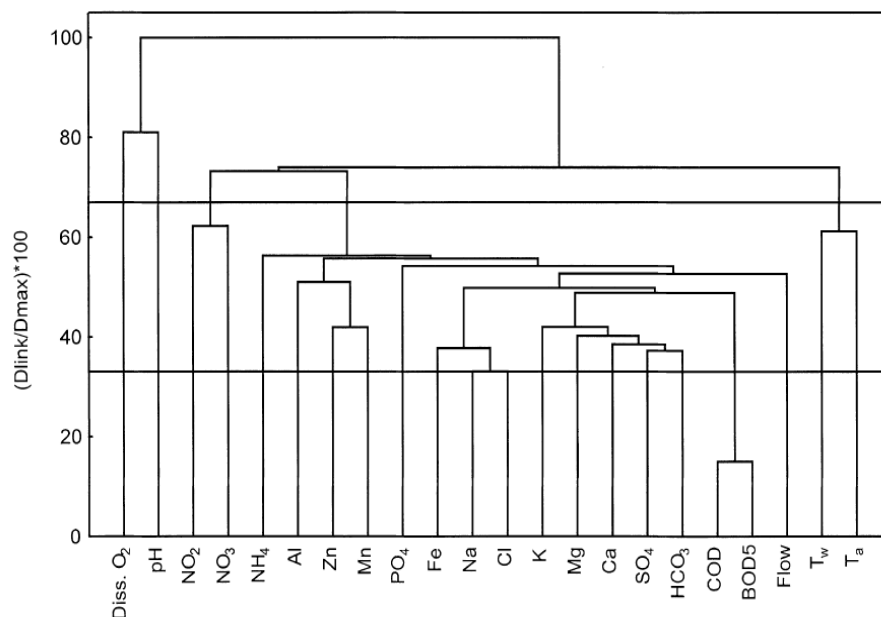
Miały one podwyższoną zawartość jonów sodu, amonowych, fosforanowych, żelaza oraz chlorków. Uznano, że specyficzne właściwości wody wynikały w tym przypadku z położenia w obrębie obszarów przemysłowych Veliko Tarnovo i Gabrovo.



Rys. 2 Dendrogram przedstawiający sposób grupowania próbek wody rzeki Muskogon (USA), (Fitzpatrick i wsp., 2007)

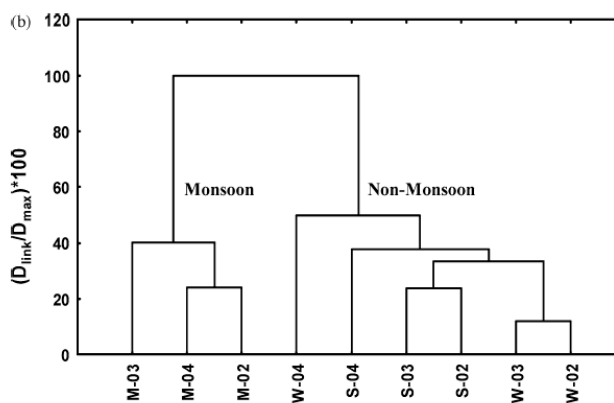
Analiza skupień może dostarczyć również informacji o zależnościach pomiędzy badanymi zmiennymi (Berzas Nevado i wsp., 2004; Lovchinov i Tsakovski, 2006; Simeonov i wsp., 2000b).

W przypadku rzeki Yantry (Simeonov i wsp., 2000b) skupienie najbardziej ze sobą powiązanych parametrów tworzyły chemiczne oraz biochemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczone na Rys. 3 odpowiednio jako COD i BOD. Stanowiły one wspólne skupienie, na mniejszym poziomie podobieństwa z parametrami określającymi twardość wody (wapń, magnez, jony węglanowe i siarczanowe) oraz jej zasolenie (jony sodowe i chlorkowe), nazwane „skupieniem reprezentującym naturalne czynniki warunkujące jakość wody”. Odrębną grupę utworzyły metale ciężkie (cynk, aluminium, mangan), uznane za czynniki pochodzenia antropogenicznego i decydujące o składzie chemicznym wody. Z kolei zmienność w zawartości tlenu rozpuszczonego (oznaczona jako Diss. O₂) oraz pH zdecydowanie odbiegały od wszystkich innych zmiennych, tworząc odrębne skupienie.



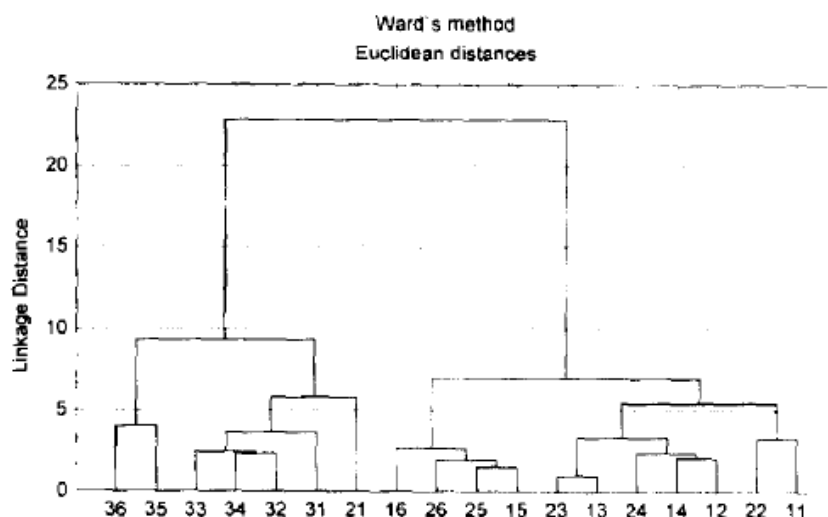
Rys. 3 Dendrogram przedstawiający sposób grupowania parametrów fizykochemicznych próbek wody rzeki Yantry (Simeonov i wsp. 2000b)

Wykorzystując analizę skupień można również ustalić czy pora roku, w której pobierane są próbki wody oraz występowanie określonych warunków pogodowych mogą wpływać na zmienność parametrów fizykochemicznych wody. Tego typu analizę przeprowadzili Singh i wsp. (2005a) (rzeka Gomti, Indie) oraz Panda i wsp. (2006) (rzeka Mahanadi, Indie). Czynnikiem grupującym badane próbki w obu przypadkach było występowanie wiatrów monsunowych przynoszących obfite opady deszczu. W badaniach rzeki Gomti (Rys. 4), jedno skupienie tworzyły próbki pobrane w okresie występowania wiatru monsunowego, natomiast drugą grupę obserwacji utworzyły próbki pobrane zarówno latem jak i zimą w okresie bez monsunu.



Rys. 4 Dendrogram prezentujący sposób grupowania próbek wody z rzeki Gomti. Próbkę oznaczoną symbolem S pobrano w sezonie letnim, W – w zimowym, w czasie, kiedy nie padały deszcze monsunowe, M – próbki pobrane czasie występowania deszczu monsunowych (Singh i wsp., 2005a)

Analizę skupień zastosowali również Marengo i wsp. (1995) do zbadania właściwości fizykochemicznych próbek wody pobranych w różnym czasie i w różnych miejscach na obszarze Laguny Weneckiej (Rys. 5). Analiza skupień wykazała, że miejsce poboru próbek w większym stopniu niż pora roku decyduje o przynależności do danej grupy.



Rys. 5 Sposób grupowania próbek wody z Laguny Weneckiej. Każdą próbkę oznaczono dwoma cyframi. Pierwsza odnosi się do miejsca poboru (1 – 3), natomiast druga określa porę roku (1 – 6) (Marengo i wsp. 1995)

2. Analiza głównych składowych

Podstawy analizy głównych składowych (ang. *Principal Component Analysis* – PCA) na początku XX w. opracował Pearson, w pełni rozwinął zaś Hotelling w 1934 roku (Koronacki i Ćwik, 2005). Zaletą PCA jest to, że umożliwia ona znaczną redukcję wymiarowości macierzy obserwacji bez nadmiernej utraty informacji (Reisenhofer i wsp., 1998; Simeonov i wsp., 2003b; Singh i wsp., 2004).

PCA bazuje na macierzy danych zbudowanej z m zmiennych (kolumny macierzy), opisujących każdy z n obiektów (wiersze macierzy) (Geladi, 2003; Simeonov, 2003c). Ponieważ zmienne są od siebie w pewnym stopniu zależne, wielowymiarowe obserwacje nie rozkładają się równomiernie we wszystkich kierunkach układu współrzędnych w m -wymiarowej przestrzeni (R^m), lecz koncentrują się w pewnych podprzestrzeniach przestrzeni R^m , których wymiar jest mniejszy od m . Można wówczas wyznaczyć funkcje – nowe zmienne, zwane składowymi głównymi (ang. *Principal Component* – PC). Poszczególne składowe główne są ważoną kombinacją liniową oryginalnych cech w przestrzeni R^m

(Kowalkowski i wsp., 2006; Pantsar–Kallio i wsp., 1999; Shrestha i Kazama, 2007; Simeonov, 2003c; Singh i wsp., 2004; Stanisiz, 2007).

Wyodrębnionym składowym głównym nie jest przypisane konkretne znaczenie. Mają one charakter abstrakcyjny i dlatego, aby ustalić oraz poprawnie odczytać ich sens, należy odnieść się do uzyskanych wyników badań (Sakai i wsp., 2000).

Przydatność analizy głównych składowych wynika z tego, że umożliwia ona prezentację graficzną rozrzutu przypadków opisanych wieloma zmiennymi na płaszczyźnie tworzonej przez składowe główne (PC). Analiza głównych składowych (PCA) pozwala ustalić wkład jaki mają poszczególne zmienne w strukturę wyników całego zbioru danych. Stosując analizę głównych składowych, można zatem wskazać, które zmienne w większym stopniu niż inne, decydują o rozkładzie wyników. Możliwe jest również prześledzenie zależności pomiędzy analizowanymi parametrami (Christie, 1995; Geladi i wsp., 2003; Simeonov i wsp., 2002).

Poszczególne składowe główne opisują maksymalną ilość informacji zawartą w oryginalnych danych. Są one uporządkowane według wartości własnych (ang. *eigenvalues*) oraz udziału procentowego składowej w ogólnej zmienności danych. Pierwsza składowa główna opisuje największy procent zmienności oraz ma największą wartość własną, kolejne zawierają coraz mniej zmienności i mają niższe wartości własne. Aby kolejno wyznaczone składowe opisywały możliwie jak największą zmienność, konieczne jest, aby były one wzajemnie ortogonalne oraz wzajemnie ze sobą nie skorelowane (Astel i wsp., 2007; Kamimura i wsp., 2000; Koronacki i Ćwik, 2005; Simeonov i wsp., 2000b; Simeonov, 2003c; Singh i wsp., 2004; Singh i wsp., 2005a).

Ilość utworzonych składowych głównych równa jest liczbie rozpatrywanych zmiennych. Ponieważ zakłada się, że każda składowa powinna zawierać w sobie przynajmniej tyle zmienności, ile jest zawarte w jednej oryginalnej zmiennej, dlatego przyjęto kryteria, pozwalające zredukować liczbę rozpatrywanych składowych do kilku pierwszych, a zatem opisujących największą zmienność wyników (Ouyang, 2005; Simeonov, 2003c).

Często stosowaną (Aguilera i wsp., 2006; Bengraïne i Marhaba, 2003) regułą decydującą o ilości rozpatrywanych składowych jest Kryterium Kaisera. Zaleca on rozpatrywanie jedynie tych składowych, które mają wartości własne większe od 1, gdyż każda z nich zawiera wówczas więcej informacji niż jedna zmienna (Stanisiz, 2007).

Ouyang i wsp. (2006) natomiast opowiadają się za graficzną metodą ustalenia ilości rozpatrywanych składowych głównych, podawaną przez Catella (1966), zastosowaną również przez Mendiguchía i wsp. (2004) oraz Singh'a i wsp. (2005a). Wymaga ona wykreśle-

nia wykresu osypiska (prezentacja graficzna wartości własnych dla poszczególnych składowych głównych) i prześledzenia, przy której składowej nastąpił łagodny spadek wartości własnych. Catell (1966), zapożyczając termin z geologii podaje, że składowe na prawo od tego miejsca są jedynie nieistotnym „osypiskiem czynnikowym” i mogą z powodzeniem zostać pominięte w dalszej analizie (Stanisz, 2007).

Ouyang i wsp. (2006) zwracają jednak uwagę, że rozpatrując ilość składowych niezbędnych do przeprowadzenia wiarygodnej interpretacji danych, należałoby również zbadać czy wybrane do analizy czynniki są w sposób istotny statystycznie skorelowane z badanymi zmiennymi. Niskie współczynniki korelacji pomiędzy składową główną (PC) i zmienną pozwalają wykluczyć daną składową z analizy. Autorzy zwracają również uwagę na to, że należałoby odrzucać te składowe, które opisują mały procent zmienności. Podobne kryterium przyjęli Perona i wsp. (1999). Uznali oni, że należałoby rozpatrywać jedynie te czynniki, które opisują co najmniej 11% ogólnej zmienności danych.

Analiza głównych składowych nie uwzględnia zatem całej zmienności zawartej w danych pomiarowych, jak ma to miejsce w przypadku analizy skupień, a pozwala jedynie wyodrębnić kilka czynników, opisujących najwyżej 75% zmienności występującej w macierzy danych (Loska i Wiechuła, 2003; Vega i wsp., 1998). Mimo, że analizę skupień uwzględniającą 100% zmienności danych można uznać za bardziej miarodajny sposób opisu zmienności, analiza głównych składowych (PCA) umożliwia taką wizualizację i graficzną prezentację struktury wielowymiarowych obserwacji, która jest bardziej dostępna ludzkiej percepcji i wyobraźni. Znacznie upraszcza interpretację danych oraz służy lepszemu zrozumieniu badanych zależności (Geladi, 2003; Koronacki i Ćwik, 2005; Simeonov i wsp., 2000b; Simeonov i wsp., 2002; Wold i Sjöström, 1998).

2.1 Zastosowanie analizy głównych składowych w interpretacji wyników badań wód powierzchniowych

W interpretacji złożonych i wielowymiarowych zbiorów danych uzyskanych w trakcie badań monitoringowych, oprócz analizy skupień przydatna okazuje się być również analiza głównych składowych (Sakai i wsp., 2000; Simeonova i Simeonov, 2007).

Aby przeprowadzić rzetelną interpretację danych przy wykorzystaniu analizy głównych składowych, należałoby prześledzić zależności występujące pomiędzy badanymi zmiennymi oraz wydzielonymi składowymi głównymi. Umożliwia to projekcja zmiennych

(ang. *loadings*) na płaszczyznę tworzoną przez poszczególne składowe główne. Obliczeń dokonuje się w tym wypadku na podstawie wartości współczynnika korelacji poszczególnych zmiennych ze składowymi głównymi (Aguilera i wsp., 2006; Castañé i wsp., 2006; Marengo i wsp., 1995; Mendiguchía i wsp., 2004; Paranhos i wsp., 1998; Reisenhofer i wsp., 1998; Simeonova i Simeonov, 2007; Singh i wsp., 2005a).

Niekiedy stosowany jest w tym celu wykres przedstawiający wartości ładunków zmiennych uwzględnianych w analizie dla każdej składowej głównej oddzielnie (Felipe-Sotelo i wsp. 2007, Ouyang i wsp. 2006, Perona i wsp. 1999) (Rys. 6).

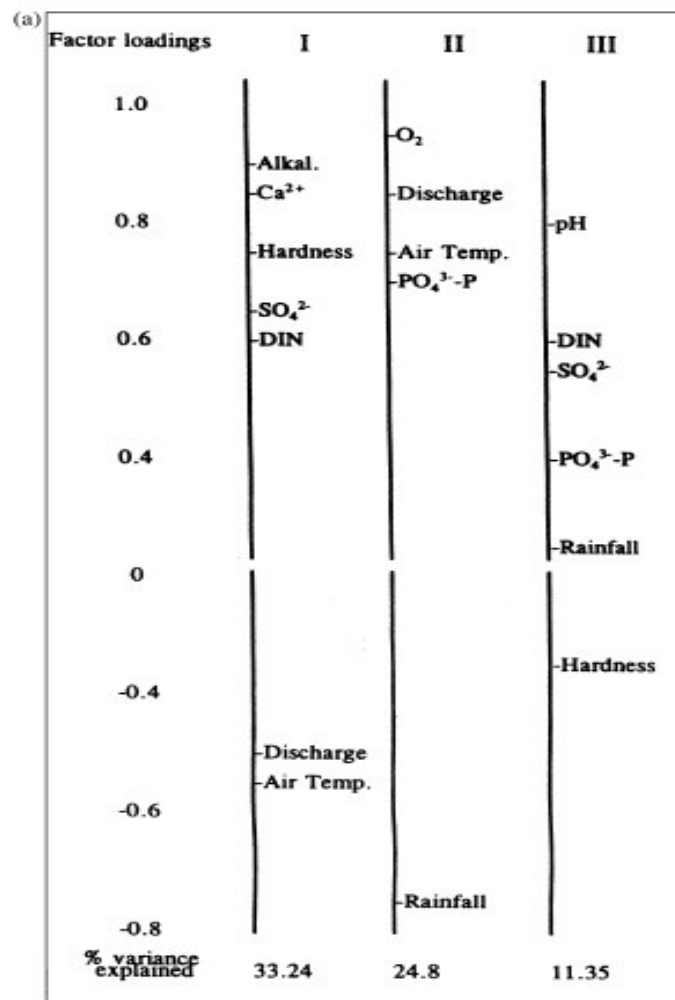
Przyjmuje się jednak, że taki sposób prezentacji wyników jest mało czytelny i wnosi zdecydowanie mniej informacji o strukturze danych (Zitko, 2006). Dlatego częściej stosowany jest wykres rozrzutu uwzględnianych zmiennych na dwuwymiarowej płaszczyźnie tworzonej przez PC1 i PC2 (Perona i wsp., 1999; Singh i wsp., 2005a) (Rys. 7).

Wykres taki umożliwia wskazanie zmiennych najbardziej skorelowanych ze składowymi głównymi, czyli tych, które w największym stopniu decydują o wewnętrznej strukturze całej bazy danych, a zatem mają największy wkład w ogólną zmienność wyników (Brogueira i Cabeçadas, 2006; Marengo i wsp., 1995).

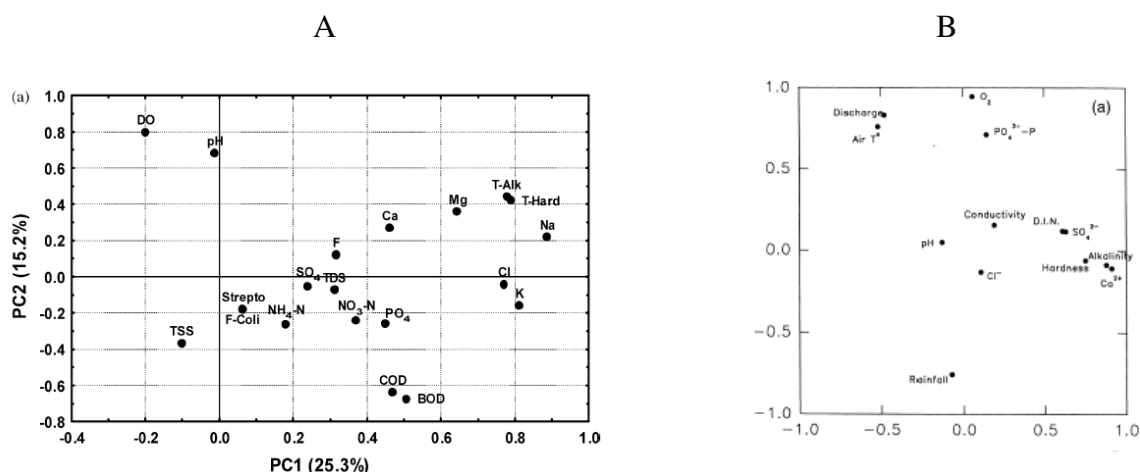
Wykres rozrzutu zmiennych na płaszczyźnie tworzonej przez składowe PC1 i PC2, pozwala również ustalić wzajemne relacje i zależności pomiędzy analizowanymi parametrami (Aguilera i wsp., 2006). Analiza tego typu wykresu pozwoliła odnotować, że w wielu przypadkach odczyn wody (pH) (Aguilera i wsp., 2006; Castañé i wsp., 2006; Eyre i Pepperell, 1999; Mendiguchía i wsp., 2004; Reisenhofer i wsp., 1998; Simeonova i Simeonov, 2007; Singh i wsp., 2005a) oraz zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie (Castañé i wsp., 2006; Paranhos i wsp., 1998; Singh i wsp., 2005a) charakteryzują się zdecydowanie odmienną strukturą zmienności, niż wszystkie inne parametry. Natomiast podobny rozkład zmienności zaobserwowano w przypadku następujących zmiennych:

- przewodnictwa elektrycznego oraz zawartości jonów chlorkowych i siarczanowych w wodzie (Marengo i wsp., 1995; Reisenhofer i wsp., 1998; Simeonova i Simeonov, 2007). Analiza wód rzeki Reconquista w Argentynie wykazała, że korelacja pomiędzy stężeniem jonów chlorkowych i przewodnictwem elektrolitycznym była wysoka (0,96) czyli były one położone tak blisko siebie na wykresie rozrzutu PC1/PC2, że w dalszej analizie autorzy pominęli stężenia chlorków, uwzględniając jedynie wielkość przewodnictwa elektrycznego (Castañé i wsp., 2006);
- chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu (Castañé i wsp., 2006; Singh i wsp., 2005a);

- zawartości jonów chlorkowych, sodowych, potasowych (Simeonova i Simeonov, 2007; Singh i wsp., 2005a);
- stężenia jonów azotanowych(V), azotanowych(III) i amonowych (Mendiguchía i wsp., 2004; Paranhos i wsp., 1998).



Rys. 6 Ładunki czynnikowe zmiennych w obrębie trzech pierwszych składowych głównych (oznaczonych odpowiednio I, II oraz III), badania wód rzeki Alberche (Hiszpania) w roku 1991 (Perona i wsp., 1999).



Rys. 7 Wykresy rozrzutu zmiennych w płaszczyźnie tworzonej przez dwie pierwsze składowe główne, A - badania wody rzeki Gomti (Singh i wsp., 2005a), B - badania wody rzeki Alberche (Perona i wsp., 1999)

Na podstawie wykresu ładunków czynnikowych, Bengraïne i Marhaba (2003), Weilguni i Humpesch (1999) oraz Singh i wsp. (2005a) uznali, że zmienne słabo skorelowane ze składowymi (PC) mogą zostać pominięte w dalszej analizie, gdyż ich usunięcie nie tylko nie wpływa znacząco na uzyskane wyniki, ale ponadto sprawia, że w analizie uwzględniony jest większy procent zmienności. Opisanie utajonej, wewnętrznej struktury danych, jest wówczas możliwe przy pomocy mniejszej liczby głównych składowych. Sposoby usuwania zmiennych z dużego zbioru danych opisali King i Jackson (1999).

Warto również zwrócić uwagę na fakt, iż Bengraïne i Marhaba (2003), podobnie jak kilku innych autorów (Debels i wsp., 2005; Montes–Botella i Tenorio, 2003; Panda i wsp., 2006; Reghunath i wsp., 2002; Shrestha i Kazama, 2007; Simeonov i wsp., 2000b; Simeonov i wsp., 2001; Simeonov i wsp., 2002; Simeonov i wsp., 2003b; Singh i wsp., 2004; Vega i wsp., 1998), interpretując wyniki badań przy pomocy analizy głównych składowych, brali pod uwagę więcej niż trzy pierwsze składowe główne, a Reghunath i wsp. (2002) w badaniach wód gruntowych w Indiach uwzględniają ich nawet dwanaście. Tak duża liczba składowych jest zwykle podawana w formie tabeli (Tabela 1), której kolumny tworzą poszczególne składowe, natomiast zmienne podawane są w kolejnych wierszach.

Taką prezentację struktury wyników badań stosowano najczęściej w przypadku dysponowania znaczną liczbą zmiennych, od 11 (Debels i wsp., 2005; Shrestha i Kazama, 2007) do nawet 27 (Simeonov i wsp., 2002). Zwykle w tabeli umieszcza się również procent opisywanej zmienności oraz wartości własne poszczególnych składowych.

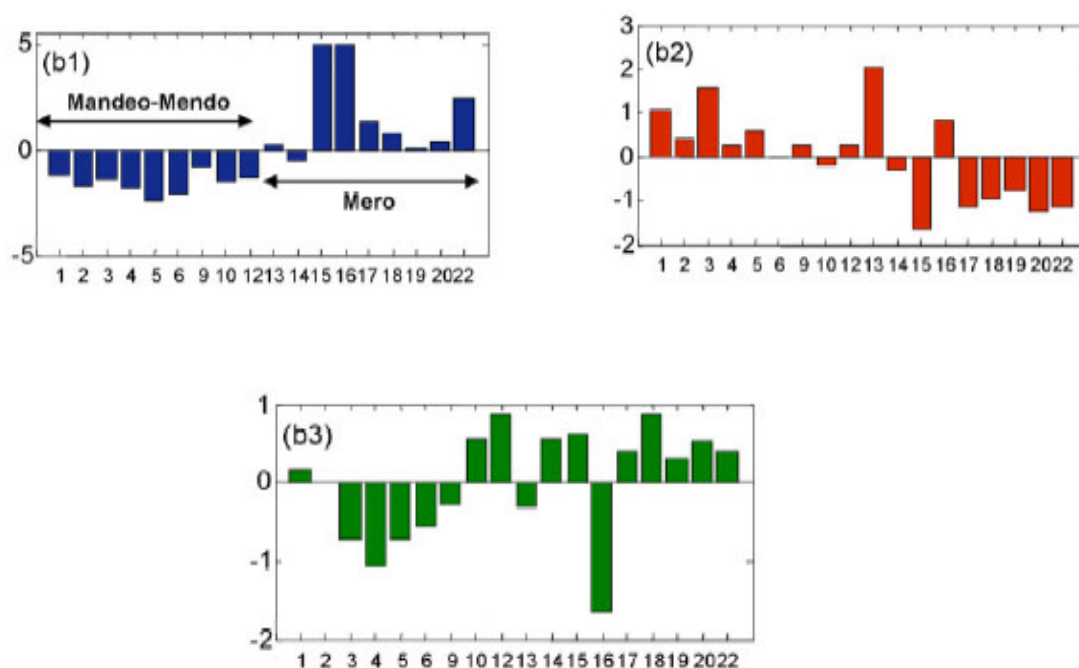
Tabela 1
Współczynniki korelacji (ładunki czynnikowe) zmiennych, uwzględnianych w analizie z pierwszymi sześcioma składowymi głównymi, badania rzeki Saale (Simeonov i wsp. 2002)

Factor	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6
EH	0.01	0.61	-0.26	0.44	0.43	0.02
pH	0.21	-0.40	-0.50	-0.42	0.15	-0.37
COND	0.96	0.12	0.16	0.03	-0.01	-0.06
DO	-0.60	-0.31	0.02	-0.35	-0.11	-0.48
DOC	-0.11	0.57	0.58	-0.04	0.18	0.19
AOX	0.16	0.48	0.77	0.09	-0.08	-0.05
SUSP	0.21	-0.14	-0.07	-0.62	-0.04	-0.05
As	-0.01	0.08	0.12	0.04	-0.10	-0.82
Se	-0.02	0.83	0.12	-0.07	-0.11	0.01
Pb	0.01	0.17	-0.04	0.02	0.85	0.12
Cd	-0.01	0.21	0.05	-0.71	0.05	-0.01
Hg	0.07	0.61	0.16	-0.20	0.11	-0.20
Fe	-0.04	0.70	0.29	0.44	0.26	0.19
Mn	0.42	0.02	0.70	0.02	0.06	0.04
Cu	-0.33	-0.19	0.70	-0.06	0.23	-0.07
Cr	-0.58	0.33	-0.06	0.21	0.22	0.31
PO ₄ ²⁻	-0.07	-0.05	-0.70	0.31	0.09	0.26
Cl ⁻	0.86	0.18	0.17	0.26	0.13	0.02
NO ₂ ⁻	0.21	0.74	0.14	0.21	0.32	0.06
NO ₃ ⁻	-0.29	-0.28	0.24	-0.60	-0.38	0.17
SO ₄ ²⁻	0.91	-0.05	-0.15	-0.16	-0.07	0.09
Mg	0.86	-0.19	-0.06	-0.39	-0.09	-0.01
Ca	0.88	-0.13	-0.17	-0.15	-0.13	0.13
Na	0.84	0.26	0.33	0.16	0.06	-0.16
K	0.89	0.07	0.02	0.01	0.18	-0.07
Zn	-0.07	0.38	0.40	0.16	0.40	0.35
Ni	0.10	0.29	0.71	0.08	-0.21	-0.03
Explained variance	24.9%	14.8%	13.9%	9.2%	6.5%	5.8%

Taki sposób przedstawienia wyników analizy głównych składowych pozwala nadać odpowiednie nazwy utajonym składowym – czynnikom, determinującym strukturę obserwacji, w zależności od tego, z którymi zmiennymi składowe te są najbardziej skorelowane (Lovchinov i Tsakovski, 2006). Przykładami takich czynników mogą być:

- czynnik zasoleniowy – wysoka korelacja składowej głównej (PC) z przewodnictwem, zawartością jonów chlorkowych, siarczanowych, magnezowych, wapniowych, sodowych i potasowych – kolumna PC1 w Tabeli 1; (Simeonov i wsp., 2001; Simeonov i wsp., 2002);
- czynnik redoks – zależny od potencjału redoks, zawartości selenu, żelaza oraz jonów azotanowych(III) – kolumna PC2 w Tabeli 1 (Simeonov i wsp., 2002);
- czynnik antropogeniczny – wysoka korelacja składowej głównej z jonami glinu, cynku, manganu (Simeonov i wsp., 2000b);
- czynnik kwasowości – zależący od pH, zawartości żelaza i fosforanów (Simeonov i wsp., 2001);
- czynnik organiczny – związany z wielkością ChZT, BZT₅ oraz zawartością całkowitego azotu, fosforu i fosforanów (Simeonov i wsp., 2003b).

Podobnie, jak w przypadku ładunków czynnikowych zmiennych, wyniki analizy PCA uzyskane dla poszczególnych przypadków czyli analizowanych próbek wody (ang.: *scores*), mogą być przedstawiane w postaci dwuwymiarowego wykresu rozrzutu, w którym na osi x odkładane są poszczególne miejsca poboru próbek natomiast oś y tworzy główna składowa (Rys. 8) (Felipe–Sotelo i wsp., 2007; Kannel i wsp., 2007; Kowalkowski i wsp., 2006). Taki wykres pozwala jedynie na prześledzenie rozrzutu punktów pomiarowych w obrębie jednej składowej.



Rys. 8 Współrzędne czynnikowe 22 stanowisk poboru próbek wody dla składowych głównych: PC1 (b1), PC2 (b2) oraz PC3 (b3) (Felipe–Sotelo i wsp., 2007)

Z tego względu w większości prac wyniki przedstawiane są raczej w formie wykresu rozrzutu wszystkich przypadków na dwuwymiarowej płaszczyźnie (x, y), tworzonej odpowiednio przez pierwszą (PC1) i drugą (PC2), a niekiedy również pierwszą (PC1) i trzecią (PC3) składową główną (Rys. 9B, 10, 11, 12) (Bengraïne i Marhaba, 2003; Da Silva i Sacomani, 2001; Debels i wsp., 2005; Felipe–Sotelo i wsp., 2007; Marengo i wsp., 1995; Mendiguchía i wsp., 2004; Paranhos i wsp., 1998; Reisenhofer i wsp., 1998; Sakai i wsp., 2000; Simeonov i wsp., 2001).

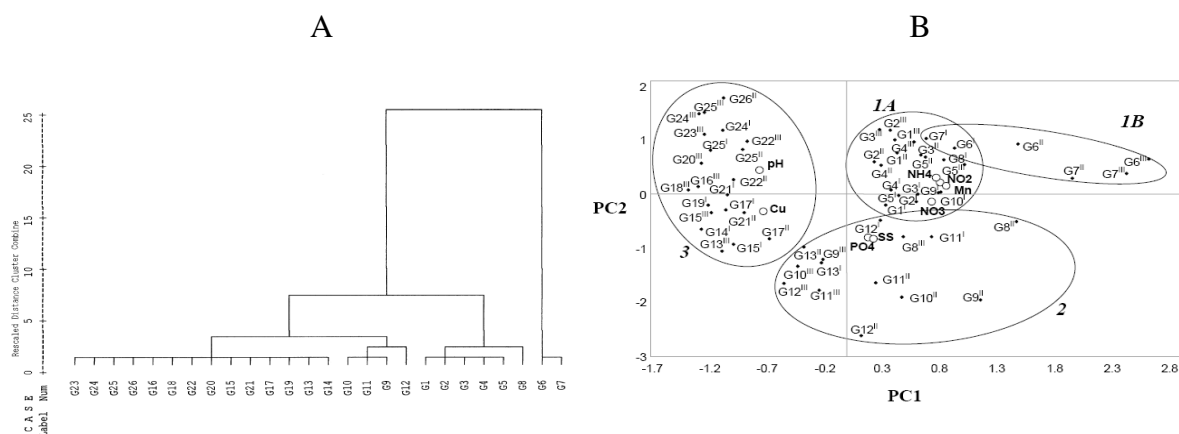
Zastosowanie tego sposobu prezentacji danych pomiarowych pozwala na precyzyjne wydzielenie grup punktów poboru próbek o podobnych właściwościach. Obserwacje o zbliżonym charakterze, skupiają się w określonym miejscu płaszczyzny tworzonej przez

dwie główne składowe, a odwołanie się do danych pomiarowych pozwala określić właściwości poszczególnych grup obserwacji oraz ustalić czynniki decydujące o rozkładzie wyników (Kannel i wsp., 2007; Vega i wsp., 1998).

Ponieważ wyniki uzyskane w toku analizy skupień i analizy głównych składowych częściowo się pokrywają i wzajemnie uzupełniają, w celu dokonania ich pełnej interpretacji często stosowane są obie analizy jednocześnie (Aguilera i wsp., 2006; Berzas Nevado i wsp., 2004; Brogueira i Cabeçadas, 2006; Kannel i wsp., 2007; Marengo i wsp., 1995; Mendiguchía i wsp., 2004; Reisenhofer i wsp., 1998; Shrestha i Kazama, 2007; Simeonov i wsp., 2002; Singh i wsp., 2005a; Vega i wsp., 1998).

W przypadku opisanych wcześniej badań (rozdział 1.1 „Części teoretycznej”), w obrębie rzeki Guadalquivir na południu Hiszpanii (Mendiguchía i wsp., 2004), analiza głównych składowych potwierdziła wyniki uzyskane w analizie skupień, dzieląc próbki na trzy grupy (Rys. 9). Punkty poboru próbek zlokalizowane w rejonie aglomeracji miejskich: Sewilli oraz Alcalá del Río, w których obserwowano wysokie stężenia związków azotu (jony amonowe, azotanowe(III), azotanowe(V)) oraz manganu tworzyły skupienie w prawej, górnej części układu współrzędnych (oznaczone jako 1A oraz 1B) (Rys. 9B). Próbki pochodzące z rejonu estuarium zgrupowały się w lewej, górnej części wykresu (oznaczone jako 3). Ich właściwości uwarunkowane były stężeniem związków miedzi oraz procesami dynamicznego mieszania się wód rzecznych z morskimi. Odrębne skupienie na wykresie rozrzutu przypadków w obrębie dwóch pierwszych składowych tworzyły punkty znajdujące się na odcinku między miastem Sewillą, a estuarium rzeki (oznaczone jako 2). Jest to rejon typowo rolniczy, w którym skład chemiczny wody determinowany był przez zawartość związków fosforu oraz materii zawieszanej w wodzie.

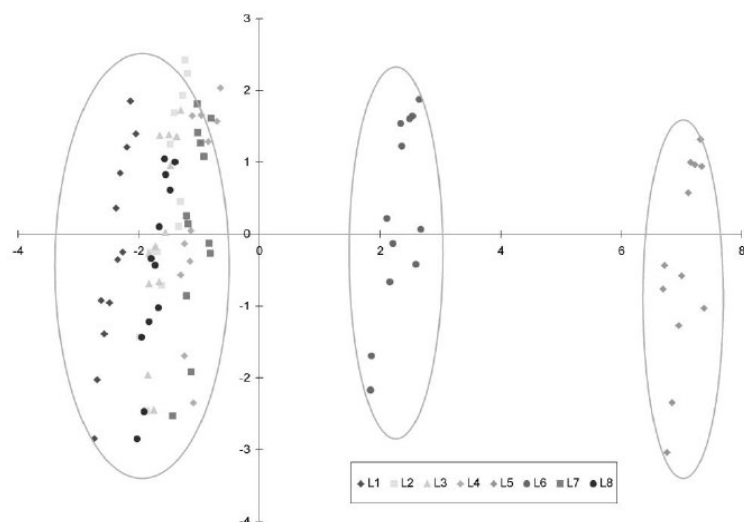
Przedstawienie wyników badań rzek z rejonu północno-wschodnich Włoch (Reisenhofer i wsp., 1998) w formie rozrzutu przypadków na płaszczyźnie dwóch pierwszych składowych głównych również potwierdziło wyniki uzyskane przy wykorzystaniu analizy skupień (Rys. 1, rozdział 1.1 „Części teoretycznej”). Rzeki Vipaco oraz Isonzo, położone na północy Włoch, w pobliżu miasta Gorizia, utworzyły dwie grupy punktów w dolnej lewej (Isonzo) oraz dolnej prawej (Vipacco) części wykresu. Charakteryzowały się one najniższym spośród wszystkich punktów pomiarowych stężeniem składników rozpuszczonych, wysokim pH oraz niską temperaturą. Stanowiska o odmiennych właściwościach znajdują się w górnej części wykresu (dodatnie wartości PC2), pochodzą one z rejonów, na których intensywnie zachodziły procesy krasowe (rzeka Timavo) oraz z obszarów przejściowych.



Rys. 9 (A) Dendrogram przedstawiający sposób grupowania 26 punktów pomiarowych; (B) wykres rozrzutu 26 punktów pomiarowych oraz ośmiu zmiennych w płaszczyźnie PC1/PC2, badania prowadzono w obrębie rzeki Guadalquivir w latach 2001–2002 (Mendiguchía i wsp., 2004)

Z kolei Shrestha i Kazama (2007) oraz Simeonov i wsp. (2002) zastosowali analizę głównych składowych nie dla całej macierzy danych, a jedynie dla poszczególnych grup obserwacji, charakteryzujących się podobnym stopniem zanieczyszczenia wody. Takie grupy danych zostały uprzednio wytypowane przy użyciu analizy skupień. Analiza głównych składowych zastosowana do poszczególnych grup danych pozwala wykryć i oddzielnie opisać strukturę wyników uzyskanych w przypadku wód silnie, średnio bądź słabo zanieczyszczonych.

Czynnikiem grupującym próbki wody o zbliżonym składzie fizykochemicznym może być miejsce poboru. W przypadku rzeki Pardo w Brazylii (Da Silva i Sacomani, 2001), zastosowanie analizy głównych składowych i projekcja przypadków na osie tworzone przez dwie pierwsze główne składowe PC1/PC2, pozwoliły wydzielić trzy skupienia próbek (Rys. 10). Po prawej stronie wykresu odrębną grupę stanowiły obserwacje, uzyskane dla próbek pobranych na stacji położonej w obrębie zrzutu ścieków z oczyszczalni, wprowadzających znaczne ilości zanieczyszczeń, zarówno fizycznych jak i chemicznych do rzeki. Z kolei wyniki oznaczania najczystszych próbek wody z górnego i dolnego biegu rzeki, skupiły się po przeciwległej, lewej stronie wykresu i przy ujemnych wartościach pierwszej głównej składowej. Wody o charakterze przejściowym stanowiły natomiast grupę punktów położoną w centralnej części rysunku.



Rys. 10 Projekcja przypadków na płaszczyznę utworzoną przez składowe PC1/PC2, badania prowadzono w latach 1995–96 na ośmiu stanowiskach w obrębie rzeki Pardo (Da Silva i Sacomani, 2001)

Dokładnie taki sam sposób rozmieszczenia wyników badań (od najbardziej zanieczyszczonych próbek zlokalizowanych po prawej stronie diagramu do najmniej zanieczyszczonych znajdujących się po lewej) zaobserwowali również Castañé i wsp. (2006) w przypadku rzeki Reconquista, jednego z najbardziej zanieczyszczonych cieków w Argentynie.

Wpływ miejsca poboru próbek na rozmieszczenie wyników w przestrzeni PC1/PC2 zauważyli również Sakai i wsp. (2000), badając rzeki Onga i Murasaki w Japonii. W przypadku obu rzek, dane pochodzące z najczystszych punktów położonych w górnym biegu cieków, tworzyły natomiast wyraźne skupienie po prawej stronie wykresu.

Ayoko i wsp. (2007) stosując PCA wykazali, że próbki wody pobrane w różnych miejscach świata, na wykresie rozrzutu przypadków tworzą odrębne skupienia punktów. Wspólną grupę w górnej lewej ćwiartce wykresu utworzyły próbki wody pobrane z Egiptu i Tajlandii, w dolnej lewej części skupiły się próbki wody z Indii i Pakistanu, natomiast w prawej części wykresu znajdują się próbki wód pobranaw Nigerii oraz Papui Nowej Gwinei.

Analizowane przez Vega i wsp. (1998) próbki wody z rzeki Pisuerga w Hiszpanii nie tworzyły odrębnych skupień w zależności od miejsca ich poboru, jednakże te najbardziej zanieczyszczone, o dużej zawartości związków mineralnych i organicznych mieściły się w górnej, prawej części przestrzeni PC1/PC2. Próbki najczystszych wód znajdowały się natomiast po przeciwległej stronie wykresu, w dolnej, lewej jego części. Najczystsze wody charakteryzował duży przepływ oraz wysoka zawartość tlenu rozpusz-

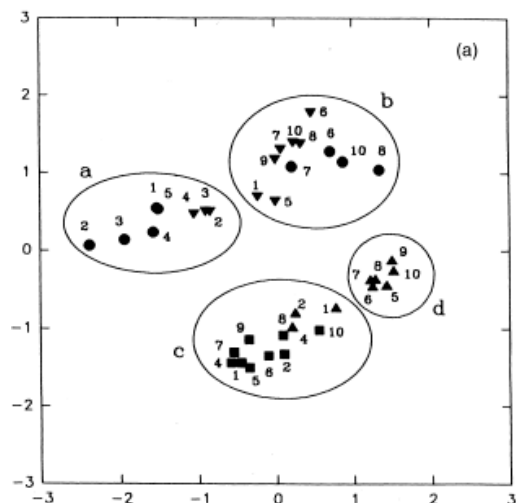
czonego. Punkty umieszczone w górnej lewej i dolnej prawej części diagramu zawierały zaś znaczne ilości odpowiednio: zanieczyszczeń organicznych oraz substancji mineralnych.

Z kolei Astel i wsp. (2007) stosując PCA nie wykryli odrębnych skupień próbek na wykresie rozrzutu. Stwierdzili, że przy dużej bazie danych (powyżej 15000 wyników), analiza głównych składowych może nie być zdolna do wykrycia wewnętrznych zależności istniejących w analizowanej macierzy danych.

Sposób rozmieszczenia poszczególnych obserwacji w przestrzeni dwóch pierwszych składowych głównych może również dostarczyć informacji o tym, czy pora roku, w której pobierano próbki może wpływać na skład fizykochemiczny wody.

W badaniach w obrębie rzeki Gomti, Singh i wsp. (2005a) zauważyli, że rozrzut wyników badań w płaszczyźnie dwóch pierwszych głównych składowych pozwolił na wyraźne wydzielenie dwóch grup obserwacji. Pierwszą stanowiły próbki pobrane w okresie występowania obfitych opadów deszczów monsunowych; znajdowały się one w dolnej, lewej części układu współrzędnych. Drugą grupę stanowiły natomiast próbki wody pobrane w okresie bezdeszczowym, zarówno w lecie jak i zimą. Tworzyły one grupę punktów zlokalizowanych po przeciwnej stronie diagramu, głównie w jego górnej prawej i lewej ćwiartce.

Projekcja wyników badań wód rzeki Alberche (okolice Madrytu, Hiszpania), prowadzonych w latach 1991-1992 wykazała natomiast, że o składzie wody w rzece decyduje intensywność jej przepływu (Rys. 11). Próbki pobrane w okresie dużych przepływów wody w rzece (wiosna, lato), tworzyły skupienie punktów o najwyższych wartościach drugiej składowej głównej w górnej części wykresu (oznaczone literami a i b). Natomiast próbki pobrane w sezonach o najniższym przepływie wody (jesień, zima), znajdowały się po przeciwnej stronie wykresu, przy najniższych wartościach drugiej składowej (Perona i wsp., 1999). Podobne obserwacje poczynili Simeonova i Simeonov (2007), badając zbiorniki wodne będące źródłem wody pitnej dla mieszkańców Aten (Grecja). Jednak w tym wypadku duży poziom wody obserwowany był jesienią i zimą, najniższy zaś wiosną i latem. Wpływ pory roku poboru próbek na skład chemiczny wody wskazali również Montes-Botella i Tenorio (2003), badając wody rzeki Odiel w Hiszpanii.



Rys. 11 Wykres rozrzutu przypadków w przestrzeni PC1 vs PC2 w obrębie rzeki Alberche, próbki wody pobrane wiosną ●, latem ▼, jesienią ■, zimą ▲ (Perona i wsp., 1999)

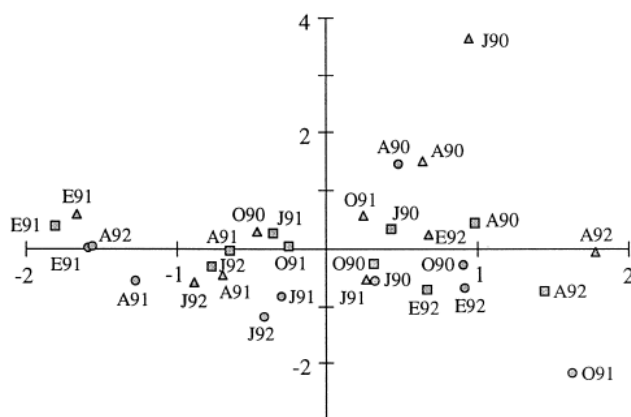
Odmienny skład wody w okresie jesienno-zimowym oraz wiosennym zaobserwowali również Bengraïne i Marhaba (2003). Próbki pobrane w okresie jesienno-zimowym utworzyły skupienie w lewej części wykresu PC1/PC2. Przyjęto, że za odmienny skład wody w tych porach roku odpowiedzialne były ekstremalne warunki pogodowe: nadmierny napływ wody, susze oraz zaleganie pokrywy śnieżnej. Topnienie śniegu wiosną i konsekwencje tego zjawiska: duży odpływ zanieczyszczeń pochodzenia lądowego, obecność jonów chlorkowych oraz związków organicznych w wodzie, spowodowały skupienie próbek pobranych wiosną po lewej stronie wykresu. Wyraźny podział danych na wyniki uzyskane zimą i latem, zaobserwowali również Castañé i wsp. (2006), badając wody rzeki Reconquista (Buenos Aires, Argentyna).

Nie w każdym przypadku analiza głównych składowych umożliwia grupowanie się obserwacji w zależności od pory roku, w której wykonano badania. W czteroletnich badaniach Simeonova i wsp. (2001), prowadzonych na rzece Dunaj, wykres rozrzutu przypadków wykazał, że jakość wody w rzece nie zależała od pory roku, w jakiej prowadzone były badania.

Niekiedy wykres przedstawiający rozmieszczenie przypadków pozwala również wskazać pojedyncze próbki, znacząco odbiegające od pozostałych wyników w macierzy danych (Sakai i wsp., 2000; Vega i wsp., 1998). Przyjmuje się (Simeonov i wsp., 2002), że należy wówczas przede wszystkim upewnić się, czy nie jest to następstwem błędu popełnionego w toku analizy. Każda nie zweryfikowana w porę błędna obserwacja może doprowadzić do błędnych wniosków w analizie statystycznej.

W przypadku rzeki Onga w Japonii (Sakai i wsp., 2000) przyjęto, że wyjątkowe właściwości „próbki odbiegającej” związane były z jej lokalizacją w obrębie kilku dopływów rzeki, znacznie zmieniających właściwości fizykochemiczne wody.

W badaniach rzeki Pisuerga (Hiszpania) (Vega i wsp., 1998) uznano, iż za wyjątkowe właściwości jednej próbki (J90), pochodzącej z rejonu Simancas (czerwiec 1990 roku), odpowiedzialna była wyjątkowo duża zawartość zanieczyszczeń organicznych oraz składników mineralnych (Rys. 12).



Rys. 12 Wykres rozrzutu przypadków w płaszczyźnie PC1/PC2, rzeka Pisuerga (Vega i wsp., 1998)

3. Standaryzacja danych

Aby uzyskać poprawne wyniki stosując analizę skupień lub analizę głównych składowych, należy właściwie przygotować macierz obserwacji już na etapie gromadzenia danych. Macierz w żadnym wypadku nie może zawierać pustych miejsc. Ponadto, niezbędne jest poddanie wyników autoskalowaniu, czyli standaryzacji zgodnie ze wzorem:

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{s_i} \quad [5]$$

gdzie:

Z_{ij} – wartość zmiennej i dla przypadku j po standaryzacji;

x_{ij} – początkowa wartość zmiennej i ;

\bar{x}_i – średnia wartość zmiennej i ;

s_i – odchylenie standardowe zmiennej i .

Zastosowanie tego typu transformacji danych pomiarowych gwarantuje, że zmienne wyrażane w różnych jednostkach, mogą być ze sobą porównywane. W przeciwnym przypadku, np.: wyrażone w mmol/l stężenie zawierałoby trzy rzędy wielkości więcej

zmienności, niż stężenie wyrażone w mol/l. Standaryzacja stanowi zatem warunek konieczny, aby zasób zmienności zawartej w zbiorze wyników był proporcjonalny do ich rzeczywistego znaczenia dla całkowitej zmienności danych (Astel i wsp., 2006; Berzas Nevado i wsp., 2004; Geladi, 2003; Kannel i wsp., 2007; Koronacki i Ćwik, 2005; Marengo i wsp., 1995; Simeonov, 2003c; Singh i wsp., 2004).

III. CEL PRACY

Celem pracy jest ocena jakości wody ośmiu wybranych cieków zlokalizowanych na obszarze Gminy Gdańsk przy wykorzystaniu chemometrycznych technik eksploracji danych: analizy skupień oraz analizy głównych składowych.

Praca ma wykazać czy wybrane metody chemometryczne stanowią narzędzia przydatne w interpretacji wielowymiarowych wyników wieloletnich badań monitoringowych.

Analiza skupień umożliwia grupowanie danych w struktury obserwacji o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych wody oraz pozwala ustalić wzajemne relacje pomiędzy badanymi zmiennymi.

Analiza głównych składowych natomiast ułatwia wykrycie i opisanie wewnętrznej struktury danych, pomaga zredukować ich wielowymiarowość bez nadmiernej utraty informacji i opisać zmienność wyników przy pomocy nie skorelowanych ze sobą czynników (składowych).

Przy wykorzystaniu metod chemometrycznych planowane jest:

- ustalenie poziomu zanieczyszczenia badanych cieków;
- określenie zmienności sezonowej i przestrzennej tego zanieczyszczenia;
- wskazanie wzajemnych zależności pomiędzy analizowanymi parametrami;
- ustalenie potencjalnych czynników determinujących jakość wody.

IV . CZĘŚĆ
DOŚWIADCZALNA

1. Materiał do badań

1.1 Opis rejonu badań

Materiał do badań stanowiły próbki wody powierzchniowej pobrane z ośmiu wybranych cieków wodnych zlokalizowanych na obszarze Gminy Gdańsk. Punkty pomiarowe oznaczono umownie kolejnymi cyframi od 1 do 8. Stanowiska badawcze wybrano w taki sposób, że jedno znajdowało się w górnym odcinku biegu cieku (nazwa stanowiska z literą „a”), natomiast drugie w jego odcinku dolnym, ujściowym (cyfra bez dodatkowego oznaczenia). Wyjątek stanowił ciek Rozwójka (4), z którego próbki pobierano wyłącznie w jednym miejscu. Zestawienie analizowanych cieków, przyjęte w pracy nazwy punktów pomiarowych, współrzędne geograficzne stanowisk badawczych oraz ich krótką charakterystykę zamieszczono w Tabeli 2. Mapę z oznaczoną lokalizacją punktów pomiarowych przedstawia Rys. 13.

Tabela 2

Charakterystyka badanych cieków na obszarze Gminy Gdańsk wraz z umownie przyjętymi oznaczeniami stanowisk pomiarowych oraz ich dokładną lokalizacją

Nazwa cieku wodnego	Umowne oznaczenie	Lokalizacja punktu pomiarowego	Współrzędne		Długość cieku [km]	Średnia głębokość (stan wody) [m]	Przekrój zwilżony [m ²]	Średni przepływ (zakres wartości) [m ³ /s]
			geograficzne punktu pomiarowego	Długość (E)				
	8a	skrzyżowanie ul. Niepołomickiej i ul. Kampinowskiej	18° 35,700'	54° 19,095'				
Strzyża	1	ul. Swojska, ujście do Martwej Wisły	18° 38,549'	54° 22,544'	13,3	0,4	2,0	0,23
	1a	ul. Kiełpińska	18° 34,160'	54° 21,969'				
Kanał Raduni	2	ul. Więcierze, ujście do Motławy	18° 39,540'	54° 21,359'	13,5	0,4	4,0	1,50 (od 0,16 do 6,00)
	2a	ul. Nowiny, most w Parku Oruńskim, przed dopływem Potoku Oruńskiego	18° 37,812'	54° 19,347'				
Martwa Wisła	3	most Siennicki, Gdańsk - Stogi	18° 40,763'	54° 21,340'	27,0 (11,5 wzdłuż Wyspy Sobieszewskiej)	5,0-7,0	brak danych	ok. 1000,00
	3a	most pontonowy prowadzący do Sobieszewa	18° 39,487'	54° 20,494'				
Rozwójka	4	most na ul. Sztutowskiej	18° 43,376'	54° 20,628'	brak danych	1,0	5,3	0,20 (często brak przepływu, do 0,50)
Motława	5	Targ Rybny	18° 39,554'	54° 21,218'	65,0	2,0	40,0-50,0	6,80 (od 1,40 do 36,40)
	5a	most przy ul. Olszyńskiej	18° 39,020'	54° 20,100'				
Potok Siedlicki	6	ul. Nowe Ogrody przed ujściem do Kanału Raduni	18° 38,246'	54° 21,105'	6,9	0,22	0,24	0,06
	6a	ul. Kartuska - staw	18° 35,595'	54° 20,731'				
Potok Jelitkowski	7	ujście do morza w Parku Jelitkowskim	18° 35,735'	54° 25,478'	9,7	0,30	0,80	0,25
	7a	przed Kuźnią Wodną	18° 32,251'	54° 24,285'				
Potok Oruński	8	ujście do Kanału Raduni	18° 37,749'	54° 19,370'	7,5	0,20	0,60	0,03



Rys. 13 Rozmieszczenie punktów pomiarowych zlokalizowanych na obszarze Gminy Gdańsk

1.2. Krótka charakterystyka badanych cieków

1.2.1 Strzyża

A



B



Fot. 1 Potok Strzyża (stanowisko 1), widok na „Stocznia Północna – Grupa Remontowa” S.A. (fot. A) oraz „Zespół Elektrociepłowni Wybrzeże” S.A. (fot. B)

Potok Strzyża ma swoje źródło w południowo–zachodniej części Gdańska, w dzielnicy Kokoszki, przy skrzyżowaniu ul. Budowlanych z ul. Nowatorów. W tej okolicy znajduje się wiele dużych zakładów przemysłowo–handlowych. Przez pierwsze 8 km od źródła Strzyża płynie w naturalnym korycie, ma charakter górskiego potoku, duże spadki i silny nurt. W górnym odcinku potok płynie przez „Wzgórza Migowskie”, zalesione wzniesienia morenowe oraz rezerwat przyrody „Lasy w Dolinie Strzyży”. Właśnie w tym rejonie przy ul. Kiełpińskiej znajduje się punkt pomiarowy 1a.

Poniżej punktu 1a potok zmienia kierunek i płynie dalej na wschód wzdłuż ul. Słowackiego, jednej z głównych dróg miasta o dużym natężeniu ruchu samochodowego. W miarę jak ciek wpływa na teren zurbanizowany oraz w obszar gęstej zabudowy jest on na znacznej długości skanalizowany. Jeden z tuneli biegnie pod kilkupasmową Al. Grunwaldzką oraz linią kolejową. Z tunelu, na wysokości ul. Nad Stawem, ciek wypływa tworząc zbiornik wodny. Następnie Strzyża omija od wschodu Park Kuźniczki i płynie wąskim korytem, równoległe do ul. Wajdeloty. Po wpłynięciu do tunelu pod ul. Waryńskiego, potok wypływa w „Parku Nad Strzyżą” między ul. Wypiańskiego i Al. Hallera. Następnie Strzyża przepływa przez dzielnicę przemysłową Młyniska – wzdłuż ul. Reja i ul. Swojskiej, a w sąsiedztwie „Stocznia Północnej – Grupa Remontowa” S.A. w Gdańsku oraz „Zespół Elektrociepłowni Wybrzeże” S.A.

W dalszym biegu Strzyża wpada lewobrzeżnie do Martwej Wisły, pod mostem łączącym Składy z wyspą Ostrów, przedtem jednak jej jakość poddawana jest ocenie na stanowisku 1 przy ulicy Swojskiej.

Dopływy Strzyży obejmują: lewostronny – Potok Matarnicki i prawostronne potoki: Jasień, Jaśkowy, Królewski i kilka mniejszych, nie posiadających nazw własnych. W linii potoku Strzyża znajduje się osiem zbiorników retencyjno–przepływowych o łącznej powierzchni 10,2 ha (od 0,3 do 2,7 ha). Kilkakrotnie w okresie badawczym zaobserwowano cofanie się wód Strzyży będące wynikiem napływu wód z Martwej Wisły.

1.2.2 Kanał Raduni



Fot. 2 Kanał Raduni (stanowisko 2a) (fot. A i B) oraz miejsce dopływu Potoku Oruńskiego (stanowisko 8) do Kanału Raduni (fot. C).

Kanał Raduni to sztuczny przekop rzeki Raduni wytyczony przez Krzyżaków w 1338 roku, a rozbudowany w roku 1356. Modernizacja kanału miała miejsce w latach dwudziestych XX wieku. Początek kanału znajduje się w miejscowości Pruszcz Gdański, następnie płynie on wzdłuż Traktu Św. Wojciecha, w kierunku Starego Miasta, przez dzielnicę Gdańska: Św. Wojciech, Lipce, Orunia, Stare Szkoty, Biskupia Górka.

Na wlocie Kanału Raduni znajdują się dwa jazy betonowe, które kierują rozdziałem przepływu wody pomiędzy rzeką Radunią, a Kanałem Raduni. Na początku Kanału znajduje się elektrownia wodna, z której woda przepływa do Kanału Raduni. Do Kanału uchodzą również wyloty kanalizacji deszczowej ze wschodniej części miasta oraz Potoki: Siedlicki, Oruński, Święty Wojciech oraz Maćkowy. Przed dopływem Potoku Oruńskiego wyznaczono jeden z dwóch punktów pomiarowych – 2a, w którym badano jakość wody kanału.

Kanał Raduni współcześnie wpływa do Motławy przy ul. Więcierze na Starym Mieście w Gdańsku, gdzie prowadzony jest monitoring jakości wody na stanowisku 2.

Kanał na przeważającej długości swojej trasy jest otwarty. Na całej długości ciek ten jest zabudowany infrastrukturą miejską w taki sposób, że w niektórych miejscach budynki wchodzą w konstrukcję obwałowania. Kanał ma przekrój prostokątny o szerokości 8 m i głębokości 3 m. Jego lewa strona opiera się o naturalne, wysokie zbocze, natomiast prawa strona przebiega w nasypie o szerokości od 3 do 5 m i wysokości od 4 do 5 m. Podobnie jak w przypadku ciek Strzyża, tu również notuje się cofanie wody rzeki Motławy i jej napływ do Kanału Raduni.



Fot. 3 Kanał Raduni (stanowisko 2), niedaleko ujścia do rzeki Motławy

1.2.3 Martwa Wisła

A



B



Fot. 4 Martwa Wisła, stanowisko 3a (fot. A) z widoczną hałdą fosfogipsów w Sobieszowie oraz stanowisko 3 z widokiem na most Siennicki w dzielnicy Stogi (fot. B)

Martwa Wisła to lewe, ujściowe ramię największej rzeki w Polsce, Wisły. Martwa Wisła znajduje się w dolnym biegu dawnej Wisły Leniwki. Rzeka płynie przez Żuławy Wiślane zaczynając się w miejscowości Przegalina, a uchodzi do Zatoki Gdańskiej w centrum Gdańska, w pobliżu dzielnicy Nowy Port oraz Półwyspu Westerplatte.

Martwa Wisła stanowi istotny kanał żeglugowy, a od śluzy w Płoni Małej – kanał portowy Gdańska; to również droga wodna z Gdańska do Elbląga, dla jednostek o nośności poniżej 1000 ton.

Dopływy Martwej Wisły to ciek: Motława i Opływ Motławy, Strzyża, Rozwójka oraz kanały: Piaskowy, Śledziowy, Wielki, Wysoki, Rudnicki, Żebraczy, Mieściński, Gołębi oraz Rów Młyński.

Do Martwej Wisły trafiają również ścieki przemysłowe oraz odpady z następujących zakładów:

- Rafineria Gdańska Grupy LOTOS S.A. – ścieki trafiają do Martwej Wisły przez Rozwójkę;
- Siarkopol Gdańsk S.A.;
- Przedsiębiorstwo "Comal" sp. z o.o.;
- Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „Fosfory” sp. z o.o.;
- Zarząd Morskiego Portu Gdańsk S.A.;
- Zespół Elektrociepłowni Wybrzeże S.A. – składowiska popiołów znajdują się w Przegalinie (39,5 ha) oraz w Letnicy (20,4 ha);
- Stocznia Gdańska S.A.;
- Gdańska Stocznia "Remontowa" im. Józefa Piłsudskiego S.A.

W górnym odcinku Martwa Wisła płynie przez obszary wiejskie i niezurbanizowane, w okolicy pól uprawnych oraz w granicach Obszaru Chronionego Krajobrazu Wyspy Sobieszewskiej (rezerwaty przyrody „Ptasi Raj” i „Mewia Łacha”). W rejonie tym przed mostem pontonowym prowadzącym na wyspę Sobieszewo, w okolicy miejscowości Wiślinka, znajduje się stanowisko 3a, w którym monitorowano jakość wody Martwej Wisły. O wyborze punktu pomiarowego zdecydowało bliskie sąsiedztwo składowiska odpadów fosfogipsów z Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych „Fosfory” sp. z o.o. Obecnie hałda fosfogipsów ma wysokość ok. 51 m, szerokość ok. 400 m, i zajmuje powierzchnię 34 ha. Stanowi ona stały i doskonale widoczny element krajobrazu.

Drugi punkt badania jakości wody Martwej Wisły (oznaczony cyfrą 3) ustalono w pobliżu mostu Siennickiego w dzielnicy Stogi przy Nabrzeżu Szyprów. Miejsce to znajduje się w centrum miasta, przed dopływem rzeki Motławy, Potoku Strzyży oraz przed dopływem potencjalnych zanieczyszczeń z Zespołu Elektrociepłowni Wybrzeże S.A., Stoczni Gdańskiej S.A. oraz Gdańskiej Stoczni "Remontowej".

Przez ponad 11 km Martwa Wisła przepływa wzdłuż Wyspy Sobieszewskiej utworzonej w 1895 roku, po wykonaniu tzw. Przekopu Wisły. Od Wisły Przekop Martwa

Wisła oddzielona jest słuzą w Przegalinie. Z Martwej Wisły (Leniwki) zimą 1840 r. na skutek przerwania pasa wydm nadmorskich utworzyła się Wisła Śmiała, którą część wody Martwej Wisły wpływa do Zatoki Gdańskiej.

1.2.4 Rozwójka



Fot. 5 Ciek Rozwójka (fot. A i B) oraz widok na Rafinerię Gdańską z brzegu Rozwójki (fot. C)

Ciek Rozwójka (oznaczony cyfrą 4) płynie w pobliżu Rafinerii Gdańskiej Grupy LOTOS S.A., wzdłuż drogi krajowej nr 7, charakteryzującej się znacznym natężeniem ruchu drogowego. W okolicy tej zlokalizowany jest park zbiorników surowcowych, półproduktów i wyrobów finalnych Rafinerii Gdańskiej.

W roku 2003 do wód Rozwójki skierowano oczyszczone ścieki technologiczne i bytowe z oczyszczalni ścieków należącej do Rafinerii Gdańskiej (do roku 2003 Rozwójka była tylko odbiornikiem wód drenażowych). Próbkę wody z kanału Rozwójka pobierano z mostka na ul. Sztutowskiej, w odległości ok. 2,5 km od miejsca zrzutu ścieków oczyszczonych.

Prędkość przepływu wody w Rozwójce w latach 2000–2007 mierzono z częstotliwością 1 raz w miesiącu, co daje 12 pomiarów w ciągu roku. Przepływ wody w cieku sterowany jest mechanicznie przy pomocy pompowni. W latach 2000 i 2001 zanotowano przepływ wody wyłącznie w dwóch miesiącach, w latach 2002 i 2003 ciek płynął tylko jeden raz. W 2004 roku woda w Rozwójce nie płynęła przez okres siedmiu miesięcy. Większe przepływy obserwowano w latach 2005 oraz 2006 kiedy to woda nie płynęła jedynie po dwa razy na dwanaście pomiarów wykonanych w roku

1.2.5 Motława

A



B



Fot. 6 Rzeka Motława, stanowisko 5a (fot. A i B)

A



B



Fot. 7 Rzeka Motława w centrum Gdańska (fot. A) oraz stanowisko pomiarowe 5 (fot. B)

Motława to rzeka będąca lewobrzeżnym dopływem Martwej Wisły. Źródło rzeki znajduje się w Jeziorze Szpegawskim Południowym, na północny wschód od Starogardu Gdańskiego. W górnym biegu rzeka płynie jako Szpegawa, następnie przepływa przez Jezioro Rokickie Duże w pobliżu Tczewa, odkąd staje się Motławą. Większa część biegu Motławy przypada na obszar równiny deltowej. Do punktu pomiarowego 5a, znajdującego się na moście przy ul. Olszyńskiej (dzielnica Gdańsk Olszynka), rzeka płynie w otoczeniu pól uprawnych, poprzecinanych licznymi kanałami nawadniającymi, a zatem w pewnej odległości od potencjalnych źródeł zanieczyszczeń. Przy mostku na ul. Przybrzeżnej do Motławy wpadają jej dwa główne dopływy: Radunia oraz kanał Czarna Łacha. Inne dopływy Motławy to: Kłodawa, Styna, Czerwona Struga i Bielawa.

Poniżej punktu badawczego 5a rzeka wpływa na teren zurbanizowany, a jej koryto jest skanalizowane. Od tego miejsca Motława dzieli się na: Starą Motławę, Nową Motławę oraz Opływ Motławy. Drugie stanowisko pomiarowe 5 na rzece Motławie ustalono naprzeciwko wyspy „Ołowianka”, ok. 400 m od miejsca, w którym Stara i Nowa Motława łączą się ze sobą, aby wpłynąć do Martwej Wisły w pobliżu miejsca zwanego Polskim Hakiem. Opływ Motławy z kolei wpada do Martwej Wisły, niedaleko Gęsiej Karczmy.

1.2.6 Potok Siedlicki (Siedlecki)

A



B



Fot. 8 Potok Siedlicki (Siedlecki) stanowisko 6a (fot. A) oraz stanowisko 6 (fot. B)

Potok Siedlicki, jeden z najdawniejszych cieków w aglomeracji miejskiej Gdańska, płynie dnem doliny utworzonej pomiędzy wzniesieniami morenowymi w dzielnicy Gdańsk Siedlce. Na Potoku Siedlickim zbudowano kilka zbiorników retencyjnych.

Stanowisko 6a, reprezentujące początek biegu ciek, znajduje się na zbiorniku Gdańsk Zabornia (pow. 0,42 ha) przy ul. Kartuskiej. Od tego miejsca ciek płynie zakryty i niemal w pełni skanalizowany. Próbkę wody z odcinka ujściowego ciek, oznaczonego jako 6, pobierano ze zbiornika retencyjnego w parku przy ul. Powstańców Warszawskich, powyżej miejsca, w którym Potok Siedlicki wpływa do Kanału Raduni.

1.2.7 Potok Jelitkowski (Oliwski)

A



B



C



Fot. 9 Potok Jelitkowski (Oliwski) stanowisko 7a w Dolinie Radości (fot. A i B) oraz stanowisko 7 w Parku Jelitkowskim (fot. C)

Potok Jelitkowski płynie wzgórzami morenowymi Trójmiejskiego Parku Narodowego przez Lasy Oliwskie. Jego źródło znajduje się w dzielnicy Gdańsk Matarnia. Następnie Potok Jelitkowski przecina Dolinę Bobrów. Wpływając do Doliny Radości przyjmuje stosunkowo duży lewy dopływ Potok Zajączkowski. Dalej potok płynie przez dzielnicę Oliwa, zasilając w wodę stawy parkowe Parku Oliwskiego oraz Parku Jelitkowskiego, skręcając na wschód, aż po ujście do Zatoki Gdańskiej w Jelitkowie. Po drodze do Potoku Jelitkowskiego dopływają: Potok Prochowy z terenu objętego ochroną (Rezerwat przyrody „Źródlika w Dolinie Ewy”) oraz Potok Rynarzewski (Leśny) z obszaru Miejskiego Ogrodu Zoologicznego Wybrzeża. W linii Potoku Jelitkowskiego znajduje się kilkanaście dużych zbiorników retencyjnych.

Potok Jelitkowski monitorowano na dwóch znacznie od siebie oddalonych stanowiskach pomiarowych: w górnym biegu ciek (7a) w Dolinie Radości i w miejscu ujścia do Zatoki Gdańskiej (7).

1.2.8 Potok Oruński

A



B



Fot. 10 Potok Oruński, stanowisko 8a w dzielnicy Łostowice (fot. A) oraz stanowisko 8 w Parku Oruńskim, przed dopływem do Kanału Raduni (fot. B)

Potok Oruński łączy wody kilku drobnych strumyków, mających swoje źródła w okolicy dzielnic Gdańska: Szadółki i Rębowo, niedaleko obwodnicy Trójmiasta, w sąsiedztwie wysypiska śmieci Gdańsk Szadółki (6 mln ton odpadów, pow. 56 ha). W górnym biegu potok przepływa głębokim parowem, porośniętym bujną roślinnością. W celu zachowania unikatowego charakteru przyrodniczo – krajobrazowego, specyficznej szaty roślinnej oraz sterasowanych zbocz pozostałych po dawnej uprawie rolniczej,

utworzono tu w 1999 roku zespół przyrodniczo – krajobrazowy "Dolina Potoku Oruńskiego", obejmujący również zabytkowy Park Oruński.

W górnym odcinku Potok Oruński płynie skrajem dużego osiedla mieszkalnego Zakoniczyn. W miejscu dawnych bagien został utworzony zbiornik retencyjny. Następnie ciek płynie w kierunku dzielnicy Gdańsk Łostowice, gdzie przy ul. Niepołomickiej znajduje się punkt pomiarowy 8a, obejmujący górny bieg Potoku Oruńskiego. Dalej Potok Oruński płynie małą pradoliną i mijając po drodze ogródki działkowe, przechodzi do Parku Oruńskiego. Z parku potok wpływa do Kanału Raduni, gdzie zlokalizowano stanowisko pomiarowe 8. Główne dopływy Potoku Oruńskiego stanowią Potok Kowalski oraz Potok Kozacki.

1.3. Pobieranie próbek wody powierzchniowej

Próbki wody z cieków pobierano w okresie od kwietnia 2000 roku do grudnia 2007 roku z częstotliwością 1 raz w miesiącu. Zgromadzona na przestrzeni ośmiu lat baza danych zawiera pewne luki. Z przyczyn obiektywnych, takich jak: prace remontowe na stanowiskach pomiarowych, prace melioracyjne, zamarzanie wody w ciekach, itp., nie zawsze możliwe było pobranie reprezentatywnych próbek do badań. Stanowisko 3a badano dopiero od kwietnia 2001 roku.

W okresie od kwietnia 2003 roku do marca 2005 roku próbki wody były pobierane, a następnie analizowane w Zakładzie Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku. W pozostałym okresie, czyli od kwietnia 2000 roku do marca 2003 roku oraz od kwietnia 2005 roku do grudnia 2007 roku zarówno pobór próbek jak i ich analizę przeprowadzono w Zakładzie Ochrony Środowiska i Higieny Transportu Międzywydziałowego Instytutu Medycyny Morskiej i Tropikalnej w Gdyni, Akademia Medyczna w Gdańsku.

Próbki wody pobierano przy użyciu plastikowego czerpaka do płynów, ze środka nurtu cieków, z głębokości ok. 20 cm. W nielicznych przypadkach, w których nie było możliwości pobrania próbek ze środka nurtu cieków (Martwa Wisła i Motława), próbki pobierano z odległości równej maksymalnej długości wysięgnika czerpaka, tj. ok. 3 m od brzegu.

Próbki, w których oznaczano zawartość tlenu rozpuszczonego (DO) oraz biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅), pobierano do butelek inkubacyjnych z wąską szyjką o poj. 250 ml, z doszlifowanym korkiem. Butelki były używane wyłącznie do tego celu. Wodę wlewano powoli upewniając się, że nie zawiera ona pęcherzyków powietrza.

Zawsze znaczna objętość wody była przelewana przez korek przed zamknięciem butelki. Sprawdzano również czy pod korkiem butelki nie znajdują się pęcherzyki powietrza.

Próbki, w których oznaczano pozostałe parametry fizykochemiczne wody, pobierano do plastikowych butelek ze szczelnym zamknięciem o poj. od 1000 ml do 2000 ml. Jeśli konieczne było przechowywanie próbek, materiał do analizy przechowywano w lodówce, w ciemnych butelkach maksymalnie do 2 dni od momentu pobrania próbki.

Wszystkie parametry fizykochemiczne wody oznaczano niezwłocznie po dostarczeniu próbek do laboratorium. Unikano przechowywania próbek wody, gdyż w tym czasie ich skład chemiczny ulegał zmianie (Hermanowicz 1984).

W przypadku azotu i fosforu całkowitego (TN, TP), jeśli nie było możliwe wykonanie badania bezpośrednio po dostarczeniu próbek wody do laboratorium, mrożono je w ciemnych, plastikowych butelkach w temp. – 20°C, w pozycji stojącej. Natychmiast po odmrożeniu próbki były analizowane.

2. Metodyka oznaczania parametrów fizykochemicznych wody

2.1. Tlen rozpuszczony

Tlen rozpuszczony (ang.: *Dissolved Oxygen* – DO) ma istotne znaczenie dla życia biologicznego w wodach powierzchniowych (Ntengwe, 2006; Pesce i Wunderlin, 2000; Štambuk–Giljanović, 1999). Jest on indykatorem wielu procesów fizycznych, chemicznych, biologicznych oraz mikrobiologicznych zachodzących w toni wodnej (Ahipathy i Puttaiah, 2006). O ilości rozpuszczonego tlenu decydują procesy bezpośredniego przenikania tego gazu z atmosfery do wody, wspomagane turbulencją i mieszaniem wód płynących oraz intensywność produkcji pierwotnej (Almeida i wsp., 2007; Best i wsp., 2007; Moatar i wsp., 2001; Paranhos i wsp., 1998; Parr i Mason, 2003; Pesce i Wunderlin, 2000).

W bardzo czystych, chłodnych wodach nasycenie tlenem wynosi prawie 100%, jednak może się ono zmieniać w dość szerokim zakresie. Zawartość tlenu w wodzie jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury, im niższa jest temperatura wody, tym wyższe jest stężenie rozpuszczonego w niej tlenu (Ahipathy i Puttaiah, 2006; Moatar i wsp., 2001; Vega i wsp., 1998). Na wielkość nasycenia wody tlenem wpływają również zasolenie oraz ciśnienie atmosferyczne (Best i wsp., 2007; Štambuk–Giljanović, 1999; Yunus i Nakagoshi, 2004).

Wartość nasycenia tlenem powyżej 100% może świadczyć o intensywnym przebiegu procesu fotosyntezy, która ma miejsce w obszarach silnie zeutrofizowanych (Almeida i wsp., 2007; Best i wsp., 2007; Moatar i wsp., 2001; Quinn i wsp., 2005; Štambuk–Giljanović, 1999).

W wodach zanieczyszczonych nasycenie tlenem znacznie spada. Duże jego ilości są wówczas wykorzystywane w procesach respiracji oraz biochemicznego rozkładu substancji organicznych (Best i wsp., 2007; Drolc i Končan, 1996; García–Barcina i wsp., 2006; Martinelli i wsp., 1999; Ngoye i Machiwa, 2004; Ntengwe, 2006; Palupi i wsp., 1995). Obniżenie nasycenia tlenem do poziomu 30–40% skutkuje bardzo poważnymi zaburzeniami w funkcjonowaniu biocenozy (Bellos i Sawidis, 2005; Best i wsp., 2007; Neal i wsp., 2006). W skrajnych przypadkach może dochodzić do całkowitego zaniku tego gazu w wodzie. Woda ma wówczas niemiły zapach i po pewnym czasie, z braku zdolności do samooczyszczania, może przeobrazić się w ścieki (Best i wsp., 2007; Chełmicki, 2001; Ekpo i Inyang, 2000). Do lat 50–tych przykładem rzeki o bardzo niskim stężeniu tlenu, będącym wynikiem zrzutów ścieków była Tamiza (García–Barcina i wsp., 2006).

Zastosowany w pracy sposób oznaczania stężenia tlenu rozpuszczonego w wodach powierzchniowych opiera się na metodzie miareczkowej (jodometria) opracowanej przez Winklera (Ngoye i Machiwa, 2004; Parsons i wsp., 1985).

W metodzie wykorzystuje się reakcję utlenienia manganu(II), obecnego w roztworze w postaci $Mn(OH)_2$, do manganu(IV) występującego w formie $MnO(OH)_2$, pod wpływem tlenu rozpuszczonego w wodzie. Po zakwaszeniu analizowanej próbki do $pH < 2,5$, osad związków manganu(IV) rozpuszcza się, a jony manganu zostają uwolnione. Mangan(IV) jest silnym utleniaczem, który w kwaśnym środowisku reaguje z obecnymi w roztworze jonami jodkowymi utleniając je do wolnego jodu w ilości równoważnej zawartości tlenu w wodzie.

Wydzielony jod oznacza się przeprowadzając miareczkowanie próbki roztworem tiosiarczynu(VI) sodu w obecności skrobi jako wskaźnika. Skrobia tworzy z jodem kompleks o intensywnie niebieskim zabarwieniu, który zanika w punkcie końcowym miareczkowania, czyli w momencie, kiedy w roztworze nie ma wolnego jodu (APHA, 2005; Hermanowicz i wsp., 1999; Parsons i wsp., 1985).

Odczynniki i roztwory

1. Alkaliczny roztwór jodkowo–azydkowy

Roztwór przygotowano rozpuszczając oddzielnie, w niewielkiej ilości świeżo przegotowanej, ostudzonej i wolnej od CO₂ wody destylowanej:

- 700 g KOH
- 150 g KI
- 10 g NaN₃

Następnie roztwory łączono razem i dopełniano wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 1000 ml.

2. Roztwór siarczanu(VI) manganu(II)

Roztwór przygotowano rozpuszczając 364 g MnSO₄ · H₂O w niewielkiej ilości wody destylowanej. Następnie odczynnik przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 1000 ml.

3. Roztwór kwasu siarkowego(VI) 1+1

Do 500 ml wody destylowanej dodano ostrożnie, ciągle mieszając 500 ml stężonego (95%) kwasu siarkowego(VI) (d=1,834 g/ml).

4. Roztwór kwasu siarkowego(VI) 1+9

Do 900 ml wody destylowanej dodano ostrożnie, ciągle mieszając, 100 ml stężonego (95%) kwasu siarkowego (d=1,834 g/ml).

5. Roztwór skrobi

Roztwór sporządzono przez rozpuszczenie 1 g skrobi w 200 ml wody destylowanej. Odczynnik następnie gotowano przez kilka minut, dopóki nie stał się klarowny.

6. Roztwór podstawowy dichromianu(VI) potasu o stężeniu 0,017 mol/l

Roztwór sporządzono z odważki analitycznej o masie 4,9030 g K₂Cr₂O₇. Odważkę rozcieńczono wodą destylowaną w kolbie miarowej o poj. 1000 ml.

7. Roztwór roboczy dichromianu(VI) potasu o stężeniu 0,004 mol/l

Roztwór przygotowano przez czterokrotne rozcieńczenie roztworu podstawowego K₂Cr₂O₇ (odczynnik 6). 50 ml roztworu podstawowego (odczynnik 6) rozcieńczono wodą destylowaną do objętości 200 ml.

8. Roztwór jodku potasu o stężeniu 10%

10 g KI rozpuszczono w małej objętości wody destylowanej, a następnie przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono do objętości 100 ml.

9. Roztwór podstawowy tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu 0,1 mol/l

Roztwór sporządzono z odważki analitycznej o masie 24,8180 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Odważkę rozpuszczono w wodzie destylowanej w kolbie miarowej o poj 1000 ml.

10. Roztwór roboczy tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu 0,025 mol/l

Roztwór przygotowano przez czterokrotne rozcieńczenie roztworu podstawowego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (odczynnik 9). 50 ml roztworu podstawowego rozcieńczono wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 200 ml. Miano $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (odczynnik 10) wyznaczono w następujący sposób:

W kolbie stożkowej o poj. 250 ml umieszczono 10 ml H_2SO_4 1+9 (odczynnik 4) oraz 10 ml roztworu KI (odczynnik 8). Następnie do kolby stożkowej odmierzone dokładnie 20 ml roztworu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (odczynnik 7). Mieszaninę pozostawiono w ciemnym miejscu na 5 min, po czym dodano 100 ml świeżo przygotowanej i ostudzonej wody destylowanej. Wydzielony jod miareczkowano następnie roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (odczynnik 10) do pojawienia się żółtawo-zielonkawej barwy roztworu, po czym dodano ok. 1 ml roztworu skrobi (odczynnik 5) i szybko miareczkowano do zmiany barwy z niebieskiej na zielonkawo-seledynową. Miano roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (f) obliczono ze wzoru:

$$f = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \quad [6]$$

gdzie:

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - objętość $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (odczynnik 7) odmierzona do miareczkowania [ml],

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - objętość $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (odczynnik 10) zużyta w miareczkowaniu [ml] (Hermanowicz i wsp., 1999).

Wykonanie oznaczenia

Do butelki z próbką wody niezwłocznie, w miejscu pobrania, dodano po 1 ml roztworu siarczanu(VI) manganu(II) (odczynnik 2) oraz alkalicznego roztworu jodkowo-azydkowego (odczynnik 1). Po dodaniu odczynników butelkę szczelnie zamknięto korkiem. Podczas usuwania nadmiaru wody z butelki zawsze upewniano się, że pod korkiem nie został pęcherzyk powietrza. W celu umożliwienia każdej molekuły tlenu kontaktu z wodorotlenkiem manganu(II), zawartość butelki energicznie mieszano. Wytrącanie osadu $\text{MnO}(\text{OH})_2$ trwa od 10 do 20 min. Jeśli przeprowadzenie miareczkowania nie było możliwe bezpośrednio po dostarczeniu próbek do laboratorium, utrwaloną próbkę przechowywano w ciemnym miejscu i stałej temperaturze do 24 h. Przed przystąpieniem

do miareczkowania do próbki dodano 2 ml H_2SO_4 1+1 (odczynnik 3) w celu rozpuszczenia osadu $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Następnie odmierzone 200 ml próbki i przeniesiono do kolbki stożkowej. Próbkę miareczkowano $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (odczynnik 10) do uzyskania jasnożółtego zabarwienia roztworu. Wówczas dodano ok. 1 ml roztworu skrobi (odczynnik 5). Roztwór przybiera wtedy intensywnie niebieską barwę kompleksu tworzonego przez jod i skrobię. Miareczkowanie kontynuowano aż do zupełnego odbarwienia się roztworu. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (odczynnik 10) dozowano w taki sposób, aby raz odbarwiony roztwór po 2–4 min ponownie odzyskiwał lekko niebieskie zabarwienie. Stężenia reagentów użytych do miareczkowania dobrano tak, aby ilość ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (odczynnik 10), zużytego na zmiareczkowanie 200 ml próbki, odpowiadała ilości mg tlenu rozpuszczonego w 1000 ml badanej próbki wody (APHA, 2005; Hermanowicz i wsp., 1999; Parsons i wsp., 1985).

2.2. Związki organiczne w wodach powierzchniowych

Związki organiczne zawarte w wodach powierzchniowych stanowią bardzo zróżnicowaną i słabo zidentyfikowaną grupę (McDonald, 2004). W jej skład wchodzi m.in. kwasy huminowe i fulwowe, aminokwasy, białka, węglowodany, tłuszcze, ligniny (Chełmicki, 2001; Countway i wsp., 2007; Duan i Bianchi, 2007; Li i wsp., 2005; Lobbes i wsp., 2000; McDonald, 2004; Nobukawa i Sanukida, 2002; Xia i wsp., 2005; Vega i wsp., 1998).

Najbardziej niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne wód powierzchniowych stanowią substancje stosowane w przemyśle i rolnictwie, ze względu na ich często toksyczne i rakotwórcze właściwości, trwałość w środowisku połączoną z powszechnością stosowania oraz skłonność do kumulacji w organizmach roślinnych i zwierzęcych. Do organicznych substancji tego typu należą: lotne związki chlorowcoorganiczne, pestycydy, polichlorowane bifenyle, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, fenole, detergenty, środki powierzchniowo–czynne oraz leki (Chełmicki, 2001; Countway i wsp., 2007; Dassenakis i wsp., 1998; Guo i wsp., 2003; Kruawal i wsp., 2005; Lobbes i wsp., 2000; Nobukawa i Sanukida, 2002).

Za najważniejsze źródła zanieczyszczeń organicznych w wodach powierzchniowych uznaje się:

- procesy biosyntezy białek oraz biochemicznego rozkładu substancji roślinnych i zwierzęcych (Li i wsp., 2005);

- ścieki komunalne i przemysłowe zawierające substancje organiczne pochodzenia zarówno syntetycznego jak i naturalnego (Almeida i wsp., 2007; Nobukawa i Sanukida, 2002; Yunus i Nakagoshi, 2004);
- spływy powierzchniowe z pól uprawnych, gospodarstw hodowlanych, terenów zurbanizowanych, dróg, wysypisk odpadów (Bellos i Sawidis, 2005; Pekka i wsp., 2004);
- opady atmosferyczne zawierające przenoszone na znaczne odległości lotne związki organiczne (Holt, 2000);
- pomocnicze środki organiczne stosowane w procesach oczyszczania wód (Kruawal i wsp., 2005; Li i wsp., 2005; Nobukawa i Sanukida, 2002).

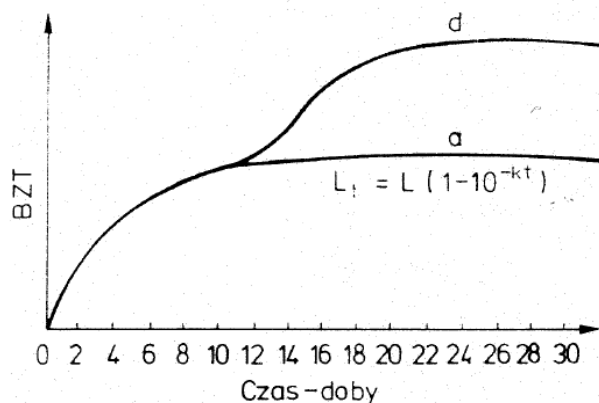
Ponieważ identyfikacja związków organicznych występujących w wodach powierzchniowych jest skomplikowana i w wielu wypadkach bardzo kosztowna, w rutynowych badaniach wód powierzchniowych często oznacza się poziom ogólnego zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi, zarówno rozpuszczonymi jak i zawieszonymi, którego miarą jest biochemiczne oraz chemiczne zapotrzebowanie na tlen (Ahipathy i Puttaiah, 2006; Chełmicki, 2001).

2.2.1 Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu – BZT (ang.: *Biochemical Oxygen Demand* – BOD), to umowny wskaźnik określający zdolność wody do samooczyszczania. Odbywa się ono poprzez utlenianie lub rozkład substancji organicznych zawartych w wodzie przy udziale bakterii tlenowych (Almeida i wsp., 2007; Xia i wsp., 2005). BZT określa zatem ilość mg tlenu, jaka jest potrzebna mikroorganizmom na biochemiczny rozkład związków organicznych zawartych w 1000 ml badanej wody (Hermanowicz i wsp., 1999; Ntengwe 2006). Proces ten zachodzi w warunkach aerobowych, bez dostępu światła i w temp. 20°C. Brak dostępu światła ma zapobiec rozwojowi glonów oraz wydzielaniu przez nie tlenu (Hermanowicz i wsp., 1999). Ntengwe (2006) i Štambuk–Giljanović (1999) podają, że w czystych wodach powierzchniowych wartość BZT może być niższa od 2 mg O₂/l, natomiast w przypadku wód o znacznym zanieczyszczeniu BZT może przybierać wartości nawet do 10–15 mg O₂/l.

Proces biochemicznego utleniania związków organicznych obejmuje dwie fazy. Zwykle najpierw przebiega biochemiczne utlenianie związków węglowych, którego końcowym produktem jest CO₂ i woda. Następnie utleniane są organiczne związki azotowe,

co prowadzi do wydzielenia amoniaku, szybko ulegającego utlenieniu do azotanów(III), a następnie azotanów(V).



Rys. 14 Krzywa przebiegu BZT. Literą a oznaczono proces biochemicznego utleniania związków węglowych, literą d - proces biochemicznego utleniania związków azotowych (Hermanowicz i wsp., 1999)

Całkowity rozkład (ok. 99%) związków organicznych w wodzie trwa w przybliżeniu 20–25 dni, jednak proces ten najintensywniej (ok. 68% całkowitego BZT), przebiega w ciągu pierwszych 5 dób inkubacji (BZT₅). Przyjęto umownie, że jako wskaźnik obciążenia wody zanieczyszczeniami organicznymi, wystarczy podać różnicę zawartości tlenu rozpuszczonego na początku badania i po 5 dobach inkubacji. Oznaczenie BZT₅ nie obejmuje zatem procesów nityfikacji, która rozpoczyna się w 10–tej dobie badania, co przedstawia Rys. 14 (Hermanowicz, 1999; Pisarevsky, 2005).

Przebieg procesu biochemicznego utleniania związków organicznych w rzekach zależy głównie od rodzaju utlenianych substancji oraz od gatunku mikroorganizmów biorących udział w reakcji, a wartość BZT jest wprost proporcjonalna do stopnia zanieczyszczenia materią organiczną badanej wody. Im wody są bardziej zanieczyszczone, tym wyższa jest wartość wskaźnika BZT (Hermanowicz i wsp., 1999; Milovanovic, 2007; Ngoye i Machiwa, 2004).

Odczynniki i roztwory

1. Bufor fosforanowy

Roztwór przygotowano przez rozpuszczenie:

- 8,5 g KH₂PO₄
- 21,75 g K₂HPO₄
- 33,4 g Na₂HPO₄ · 7H₂O
- 1,7 g NH₄Cl

w ok. 500 ml wody destylowanej i uzupełnienie wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 1000 ml.

2. Roztwór siarczanu(VI) magnezu

Roztwór otrzymano przez rozpuszczenie 22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w wodzie destylowanej i uzupełnienie wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 1000 ml.

3. Roztwór chlorku wapnia

Roztwór przygotowano przez rozpuszczenie 27,5 g bezwodnego CaCl_2 w wodzie destylowanej i uzupełnienie wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 1000 ml.

4. Roztwór chlorku żelaza(III)

Roztwór uzyskano przez rozpuszczenie 0,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w wodzie destylowanej i uzupełnienie w kolbie miarowej do objętości 1000 ml.

5. Woda do rozcieńczeń

Na każde 1000 ml wody dodano po 1 ml odczynników: 1, 2, 3 i 4, jednocześnie kontrolując pH roztworu. Jeśli odczyn wody do rozcieńczeń był różny od 7,2 korygowano go poprzez dodanie roztworu H_2SO_4 (stęż. 1 mol/l) lub NaOH (stęż. 1 mol/l). Następnie wodę do rozcieńczeń nasycono tlenem, przepuszczając przez nią powietrze przy użyciu pompki wodnej. Butlę z wodą do rozcieńczeń przechowywano w ciemnym miejscu w temp. 20°C. Wodę do rozcieńczeń używano do analiz po 5–7 dniowym okresie stabilizacji, od momentu przygotowania. Systematycznie kontrolowane BZT wody do rozcieńczeń nigdy nie przekraczało 0,2 mg O_2/l , a zawartość tlenu w tak przygotowanej wodzie wynosiła ok. 8–9 mg O_2/l .

Wykonanie oznaczenia

W przypadku wód czystych lub słabo zanieczyszczonych ($\text{ChZT}_{\text{Mn}} < 10 \text{ mg O}_2/\text{l}$), BZT_5 obliczono jako różnicę pomiędzy stężeniem tlenu rozpuszczonego, utrwalonego w momencie pobierania próbki wody, a stężeniem tlenu rozpuszczonego po 5 dobach inkubacji w cieplarni, w temp. 20°C i bez dostępu światła. Tlen rozpuszczony oznaczono metodą opisaną wcześniej w rozdziale 2.1 „Części doświadczalnej”. BZT_5 obliczano według wzoru:

$$\text{BZT}_5 = (a - b) \cdot C \quad [7]$$

gdzie:

BZT_5 – wartość BZT po 5 dniach inkubacji, bez rozcieńczania próbki wody [mg O_2/l],

- a* – zawartość tlenu w próbce wody przed inkubacją [$\text{mg O}_2/\text{l}$],
- b* – zawartość tlenu w próbce wody po inkubacji [$\text{mg O}_2/\text{l}$],
- C* – współczynnik obliczony na podstawie równania kinetycznego I rzędu.

Jeśli oznaczenie pięciodobowego zapotrzebowania na tlen (BZT_5) nie było możliwe, stosowano współczynnik (*C*) umożliwiający przeliczenie BZT dla różnych okresów inkubacji próbki. Dla BZT_5 , czyli 5–dniowej inkubacji przyjmowano, że $C=1$ (Tabela 3).

W okresie letnim próbki wody powierzchniowej inkubowano przez 3 doby, gdyż po upływie 5 dni stężenie tlenu rozpuszczonego w tych próbkach spadało poniżej $1 \text{ mg O}_2/\text{l}$.

Tabela 3
Wartości współczynnika *C* przyjęte dla różnego czasu inkubacji próbek wody

Liczba dni inkubacji	<i>C</i>
2	1,83
3	1,36
4	1,13
5	1
6	0,91

W przypadku wód znacznie zanieczyszczonych ($\text{ChZT}_{\text{Mn}} > 10 \text{ mg O}_2/\text{l}$), ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie jest tak niska, że nie jest możliwy do spełnienia warunków nieograniczonego dostępu tlenu. Próbkę rozcieńczono wówczas specjalnie przygotowaną i wcześniej natlenioną wodą do rozcieńczeń (odczynnik 5). W kolbie miarowej o poj. 1000 ml umieszczono ok. 300 ml wody do rozcieńczeń (odczynnik 5), dolano określoną objętość badanej próbki wody, a następnie uzupełniono wodą do rozcieńczeń (odczynnik 5). Przygotowywano rozcieńczenia: 1+1 (po 500 ml analizowanej próbki i wody do rozcieńczeń) lub 1+4 (200 ml analizowanej próbki i 800 ml wody do rozcieńczeń). Podczas przygotowania rozcieńczeń roztwory nie mogły ulec napowietrzeniu. Z każdego rozcieńczenia równolegle przeniesiono roztwór do trzech butelek o poj. 250 ml. Upewniono się, że pod korkiem butelek nie zostały pęcherzyki powietrza. W jednej z butelek zawartość tlenu rozpuszczonego oznaczono natychmiast, w drugiej po 3 (BZT_3), a w trzeciej po 5 (BZT_5) dobach inkubacji. W analogiczny sposób oznaczono BZT_5 wody do rozcieńczeń. Za miarodajne uznano rozcieńczenia, w których zużycie tlenu wyniosło co najmniej $2 \text{ mg O}_2/\text{l}$, a zawartość tlenu rozpuszczonego w próbce po inkubacji była większa od $1 \text{ mg O}_2/\text{l}$. BZT_5 próbki wody przy zastosowaniu rozcieńczenia obliczono według wzoru:

$$BZT_5 = [(a - b) - \frac{(c - d) \cdot V}{1000}] \cdot \frac{1000}{v} \quad [8]$$

gdzie:

- a – zawartość tlenu w rozcieńczonej próbce przed inkubacją [mg O₂/l],
- b – zawartość tlenu w rozcieńczonej próbce po inkubacji [mg O₂/l],
- c – zawartość tlenu w wodzie do rozcieńczeń przed inkubacją [mg O₂/l],
- d – zawartość tlenu w wodzie do rozcieńczeń po inkubacji [mg O₂/l],
- V – objętość wody do rozcieńczeń zawartej w 1000 ml rozcieńczonej próbki [ml],
- v – objętość badanej wody zawarta w 1000 ml rozcieńczonej próbki [ml] (Hermanowicz i wsp., 1999).

2.2.2 Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT (ang.: *Chemical Oxygen Demand* – COD) to również umowne pojęcie, określające stopień obciążenia wody związkami organicznymi. W odróżnieniu od BZT₅, substancje organiczne są tu utleniane przez silny utleniacz dodawany do próbki wody w trakcie przeprowadzania analizy (Almeida i wsp., 2007; Zhao i wsp., 2004).

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) to liczba miligramów tlenu zużytego przez 1000 ml badanej próbki wody na rozkład zawartych w niej związków organicznych, równoważna ilości silnego utleniacza. W zależności od rodzaju zastosowanego utleniacza, w analizie ChZT wód powierzchniowych wyróżnia się:

- ChZT dichromianowe(VI) (ChZT_{Cr}) z zastosowaniem K₂Cr₂O₇ (chromianometria),
- ChZT manganianowe(VII) (ChZT_{Mn}) przy użyciu KMnO₄, zwane również „utlenialnością” lub „indeksem manganowym(VII)” (manganometria) (Hermanowicz i wsp., 1999; Pisarevsky, 2005).

Przyjmuje się (Hermanowicz i wsp., 1999), że ChZT_{Cr} przy użyciu K₂Cr₂O₇ o stężeniu 0,04 mol/l jako utleniacza można stosować jedynie w przypadku znacznie zanieczyszczonych wód powierzchniowych o wartości ChZT_{Mn} > 10 mg O₂/l. Błąd względny pomiaru, obliczony wg wzoru [12], mieści się wówczas w przedziale od 10% do 15%.

Oznaczanie ChZT_{Cr} dla wód o ChZT_{Mn} < 10 mg O₂/l, nie jest możliwe. Ponieważ ChZT_{Mn} wody w badanych ciekach rzadko przekraczało 15 mg O₂/l, w niniejszej pracy zdecydowano się oznaczać ChZT manganianowe(VII) (ChZT_{Mn}). Metoda ta stanowi jedynie orientacyjny wskaźnik zanieczyszczenia próbki łatwo ulegającym utlenieniu związkami organicznymi, gdyż utlenieniu ulega w tym przypadku mniej substancji organicznych, niż w przypadku ChZT dichromianowego(VI) (ChZT_{Cr}) (Hermanowicz i wsp., 1999; Pisarevsky, 2005). Taką samą metodykę w badaniach wód powierzchniowych opisali także inni autorzy: Almeida i wsp. (2007); Korol i wsp. (2005); Nobukawa i Sanukida (2002); Vega i wsp. (1998); Weilguni i Humpesch (1999); Xia i wsp. (2005).

Odczynniki i roztwory

1. Kwas siarkowy(VI) 1+3 o stężeniu 4,5 mol/l

Do 750 ml wody destylowanej dodano, ostrożnie, ciągle mieszając 250 ml stężonego kwasu siarkowego ($d=1,834$ g/ml). Następnie do gorącego jeszcze roztworu dodano roztwór roboczy KMnO_4 (odczynnik 5), ciągle mieszając, aż do pojawienia się lekko różowego zabarwienia roztworu, utrzymującego się przez 3 do 5 min.

2. Roztwór podstawowy szczawianu sodu o stężeniu 0,05 mol/l

Roztwór przygotowano z odważki analitycznej, o masie 6,7000 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Odważkę przeniesiono do kolby miarowej o objętości 1000 ml. Do kolby dolano wody destylowanej, a następnie 50 ml kwasu siarkowego 1+3 (odczynnik 1), uzupełniono wodą destylowaną i energicznie wymieszano. Roztwór przechowywany w butelce z doszlifowanym korkiem zachowuje trwałość przez ok. 6 miesięcy. Z roztworu podstawowego $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sporządzono następnie roztwór roboczy $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3. Roztwór roboczy szczawianu sodu o stężeniu 0,0125 mol/l

Roztwór przygotowano przez ośmiokrotne rozcieńczenie podstawowego roztworu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (odczynnik 2). 25 ml roztworu podstawowego rozcieńczono wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 200 ml.

4. Roztwór podstawowy manganianu(VII) potasu o stężeniu 0,02 mol/l

Roztwór sporządzono z odważki analitycznej o masie 3,1608 g KMnO_4 . Odważkę rozpuszczono w wodzie destylowanej, w kolbie miarowej do objętości 1000 ml. Przygotowany roztwór przechowywany w butelce z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem, przez co najmniej 2 tygodnie przed użyciem. Podstawowy roztwór KMnO_4 zachowuje trwałość przez kilka miesięcy. Jednakże, każdorazowo przed użyciem upewniano się, że w roztworze nie wytrącił się osad, co mogło być spowodowane zanieczyszczeniem odczynnika. Z roztworu podstawowego KMnO_4 sporządzono następnie roztwór roboczy KMnO_4 .

5. Roztwór roboczy manganianu(VII) potasu o stężeniu 0,0025 mol/l

Roztwór przygotowano przez ośmiokrotne rozcieńczenie roztworu podstawowego KMnO_4 (odczynnik 4). 25 ml roztworu podstawowego rozcieńczono wodą destylowaną do objętości 200 ml.

Miano roztworu KMnO_4 wyznaczono w następujący sposób:

Do kolby stożkowej o poj. ok. 300 ml odmierzone 100 ml wody destylowanej, dodano do niej 10 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) 1+3 (odczynnik 1) i 10 ml roztworu

roboczego KMnO_4 (odczynnik 5). Po wymieszaniu zawartości kolbę umieszczono we wrzącej łaźni wodnej tak, aby powierzchnia wody w łaźni sięgnęła powyżej powierzchni roztworu w kolbie i ogrzano przez 30 min. Po wyjęciu kolby z łaźni natychmiast dodano 10 ml roztworu roboczego $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (odczynnik 3). Zawartość kolby mieszano i przeprowadzono miareczkowanie na gorąco roztworem KMnO_4 (odczynnik 5), do pojawienia się słabo różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 1 do 2 min. Następnie do kolby ponownie odmierzone 10 ml roztworu roboczego $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (odczynnik 3) i powtórnie miareczkowano roztworem roboczym KMnO_4 (odczynnik 5) do momentu pojawienia się słabo różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 1–2 min.

Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej o poj. 250 ml odmierzone 100 ml badanej wody. W przypadku wód silnie zanieczyszczonych, badaną próbkę wstępnie rozcieńczono i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 100 ml. Następnie do kolby odmierzone 10 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) 1+3 (odczynnik 1) i 10 ml roztworu roboczego KMnO_4 (odczynnik 5). Po wymieszaniu zawartości, kolbę umieszczono we wrzącej łaźni wodnej w taki sposób, aby powierzchnia wody w łaźni sięgała nieco powyżej powierzchni roztworu w kolbie i ogrzano przez 30 min. Po tym czasie kolbę wyjęto z łaźni i niezwłocznie dodano 10 ml roztworu roboczego $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (odczynnik 3). Zawartość kolby dokładnie mieszano. Jeśli nie nastąpiło natychmiastowe odbarwienie próbki, roztwór przez krótki czas ogrzewano w łaźni wodnej do całkowitego odbarwienia. Gorący roztwór miareczkowano roztworem roboczym KMnO_4 (odczynnik 5) do momentu pojawienia się słabo różowego zabarwienia utrzymującego się przez 1–2 min.

Upewniano się, że ilość roztworu roboczego KMnO_4 (odczynnik 5), zużyta do miareczkowania próbki, w każdym przypadku mieściła się w przedziale od 2 do 8 ml. W przeciwnym wypadku oznaczenie powtarzano odpowiednio rozcieńczając próbkę wodą destylowaną.

Jeśli próbkę poddano wstępnemu rozcieńczeniu, równoległe z oznaczaniem utlenialności badanej wody, oznaczano utlenialność wody destylowanej użytej do rozcieńczenia. W tym celu do kolby stożkowej o poj. 250 ml odmierzone 100 ml wody destylowanej, dodano 10 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) 1+3 (odczynnik 1), a następnie 10 ml

roztworu roboczego KMnO_4 (odczynnik 5). Dalej postępowano tak, jak przy oznaczaniu utlenialności pozostałych próbek.

Obliczenie wyniku

W przypadku analizowania próbek wody bez wstępnego rozcieńczania $ChZT_{Mn}$ [mg O_2 /l] obliczano ze wzoru:

$$ChZT_{Mn} = \frac{10 \cdot (10 + V_{miar} - V_{Na_2C_2O_4})}{V_{Na_2C_2O_4}} \quad [9]$$

gdzie:

- V_{miar} - objętość roztworu roboczego KMnO_4 (odczynnik 5) zużyta do zmiareczkowania badanej próbki [ml],
- $V_{Na_2C_2O_4}$ - objętość roztworu roboczego KMnO_4 (odczynnik 5) zużyta do zmiareczkowania 10 ml roztworu roboczego $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (odczynnik 3) [ml].

Jeśli badaną próbkę wody wstępnie rozcieńczano, $ChZT_{Mn}$ [mg O_2 /l] obliczono ze wzoru:

$$ChZT_{Mn} [rozcz.] = \frac{1000 \cdot (10 + V_{miar} - V_{Na_2C_2O_4}) - 10 \cdot V_{dest} (10 + V_0 - V_{Na_2C_2O_4})}{V_{Na_2C_2O_4} \cdot V_{pr}} \quad [10]$$

gdzie:

- V_{miar} - objętość roztworu roboczego KMnO_4 (odczynnik 5) zużyta do zmiareczkowania badanej próbki [ml],
- $V_{Na_2C_2O_4}$ - objętość roztworu roboczego KMnO_4 (odczynnik 5) zużyta do zmiareczkowania 10 ml roztworu roboczego $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (odczynnik 3) [ml],
- V_{dest} - objętość wody destylowanej w 100 ml próbki poddanej wstępnemu rozcieńczeniu [ml],
- V_0 - objętość roztworu roboczego KMnO_4 (odczynnik 5) zużyta do zmiareczkowania 100 ml wody destylowanej, użytej do wstępnego rozcieńczenia [ml],
- V_{pr} - objętość próbki wody poddanej wstępnemu rozcieńczeniu wodą destylowaną, do objętości 100 ml [ml] (Hermanowicz i wsp., 1999).

2.3 Zawiesiny ogólne

Zawiesiny ogólne (ang.: *Total Suspended Solids* – TSS) stanowią istotny wskaźnik jakości wód naturalnych (Chang, 2005; Li i wsp., 2005). W ich skład wchodzi wszystkie substancje zawarte w wodzie, które można wydzielić przez odwirowanie lub odsączenie na sączku, filtry lub bibule o określonej średnicy porów, a następnie wysuszenie sączka do stałej masy, w temp. ok. 105°C (APHA, 2005; Hermanowicz i wsp., 1999).

Zawiesiny ogólne można podzielić na łatwo opadające, posiadające dużą zdolność do sedymentacji, i trudno opadające, tzw. unosiny – swobodnie zawieszane lub pływające w toni wodnej (Chełmicki, 2001).

Stężenie materii zawieszanej w wodach rzecznych zależy od warunków hydrologicznych i może wzrastać w okresach większego przepływu wody (np.: w okresach silnych opadów deszczu) oraz w wyniku resuspensji cząstek z dna i brzegów rzeki (Attrill i Power, 2000; Dassenakis i wsp., 1997; Jones, 2006; Li i wsp., 2005; Nagano i wsp., 2003). Podwyższoną koncentrację substancji zawieszonych obserwuje się również w okresach intensywnej produkcji pierwotnej (O'Farrell i wsp., 2002).

Zawiesiny ogólne tworzą drobne mineralne cząstki piaszczyste, pylaste i ilaste, nieorganiczne koloidy, takie jak tlenki, wodorotlenki i węglany metali (często żelaza i manganu), plankton oraz drobny detrytus organiczny (Chełmicki, 2001; Nagano i wsp., 2003).

Szczególne znaczenie substancji zawieszonych wynika z ich zdolności do wchodzenia w silne interakcje z zanieczyszczeniami obecnymi w wodzie i adsorpcji na ich powierzchni związków organicznych oraz jonów metali śladowych. Zawiesiny ogólne zawarte w wodzie rzecznej mogą zatem kumulować i przenosić w środowisku wodnym znaczne ilości substancji toksycznych (Li i wsp., 2005; Lu i Allen, 2001; Nagano i wsp., 2003; Ntengwe, 2006; Pekka i wsp., 2004).

Sprzęt i aparatura

1. Filtry membranowe z włókna szklanego firmy Millipore, o średnicy porów 0,45 μm ;
2. Aparat filtracyjny z pompą próżniową, dostosowany do rodzaju filtra;
3. Kolba ssawkowa o poj. 4000 ml;
4. Eksykator;
5. Cylinder miarowy;
6. Suszarka.

Wykonanie oznaczenia

Przed wykonaniem analizy przygotowano filtry membranowe – suszono je przez 2 h w suszarce w temp. 103–105°C, studzono w eksykatorze przez 30 min i ważono do stałej masy.

W zależności od ilości zawiesiny zawartej w wodzie rzecznej filtrowano od 100 do 800 ml próbki, zawsze dokładnie mieszając próbkę przed jej odmierzeniem. Następnie cylinder miarowy przepłukiwano 3 razy małymi porcjami wody destylowanej i przemywano nią osad na sączku. Po przesączeniu próbki wody z filtrami postępowano dokładnie

tak samo, jak w trakcie ich wstępnego przygotowywania do analizy. Zgromadzony na filtrach osad był suszony przez co najmniej 2 h w temp. 103–105°C i ważony po ostudzeniu w ekcykatorze. Ważenie przeprowadzono przynajmniej dwa razy tak, aby różnica masy wysuszonego sączka z zawiesiną w kolejnych ważeniach była mniejsza od 0,2 mg.

Oznaczanie zawiesin ogólnych wykonywano bezpośrednio po dostarczeniu próbki do laboratorium tak, aby ograniczyć możliwość pojawienia się zmian w składzie chemicznym próbek spowodowanych procesami zachodzącymi w wodzie, m.in. flokulacji lub sorpcji (APHA, 2005; Hermanowicz i wsp., 1999).

Obliczenie wyniku

Stężenie zawiesin ogólnych (TSS) [mg/l] wyliczono według wzoru:

$$TSS = \frac{(a - b) \cdot 1000}{V} \quad [11]$$

gdzie:

a – masa sączka z osadem [mg],

b – masa początkowa sączka, bez osadu [mg],

V – objętość próbki wody rzecznej, użytej do oznaczania [ml] (Hermanowicz i wsp., 1999).

2.4 Substancje biogeniczne

Za ważniejsze substancje biogeniczne występujące w wodach powierzchniowych uznaje się związki azotu oraz fosforu (Fu i wsp., 2006; Parr i Mason, 2003). Są one niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju organizmów autotroficznych, ponieważ stanowią składniki płynów ustrojowych i układów enzymatycznych. Służą również do syntezy wielu związków organicznych, pełnią funkcję aktywatorów oraz oddziałują na procesy fizjologiczne (Allan, 1998; Baird i wsp., 1995; Banaszak i Wiśniewski, 2005).

Związki biogeniczne mogą występować w wielu postaciach chemicznych. Meybeck (1982), Laryushkin–Zheleznyi i Novikova (2005), APHA (2005) oraz Saunders i Kalif (2001) wyróżniają następujące formy azotu:

- rozpuszczony azot nieorganiczny (ang.: *Dissolved Inorganic Nitrogen* – DIN), tworzą go jony: amonowe NH_4^+ , azotanowe(III) NO_2^- , azotanowe(V) NO_3^- ;
- azot w formie gazowej – N_2 , N_2O ;
- rozpuszczony azot organiczny (ang.: *Dissolved Organic Nitrogen* – DON): mocznik, kwas moczowy, aminokwasy, białka;

- cząsteczkowy azot organiczny (ang.: *Particulate Organic Nitrogen* – PON): organizmy żywe, sinice, glony, mikroorganizmy.

Wszystkie wymienione wyżej formy tworzą azot całkowity (ang.: *Total Nitrogen* – TN).

Na fosfor całkowity (ang.: *Total Phosphorus* – TP) składają się natomiast następujące formy tego pierwiastka:

- rozpuszczony fosfor nieorganiczny (ang.: *Dissolved Inorganic Phosphorus* – DIP), na który składają się: ortofosforany(V) PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , pirofosforany(V), polifosforany(V), metafosforany(V), i in.;
- rozpuszczony i cząsteczkowy fosfor organiczny (ang.: *Dissolved Organic Phosphorus* – DOP, *Particulate Organic Phosphorus* – POP): ATP, ADP, fosfolipidy, fosfoamidy, fosfoproteiny, kwasy fitynowe;
- cząsteczkowy fosfor mineralny (ang.: *Particulate Inorganic Phosphorus* – PIP): apatyty (fluoroapatyty, hydroksyapatyty) stanowiące składniki skały osadowej – fosforytu, bruszyty, wawellity, waryscyty, i in. (Maher i Woo, 1998).

W roztworach wodnych pierwiastki biogeniczne podlegają złożonym i dynamicznym przemianom, które wiążą się ze zmianą formy ich występowania. Przyjmuje się, że formy azotu i fosforu wykorzystywane przez organizmy autotroficzne są pobierane ze środowiska i przekształcane tak szybko, że w przypadku oznaczeń związków biogenicznych najlepsze wyniki uzyskuje się oznaczając wszystkie ich formy jednocześnie (TP i TN), a nie każdą z osobna (Downing, 1997).

Allan (1998), Downing (1997), Martinelli i wsp. (1999), McDonald (2004) oraz Panda i wsp. (2006) podają, że obieg związków biogenicznych w wodach płynących wiąże się z ich transportem w dół ciekłu. Najlepiej można go opisać jako spiralę obejmującą następujący cykl:

1. transport na określoną odległość atomu lub pierwiastka, występującego w słupie wody w formie rozpuszczonej i dostępnej dla organizmów;
2. wbudowanie pierwiastka biogenicznego w organizmy żywe: asymilacja przez rośliny lub mikroorganizmy autotroficzne, przeniknięcie do elementów komórki, a więc w organiczne formy cząsteczkowe (POP i PON);
3. wydalanie, wydzielanie oraz rozkład materii organicznej, powodujące regenerację związków biogenicznych w formie rozpuszczonej.

Na obieg azotu i fosforu oprócz procesów biologicznych decydująco wpływają również przemiany abiotyczne. Przykładem mogą być procesy sorpcji i desorpcji jonów fosforanowych oraz azotu amonowego na cząstkach ilów oraz cząstkach organicznych

(humus), znajdujących się w wodzie (Allan, 1998; Lane i wsp., 2004; McDonald, 2004). Drogi krążenia azotu i fosforu w przyrodzie różnią się jednak istotnie stopniem złożoności i charakterystycznymi szczegółami.

W przypadku azotu, przemiany wiążą się ze zmianą stopnia utlenienia tego pierwiastka w szeregu reakcjach: nityfikacji i denityfikacji, amonifikacji lub dezaminacji, wywołanych aktywnością różnych gatunków bakterii. Cykl azotowy jest wielopłaszczyznowy, gdyż przemiany azotu służą nie tylko pozyskaniu tego pierwiastka przez autotrofy do syntezy strukturalnej, ale również stanowią ważne źródło energii dla licznej grupy mikroorganizmów (Allan, 1998; Baird i wsp., 1995; Hermanowicz, 1984; Lampert i Sommer, 2001; Xia i wsp., 2004).

Krążenie fosforu w przyrodzie przebiega powoli, gdyż pierwiastek ten nie występuje w fazie gazowej (Compton i wsp., 2000). Ponadto w toni wodnej, w warunkach aerobowych, zarówno organiczny jak i nieorganiczny fosfor może tworzyć nierozpuszczalne związki kompleksowe z tlenkami i wodorotlenkami metali (Fe, Mn, Al) lub koloidami i na stałe przechodzić do osadów dennych (Compton i wsp., 2000; Fu i wsp., 2006; Lane i wsp., 2004; Maher i Woo, 1998; Ngoye i Machiwa, 2004). W przypadku braku tlenu, pewne ilości fosforu mogą być ponownie uwalniane do toni wodnej, jednakże proces powrotu tego pierwiastka do obiegu jest długotrwały (Banaszuk i Wysocka-Czuwaszek, 2005; Jiang i wsp., 2006; Neal i wsp., 2006). Z tego też względu uznaje się, że fosfor może w znacznym stopniu limitować produkcję pierwotną w wodach powierzchniowych (APHA, 2005; Dassenakis i wsp., 1998; Debels i wsp., 2005; Drolc i Končan, 2002; Lane i wsp., 2004; Young i wsp., 1999).

Za źródła azotu i fosforu w wodach powierzchniowych uznaje się sploty z gleb nawożonych nawozami sztucznymi oraz dopływ ścieków przemysłowych i komunalnych. W przypadku fosforu za ważne źródło przyjmuje się również splot detergentów. Do podwyższenia stężenia soli biogenicznych w wodzie przyczyniają się także procesy biochemicznego rozkładu roślinnych lub zwierzęcych związków organicznych oraz zwiększony przepływ wody w okresach intensywnych opadów deszczu (Almeida i wsp., 2007; APHA, 2005; Da Silva i Sacomani, 2001; Drolc i Končan, 2002; García-Barcina i wsp., 2006; Markich i Brown, 1998; Martinelli i wsp., 1999; Ngoye i Machiwa, 2004; Ntengwe, 2006; Parr i Mason, 2003; Perona i wsp., 1999; Weilguni i Humpesch, 1999). Wzrost stężeń substancji biogenicznych w wodzie może być również spowodowany dyfuzją z atmosfery w przypadku azotu oraz depozycją z atmosfery w przypadku fosforu

(Allan, 1998; Chełmicki, 2001; Drolc i Končan, 2002; Hermanowicz, 1984; Weilguni i Humpesch, 1999).

Zawartość substancji biogenicznych w środowisku wodnym w ostatnich latach sukcesywnie wzrasta (Karaer i Küçükballi, 2006; Paranhos i wsp., 1998). Nadmierne wzbogacenie wody w związki azotu oraz fosforu spowodowane jest ich zwiększoną produkcją i odprowadzaniem do środowiska wodnego (Jarvie i wsp., 2002). Stanowi to istotny problem, gdyż związki te są odpowiedzialne za zbyt intensywny rozwój produkcji pierwotnej prowadzący do eutrofizacji (Almeida i wsp., 2007; Drolc i Končan, 2002; Karaer i Küçükballi, 2006; Paranhos i wsp., 1998; Parr i Mason, 2003). Eutrofizacja powoduje wzrost biomasy nitkowatych glonów, sinic oraz makrofitów, co może wprowadzać trwałe zmiany w środowisku wodnym (Parr i Mason, 2003). Negatywne oddziaływanie eutrofizacji na środowisko wodne polega na zmniejszeniu ilości tlenu zawartego w wodzie. Znaczna jego ilość musi zostać wówczas zużyta na rozkład wytworzonej w nadmiernych ilościach materii organicznej (Lane i wsp., 2004; Bellos i Sawidis, 2005; Neal i wsp., 2006; García-Barcina i wsp., 2006; Martinelli i wsp., 1999; Bowes i wsp., 2003).

2.4.1 Azot całkowity

Oznaczenie azotu całkowitego polega na utlenieniu wszystkich form azotu (TN) do azotanów(V) (Maher i wsp., 2002). Azotany(V) redukuje się następnie do azotanów(III) na kolumnach redukcyjnych wypełnionych granulowanym kadmem pokrytym koloidalną miedzią (Hermanowicz, 1999; Ngoye i Machiwa, 2004; Parsons i wsp., 1985).

Oznaczenie azotu całkowitego (TN) w postaci azotanów(III) wykonano metodą spektrofotometryczną. Jej podstawą jest reakcja w środowisku kwaśnym azotanów(III) z amidem kwasu p-aminobenzenosulfonowego (sulfanilamid), w której powstaje sól diazoniowa. Sól diazoniowa ulega sprzęganiu z aminami aromatycznymi, np. z dichlorowodorkiem N-(1-naftylo)-etylenodiaminy, tworząc barwny związek azowy (Ngoye i Machiwa, 2004). Intensywność zabarwienia związku azowego mierzono spektrofotometrycznie. W celu określenia stężenia azotanów(III) wyznaczono krzywą wzorcową (Parsons i wsp., 1985). Najniższe stężenie azotu całkowitego (TN), jakie można oznaczyć stosując opisaną metodę to 0,02 mg/l (APHA, 2005).

Odczynniki i roztwory

1. Roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 0,375 mol/l

Roztwór przygotowano przez rozpuszczenie 3,7500 g NaOH w 250 ml wody destylowanej wolnej od azotu.

2. Mieszanina utleniająca do oznaczania azotu całkowitego

Mieszaninę przygotowano przez rozpuszczenie:

- 5 g nadtlenodisiarczynu(VI) potasu, $K_2S_2O_8$
- 3 g kwasu borowego, H_3BO_3

w roztworze wodorotlenku sodu (odczynnik 1) w kolbce o poj. 100 ml. Mieszaninę przechowywano w miejscu zaciemnionym nie dłużej niż 7 dni.

3. Kadm granulowany

Kadm granulowany do wypełnienia kolumn redukcyjnych (frakcja 0,5–1 mm).

4. Roztwór kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l

Roztwór przygotowano przez rozpuszczenie w zlewce w wodzie destylowanej 75 ml stężonego HCl ($d=1,187$ g/ml). Po ostudzeniu roztwór przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 500 ml.

5. Roztwór siarczynu(VI) miedzi(II)

Roztwór otrzymano rozpuszczając w wodzie destylowanej 5 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ w kolbie miarowej o poj. 1000 ml.

6. Roztwór podstawowy chlorku amonu

Roztwór sporządzono rozpuszczając w wodzie destylowanej 134 g NH_4Cl w kolbie miarowej o poj. 500 ml.

7. Roztwór roboczy chlorku amonu

Roztwór sporządzono rozcieńczając wodą destylowaną 20 ml roztworu podstawowego NH_4Cl (odczynnik 6) w kolbie miarowej do objętości 1000 ml. Roztwór użyto do przemywania kolumn redukcyjnych.

8. Roztwór wzorcowy azotanów(V)

Roztwór uzyskano rozpuszczając w wodzie destylowanej 1,0110 g wysuszonego do stałej masy KNO_3 w kolbie miarowej o poj. 1000 ml. Roztwór stosowano do aktywacji kolumn redukcyjnych.

9. Roztwór amidu kwasu p-aminobenzenosulfonowego (sulfanilamid)

Roztwór przygotowano rozpuszczając:

- 2,5 g krystalicznego $NH_2C_6H_4SO_2NH_2$

- o 25 ml stężonego kwasu siarkowego(VI)

w 150 ml wody destylowanej. Po oziębieniu, roztwór uzupełniono wodą destylowaną w kolbie miarowej do objętości 250 ml. Odczynnik może być przechowywany w lodówce, w szklanej, zamkniętej butelce przez kilka miesięcy.

10. Roztwór dichlorowodorku N-(1-naftylo)-etylenodiaminy

Odczynnik przygotowano przez rozpuszczenie 0,25 g dichlorowodorku N-(1-naftylo)-etylenodiaminy w 250 ml wody destylowanej. Odczynnik przechowywano w lodówce w butelce z ciemnego szkła. Roztwór stosowano dopóki nie zaczął opalizować.

11. Standardowy roztwór azotanów(III)

Stosowano roztwór wzorcowy firmy Merck (CertiPUR) o stężeniu 1000 mg NO_2^-/l .

Wykonanie oznaczenia

A. Utlenienie różnych postaci azotu do azotanów(V)

W celu utlenienia wszystkich form azotu do azotanów(V) odmierzone 50 ml badanej wody. Próbkę przeniesiono do teflonowego pojemnika i dodano do niej 5 ml mieszaniny utleniającej (odczynnik 2). Teflonowe pojemniki starannie zamknięto i umieszczono w szybkowarze (ciśnienie ok. 200 kPa), wlewając do szybkowaru taką objętość wody, aby jej poziom sięgał $\frac{3}{4}$ wysokości naczynek teflonowych. Utlenianie prowadzono przez 30 min, w temp. 120°C. Następnie w kolbkach o poj. 50 ml przygotowano odpowiednie rozcieńczenia utlenionych próbek, najczęściej 10 lub 25-krotne. Pipetą odmierzone do kolbki miarowej odpowiednio 5 ml lub 2 ml schłodzonej próbki i uzupełniono do objętości 50 ml.

B. Przygotowanie i aktywacja kolumn redukcyjnych

Granulowany kadm umieszczono w zlewce. Najpierw przepłukano go kilkoma porcjami wody destylowanej, potem zalano roztworem HCl (odczynnik 4), do uzyskania lekko metalicznego połysku. Kadm powtórnie przemyto dokładnie wodą destylowaną. Następnie granulki metalu umieszczono w naczyniu z roztworem $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (odczynnik 5) i delikatnie mieszano, w celu przyspieszenia tworzenia się warstewki koloidalnej miedzi na ziarenkach kadmu. Od tego momentu nie dopuszczono do kontaktu kadmu z powietrzem atmosferycznym. Ponownie mieszaninę przepłukiwano wodą destylowaną, dopóki roztwór nad nią nie był całkowicie przejrzysty.

W kolejnym etapie szklane kolumny redukcyjne zalano wodą destylowaną i wypełniono przygotowanym uprzednio kadmem, nie dopuszczając do kontaktu metalu z powietrzem. Kadm ubito delikatnie szklaną bagietką, a kolumnę zalano roztworem roboczym NH_4Cl (odczynnik 7). Pomiedzy seriami analiz kolumny pozostawały również zalane roztworem roboczym NH_4Cl (odczynnik 7).

Jeśli doszło do kontaktu kadmu z powietrzem podczas napełniania kolumn lub w trakcie ich eksploatacji, usuwano z nich kadm i powtarzano od nowa całą procedurę płukania i pokrywania kadmu miedzią.

Aktywację kolumn redukcyjnych przeprowadzono przepuszczając przez każdą 250 ml roztworu zawierającego:

- 20 ml roztworu podstawowego NH_4Cl (odczynnik 6)
- 10 ml roztworu wzorcowego NO_3^- (odczynnik 8)

w 1000 ml roztworu.

Następnie kolumnę przepłukano 1000 ml wody destylowanej, po czym przepuszczono przez nią 500 ml roztworu roboczego NH_4Cl (odczynnik 7). Aktywację kolumn przeprowadzono za każdym razem, kiedy kolumna nie była używana przez kilka dni.

C. Przeprowadzenie redukcji azotanów(V) do azotanów(III) na kolumnach redukcyjnych

Próbkę wody o objętości 50 ml (lub rozcieńczoną wodą destylowaną do tej objętości) zadano 1 ml roztworu podstawowego NH_4Cl (odczynnik 6) i przeniesiono do kolumny redukcyjnej wypełnionej granulowanym kadmem. Prędkość przepływu cieczy przez kolumnę ustalono na ok. 20 ml na min. Pierwsze 25 ml eluatu odrzucono, następne 25 ml zachowano w celu oznaczenia stężenia azotanów(III).

D. Oznaczenie stężenia azotanów(III)

Do 25 ml próbki wody, przepuszczonej uprzednio przez kolumnę redukcyjną, dodano 0,5 ml roztworu sulfanilamidu (odczynnik 9). Roztwór mieszano, a po kilku minutach zadano go 0,5 ml dichlorowodoru N-(1-naftylo)-etylenodiaminy (odczynnik 10). Roztwór ponownie mieszano i odstawiono na 30 min, do całkowitego wywołania barwy, chroniąc próbkę przed bezpośrednim kontaktem ze światłem słonecznym. Absorbancję roztworu mierzono w kuwetach 1 cm, przy użyciu spektrofotometru Spectronic Genesis 5 firmy Milton Roy, przy długości fali 540 nm. Co

kilka pomiarów spektrofotometr był zerowany. Ślepą próbę przygotowano w ten sam sposób jak inne analizowane próbki, dodając po 0,5 ml odczynników: 9 i 10 do 25 ml wody destylowanej.

E. Wyznaczenie krzywej wzorcowej

Przez rozcieńczenie standardowego roztworu wzorcowego azotanów(III) (odczynnik 11), sporządzono roztwór roboczy o stężeniu 10 mg NO₂⁻/l. Przygotowano z niego szereg próbek wzorcowych azotanów(III) z zakresu stężeń od 0,1 mg NO₂⁻/l do 0,5 mg NO₂⁻/l. Roztwory wzorcowe traktowano w taki sam sposób jak analizowane próbki wody. Do 50 ml roztworu dodano 5 ml mieszaniny utleniającej (odczynnik 2), gotowano w szybkowarze przez 30 min w temp. 120°C i studzono. Do każdego z roztworów wzorcowych dodano 1 ml roztworu podstawowego NH₄Cl (odczynnik 6) i przepuszczono przez kolumny redukcyjne z kadmem, zbierając 25 ml eluatu. Do roztworów dodano po 0,5 ml odczynników 9 i 10. Następnie odczytano wartości absorpcji dla poszczególnych roztworów wzorcowych, przy długości fali 540 nm, stosując jako odnośnik ślepą próbę. Krzywą wzorcową wykreślono, odkładając na osi odciętych stężenia [mg NO₂⁻/l] roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych, odpowiadające im absorbancje (Rys. 15). Z równania krzywej wzorcowej wyliczono stężenie azotanów(III) przy znanej absorbancji analizowanej próbki. Krzywą wzorcową wyznaczano zawsze po przygotowaniu nowej porcji odczynników, indywidualnie dla każdej z kolumn redukcyjnych, gdyż ich wydajność może się nieznacznie różnić (Parsons i wsp., 1985). Sporządzając krzywą wzorcową wyliczano błąd względny oznaczenia według wzoru:

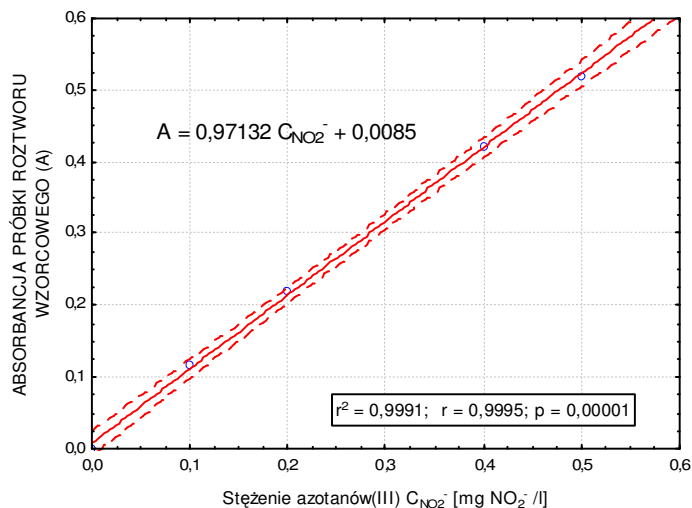
$$\text{Błąd względny} = \frac{|C_{\text{rzeczywiste}} - C_{\text{obliczone}}|}{C_{\text{rzeczywiste}}} \cdot 100 \% \quad [12]$$

gdzie:

$C_{\text{rzeczywiste}}$ – stężenie azotanów(III) w roztworach wzorcowych [mg NO₂⁻/l],

$C_{\text{obliczone}}$ – stężenie azotanów(III), obliczone z równania krzywej wzorcowej [mg NO₂⁻/l] (APHA, 2005; Eckschlager, 1974).

Przy sporządzaniu krzywej wzorcowej zawsze upewniano się, że błąd względny dla każdego z przygotowanych stężeń nie był większy od 10%.



Rys. 15 Wykres zależności absorbancji roztworów wzorcowych od stężenia azotanów(III)

2.4.2 Fosfor całkowity

Do określenia zawartości fosforu całkowitego (TP) zastosowano metodę, w której fosfor znajdujący się w próbkach wody w różnych postaciach, utlenia się pod wpływem mieszaniny utleniającej do ortofosforanów(V) (Maher i Woo, 1998). Ortofosforany(V) oznaczono jedną z bardziej popularnych metod spektrofotometrycznych z molibdenianem(VI) amonu oraz kwasem askorbinowym jako reduktorem (Ngoye i Machiwa, 2004).

Zasada oznaczenia ortofosforanów(V) polega na tworzeniu się w kwaśnym środowisku kwasu fosfomolibdenowego $H_7(P)MoO_2(O_4)_6$, o żółtym zabarwieniu. Związek ten ulega redukcji pod wpływem kwasu askorbinowego, z wytworzeniem niebieskiego kompleksu fosfomolibdenianowego (błękit molibdenowy). Intensywność barwy jest wprost proporcjonalna do stężenia fosforu całkowitego, a oznacza się ją spektrofotometrycznie. Podobnie, jak w przypadku azotu całkowitego, w celu określenia stężenia fosforu całkowitego wykreślono krzywą wzorcową (Maher i wsp., 2002; Parsons i wsp., 1985). Metoda pozwala oznaczyć stężenie fosforu całkowitego (TP) od 0,007 mg/l (APHA, 2005).

Roztwory i odczynniki

1. Roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 4,5 mol/l

Do 750 ml wody destylowanej dodano ostrożnie, ciągle mieszając 250 ml stężonego H_2SO_4 ($d=1,834 \text{ g/ml}$).

2. Mieszanina utleniająca do oznaczania fosforu całkowitego (TP)

Mieszaninę przygotowano przez rozpuszczenie:

- 5 g nadtlenodisiarczynu(VI) potasu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
- 15 ml H_2SO_4 (odczynnik 1)

w kolbce miarowej i uzupełnienie wodą destylowaną do objętości 100 ml.

3. Roztwór heptamolibdenianu(VI) amonu

Roztwór przygotowano rozpuszczając 9,5 g $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w wodzie destylowanej w kolbce miarowej do poj. 100 ml.

4. Roztwór winianu antymonylo–potasowego

Odczynnik sporządzono przez rozpuszczenie 3,25 g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ w wodzie destylowanej w kolbce miarowej i uzupełnienie do objętości 100 ml. Odczynnik używano do czasu zmętnienia.

5. Roztwór kwasu askorbinowego

Roztwór otrzymano przez rozpuszczenie 7 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ w wodzie destylowanej w kolbce miarowej o poj. 100 ml. Roztwór jest trwały do 7 dni.

6. Odczynnik mieszany

Odczynnik przygotowano przez zmieszanie:

- 200 ml H_2SO_4 (odczynnik 1)
- 45 ml roztworu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (odczynnik 3)
- 5 ml roztworu $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (odczynnik 4)

Odczynnik jest trwały przez kilka miesięcy.

7. Roztwór standardowy ortofosforanów(V)

Zastosowano roztwór wzorcowy firmy Merck (CertiPUR) o stężeniu $1000 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{l}$.

Wykonanie oznaczenia

A. Utlenienie wszystkich form fosforu (TP) do ortofosforanów(V)

W celu utlenienia wszystkich form fosforu do ortofosforanów(V) odmierzone 35 ml badanej wody, następnie analizowaną próbkę przeniesiono do teflonowego na-

czynka. Do próbki dodano 2 ml mieszaniny utleniającej (odczynnik 2), naczynko starannie zamknięto i umieszczono w szybkowarze (ciśnienie ok. 200 kPa), wlewając taką objętość wody do szybkowaru, aby jej poziom sięgał $\frac{3}{4}$ wysokości pojemników teflonowych. Utlenianie przeprowadzono przez 30 min w temp. 120°C. Po tym czasie próbki chłodzono i oznaczano w nich zawartość ortofosforanów(V).

B. Oznaczenie stężenia ortofosforanów(V)

Do ostudzonych próbek dodano 1 ml roztworu kwasu askorbinowego (odczynnik 5), roztwór dokładnie mieszano, a następnie dodano 1 ml odczynnika mieszanego (odczynnik 6). Po ponownym wymieszaniu próbek odczekano 15 min i mierzono absorbancję próbek w kuwetach 1 cm na spektrofotometrze Spectronic Genesis 5 firmy Milton Roy przy długości fali 880 nm. Spektrofotometr zerowano co kilka pomiarów. Ślepą próbę przygotowano w ten sam sposób jak analizowane próbki, dodając odczynniki (odczynnik 5 i odczynnik 6) do wody destylowanej.

C. Sporządzenie krzywej wzorcowej

Przez rozcieńczenie standardowego roztworu wzorcowego ortofosforanów(V) (odczynnik 7) sporządzono roztwór roboczy, o stężeniu 10 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$. Przygotowywano z niego szereg próbek wzorcowych ortofosforanów(V), z zakresu stężeń od 0,1 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ do 0,5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$. Roztwory traktowano identycznie jak analizowane próbki wody. Do 35 ml roztworu dodano 2 ml mieszaniny utleniającej (odczynnik 2), gotowano przez 30 min w temp. 120°C w szybkowarze i studzono. Do roztworów wzorcowych dodano następnie 1 ml odczynnika mieszanego (odczynnik 6) oraz (po energicznym wymieszaniu) 1 ml roztworu kwasu askorbinowego (odczynnik 5). Po dokładnym wymieszaniu próbek odczekano 15 min, a następnie odczytano absorbancję dla poszczególnych roztworów wzorcowych, przy długości fali 880 nm, stosując jako odnośnik ślepą próbę. Krzywą wzorcową dla ortofosforanów(V) wykreślono dokładnie tak samo jak krzywą dla azotanów(III). Na wykresie odkładano na osi odciętych stężenia [mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$] roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych odpowiadające im absorbancje. Również w przypadku ortofosforanów(V) krzywą wzorcową wyznaczano zawsze po przygotowaniu nowej porcji odczynników. W każdym przypadku wyliczano błąd względny oznaczenia, według podanego wcześniej wzoru [12], upewniając się, że błąd oznaczenia jest mniejszy od 10%. Ponieważ oznaczanie obejmowało jony PO_4^{3-} , a wynik podawany jest w mg P/l, otrzymaną wartość stężenia dzielono przez 3,06.

2.5. Chlorki

Aniony chlorkowe Cl^- , często występujące w wodach naturalnych i ściekach, stanowią najbardziej rozpowszechnioną formę występowania chloru (Hermanowicz 1999).

W dużych ilościach chlorki występują w wodach morskich, przy czym zależność między zawartością jonów chlorkowych w wodach rzecznych, a odległością miejsca poboru próbki od morza jest wyraźna (Brogueira i Cabeçadas, 2006; Chełmicki, 2001; Panda i wsp., 2006; Reisenhofer i wsp., 1998). Obecne w wodzie chlorki mogą pochodzić ze źródeł naturalnych: gleby lub wymywania z minerałów (halit, sylwit, bischolit, karnalit), pozostałych po odparowaniu mórz na danym terenie, kropelek aerozolu morskiego porywanego znad obszarów morskich lub z mieszania wody rzecznej z morską (Biłozor, 2000; Chełmicki, 2001; Hermanowicz i wsp., 1999; Markich i Brown, 1998; Ntengwe, 2006; Oguchi i wsp., 2000; Pekka i wsp., 2004).

Chlorki pochodzące ze źródeł antropogenicznych: ścieków przemysłowych, gospodarczych, fekalnych, wód kopalnianych, a także z odpadów pochodzenia zwierzęcego oraz z przemian metabolicznych zachodzących w organizmach żywych, przyjmuje się za ważny wskaźnik jakości wody (Hermanowicz, 1984; Massoud i wsp., 2006; Ntengwe, 2006; Oguchi i wsp., 2000).

Występowanie chlorków w wysokich stężeniach zwiększa właściwości korozyjne wody, gdyż chlorki reagując z metalami tworzą sole dobrze rozpuszczalne w wodzie. Ponadto, podwyższone stężenie chlorków w wodzie wpływa szkodliwie na rośliny, a przy stężeniu powyżej $250 \text{ mg Cl}^-/\text{l}$, woda nie nadaje się do nawadniania pól w rolnictwie (Biłozor, 2000; Hermanowicz, 1984; Hermanowicz i wsp., 1999).

Do oznaczania stężenia chlorków w wodzie stosowano metodę argentometryczną (Mohra), polegającą na miareczkowaniu chlorków azotanem(V) srebra AgNO_3 wobec chromianu(VI) potasu – K_2CrO_4 jako wskaźnika.

Roztwory i odczynniki

1. Roztwór wzorcowy chlorku sodu

Umieszczono 1,6485 g NaCl, wysuszonego do stałej masy w temp. 140°C , w kolbie miarowej o poj. 1000 ml, a następnie dopełniono wodą destylowaną do objętości 1000 ml. W 1 ml przygotowanego w ten sposób roztworu znajduje się 1 mg jonów chlorkowych Cl^- .

2. Roztwór azotanu(V) srebra o stężeniu 0,1 mol/l

Roztwór przygotowano z gotowej odważki analitycznej rozpuszczając w wodzie destylowanej 16,9870 g AgNO_3 w kolbie miarowej o poj. 1000 ml.

W celu oznaczenia miana AgNO_3 odmierzone dokładnie pipetą 10 ml roztworu wzorcowego NaCl i rozcieńczono wodą destylowaną w kolbce miarowej do objętości 100 ml. Następnie do roztworu dodano 1 ml roztworu K_2CrO_4 (odczynnik 3) i miareczkowano roztworem AgNO_3 (odczynnik 2) do zmiany zabarwienia z mleczno–żółtego na ceglasto–czerwony.

Miano (współczynnik przeliczeniowy) AgNO_3 (f) [$\text{mg Cl}^- / \text{l}$] obliczono ze wzoru:

$$f = \frac{10}{V_a} \quad [13]$$

gdzie:

V_a - objętość roztworu AgNO_3 (odczynnik 2), zużyta w trakcie miareczkowania [ml].

Współczynnik ten określa ile mg jonów chlorków Cl^- przypada na 1 ml AgNO_3 (odczynnik 2) zużytego w trakcie miareczkowania.

3. Roztwór chromianu(VI) potasu o stężeniu 5 %

Rozpuszczono 25 g K_2CrO_4 w niewielkiej ilości wody destylowanej, po czym dodano kilka kropel roztworu AgNO_3 (odczynnik 2) do utworzenia nieznacznego czerwonego zmętnienia. Odczynnik pozostawiono następnie na 24 h. Po upływie tego czasu roztwór sączono i dopełniono wodą destylowaną w kolbce miarowej do objętości 500 ml.

Wykonanie oznaczenia

Do białej, porcelanowej miseczki odmierzone cylindrem miarowym 100 ml badanej próbki. Jeżeli przewodnictwo elektryczne próbki było wysokie, wówczas przygotowano odpowiednie rozcieńczenie wodą destylowaną. Następnie dodano dokładnie odmierzone pipetą 1 ml roztworu K_2CrO_4 (odczynnik 3) i miareczkowano roztworem AgNO_3 (odczynnik 2), do zmiany zabarwienia roztworu z mleczno–żółtego na ceglasto–czerwony.

Obliczenie wyników

Stężenie jonów chlorkowych Cl^- [$\text{mg Cl}^- / \text{l}$] obliczono według wzoru:

$$\text{Cl}^- = \frac{f \cdot V_a \cdot 1000}{V_{\text{próbki}}} \quad [14]$$

gdzie:

f - miano AgNO_3 [$\text{mg Cl}^- / \text{l}$],

V_a - objętość roztworu AgNO_3 (odczynnik 2), zużyta w trakcie miareczkowania [ml],

$V_{\text{próbki}}$ - objętość próbki użytej do miareczkowania [ml].

2.6. Przewodnictwo elektrolityczne

Przewodnictwo elektrolityczne (ang.: *Electrical Conductivity* – EC), zwane również przewodnością elektryczną, właściwą lub kondunktancją, definiuje się jako zdolność roztworu wodnego do przewodzenia prądu elektrycznego pod wpływem napięcia przyłożonego do dwóch elektrod (APHA, 2005; Chełmicki, 2001). Przewodnictwo elektrolityczne (χ) to przewodność słupa cieczy o grubości 1 cm i przekroju 1 cm^2 . Przewodzenie prądu w roztworze możliwe jest dzięki obecności w nim związków ulegających dysocjacji elektrolitycznej. Przewodnictwo umożliwia zatem wnioskowanie o zawartości jonów rozpuszczonych w wodzie (Ayoko i wsp., 2007; Debels i wsp., 2005; Ntengwe, 2006). Dotyczy to przede wszystkim chlorków, których stężenie jest w znacznym stopniu skorelowane z przewodnictwem (Castañé i wsp., 2006).

Ze względu na łatwość i szybkość oznaczania, przewodnictwo elektrolityczne stanowi popularny i często wyznaczany parametr, który można traktować jako wskaźnik zawartości związków mineralnych w wodzie. Przewodnictwo nie uwzględnia zawartości związków organicznych, gdyż te w znikomym stopniu ulegają dysocjacji (Almeida i wsp., 2007; Yunus i Nakagoshi, 2004).

Przewodnictwo elektrolityczne wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, w przybliżeniu o 2% przy wzroście temperatury o 1°C, dlatego podczas pomiarów zawsze uwzględnia się temperaturę badanego roztworu.

Jednostką, w której najczęściej wyraża się przewodnictwo jest $\mu\text{S}/\text{cm}$. Przewodnictwo elektrolityczne wód powierzchniowych mieści się w przedziale od 50 do 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a jego podwyższona wartość świadczy o dopływie ścieków, głównie przemysłowych, których przewodnictwo może osiągać wartość nawet 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Ahipathy i Puttaiah, 2006; Almeida i wsp., 2007; APHA, 2005; Bellos i Sawidis, 2005; Ngoye i Machiwa, 2004; Pekka i wsp., 2004). Wysokie przewodnictwo elektrolityczne ma woda morska zawierająca duże ilości rozpuszczonych jonów, wzrasta ono również w rejonach silnie zurbanizowanych (Almeida i wsp., 2007; Bellos i Sawidis, 2005; Da Silva i Sacomani, 2001; Eyre i Pepperell, 1999; Ngoye i Machiwa, 2004). Niskie przewodnictwo można zaobserwować w okresie długotrwałych opadów deszczu, które

rozcieńczają wodę w rzekach oraz w przypadku wód pochodzących z topniejącego lodu (Ahipathy i Puttaiah, 2006; Debels i wsp., 2005; Massoud i wsp., 2006; Pekka i wsp., 2004). Berzas Nevado i wsp. (2004) zauważają jednak, że intensywne opady mogą również lokalnie podwyższać przewodnictwo wody, gdyż w ich trakcie może dochodzić do intensywnego wymywania jonów z powierzchni ziemi.

Sprzęt i aparatura

1. Konduktometr firmy Hanna Instruments, z automatyczną kompensacją temperatury, pozwalający na bezpośredni pomiar przewodności;
2. Naczynko na próbki wody, np.: zlewka;
3. Roztwory do kalibracji konduktometru, o przewodnictwie (temp. 25°C): 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ oraz 12 880 $\mu\text{S}/\text{cm}$, również firmy Hanna Instruments.

Wykonanie oznaczenia

Pomiaru przewodnictwa elektrycznego dokonano przy użyciu przenośnego konduktometru pozwalającego na odczytanie wartości przewodnictwa elektrycznego na wyświetlaczu urządzenia. W celu odczytania przewodnictwa zanurzono sondę w badanym roztworze lekko w nią uderzając tak, aby usunąć pęcherzyki powietrza, które mogłyby wpłynąć na wartość odczytu. Konduktometr automatycznie wprowadzał kompensację temperatury. Regularnie przeprowadzano kalibrację urządzenia, zgodnie z zaleceniami producenta.

2.7 Pozostałe parametry fizykochemiczne wody

W celu dokładnego określenia właściwości badanych wód, dokonano również pomiarów temperatury (T) oraz odczynu (pH) analizowanych próbek.

Temperaturę mierzono w *in situ*, w trakcie pobierania próbek wody. Używano do tego celu przenośnego termometru elektronicznego firmy Hanna Instruments. Dokładność pomiaru wynosiła 0,01°C.

Odczyn wody mierzono bezpośrednio po dostarczeniu próbek do laboratorium, wykorzystując pH-metr firmy Hanna Instruments, wyposażony w szklaną elektrodę zespoloną. Regularnie przeprowadzano kalibrację urządzenia, zgodnie z zaleceniami producenta.

Odczyn wody decyduje w znacznej mierze o szybkości przebiegu licznych reakcji chemicznych i biochemicznych w wodzie oraz o rozpuszczalności gazów i związków chemicznych. Może on również wpływać na zapach wody (Ayoko i wsp., 2007; Yuqing i wsp., 2005).

Zmienność odczynu wód rzecznych jest stosunkowo mała, od 6,4 do 8,5, gdyż wody te zawierają: ditlenek węgla, kwas węglowy oraz jony: HCO_3^- i CO_3^{2-} , które tworzą aktywny mechanizm buforujący zmiany pH (Ahipathy i Puttaiah, 2006; Ayoko i wsp., 2007; Bellos i Sawidis, 2005; Debels i wsp., 2005; Martinelli i wsp., 1999).

Wody rzeczne są na ogół obojętne lub lekko zasadowe (Jonnalagadda i Mhere, 2001). Za obniżenie pH wody rzecznej odpowiedzialne są opady atmosferyczne (kwaśne deszcze lub wymywanie różnych substancji w trakcie intensywnych opadów), a także obecność kwasów organicznych powstających w wyniku rozkładu materii organicznej (Ahipathy i Puttaiah, 2006; Ayoko i wsp., 2007; Martinelli i wsp., 1999; Panda i wsp., 2006; Sánchez i wsp., 2007; Simeonov, 2003b; Yunus i Nakagoshi, 2004). Wzrost pH wody może być spowodowany intensywną produkcją pierwotną, która obniża zawartość związków węglanowych w wodzie (Bellos i Sawidis, 2005; O'Farrell i wsp., 2002; Perona i wsp., 1999).

Odczyn wody może być również modyfikowany dopływem ścieków komunalnych lub przemysłowych. W ostatnim przypadku zależy on od rodzaju prowadzonej produkcji, stosowanej technologii oraz sposobu oczyszczania ścieków (Debels i wsp., 2005; Yuqing i wsp., 2005). Wykorzystywanie w rolnictwie nawozów mineralnych, w szczególności azotowych, również przyczynia się do zakwaszenia wód rzecznych (Bellos i Sawidis, 2005).

Temperatura wody jest jednym z najważniejszych czynników fizycznych, regulujących procesy życiowe oraz rozpuszczalność niektórych związków chemicznych i gazów w środowisku wodnym (Bellos i Sawidis, 2005). Temperatura w znacznej mierze oddziałuje na organizmy żyjące w rzekach. Wysoka temperatura zmniejsza lepkość wody, powodując szybsze opadanie na dno zawiesin oraz zwiększa szybkość przepływu wody w ciekach (Starmach i wsp., 1979).

Na skutek turbulencji i ciągłego mieszania się wody, w ciekach płynących nie powstaje praktycznie żadne uwarstwienie termiczne. Temperatura wody w ciekach o średniej wielkości rzadko jest stała i zazwyczaj zmienia się w ciągu roku i doby, także w zależności od wysokości nad poziomem morza, występowania roślinności na brzegach cieków (ich zacienienia lub nasłonecznienia), intensywności zasilania wodami podziemnymi

oraz dopływami innych cieków bądź wód przemysłowych lub ścieków podgrzanych (tzw. zanieczyszczenia termiczne) (Ahipathy i Puttaiah, 2006; Allan, 1998; Bellos i Sawidis, 2005; Da Silva i Sacomani, 2001; Dassenakis i wsp., 1998; Debels i wsp., 2005; Lampert i Sommer, 2001; Milovanovic, 2007; Starmach i wsp., 1979). W dużych rzekach niosących wielkie masy wody o znacznej pojemności cieplnej wahania temperatury są mniejsze (Lampert i Sommer, 2001).

3. Metody statystycznej analizy danych i opracowania wyników

Obliczeń oraz analiz statystycznych dokonywano w oparciu o programy:

- Statistica, wersje: 7.1, 8.0, StatSoft Inc.;
- Microsoft Excel, wersja 2003.

V . W Y N I K I B A D A Ń
I D Y S K U S J A

1. Charakterystyka wyników badań cieków wodnych

Analizie poddano próbki wody pobrane z ośmiu cieków zlokalizowanych na obszarze Gminy Gdańsk. Próbki do badań pobierano w latach 2000–2007 (8 lat badań). Z każdego cieku, z wyjątkiem cieku 4 (Rozwójka), pobierano raz w miesiącu dwie próbki, na początku i na końcu cieku.

Szczegółową charakterystykę badanych cieków wodnych oraz lokalizację miejsc poboru próbek wody do badań przedstawiono w rozdziale 1 „Części doświadczalnej”.

W całym okresie badawczym pobrano 1.316 próbek wody (rocznie od 123 próbek w roku 2000 do 180 w latach 2005–2007), wykonując w sumie 12.553 analiz. Uzyskany zbiór danych zawiera pewne braki. Na przestrzeni ośmiu lat badań nie zawsze możliwy był pobór reprezentatywnych próbek wody, nie we wszystkich próbkach oznaczono również wszystkie parametry fizykochemiczne. W latach 2000 i 2004, jakość wody w ciekach badano od kwietnia, natomiast pobór próbek na stanowisku 3a rozpoczęto w kwietniu 2001 roku.

We wszystkich próbkach pobranych z cieków oznaczono osiem parametrów charakteryzujących jakość wód – zawiesiny ogólne (TSS), tlen rozpuszczony (DO), temperaturę wody (T), nasycenie tlenem (OS), biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅), chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) oraz fosfor całkowity (TP) i azot całkowity (TN). Od roku 2004 we wszystkich próbkach wody oznaczano trzy dodatkowe parametry (łącznie było ich 11). Poza ośmioma wyżej wymienionymi określano stężenie chlorków (Cl⁻), przewodnictwo elektrolityczne (EC) oraz odczyn wody (pH).

Ogólną charakterystykę uzyskanych wyników, za pomocą podstawowych miar statystycznych, przedstawiono w Tabelach 4–11. Wyznaczono nie tylko zakres wartości mierzonego parametru i średnią arytmetyczną, ale również medianę, ponieważ przyjmuje się, że jest ona znacznie mniej czuła na wyniki odstające niż średnia arytmetyczna (Łomnicki, 1995). Czcionką pogrubioną zaznaczono najwyższe oraz najniższe wartości średniej arytmetycznej oraz mediany dla danego parametru w danym roku. W nawiasach podano wartości średniej arytmetycznej oraz mediany obliczone po odrzuceniu ekstremalnie odstających wyników.

Szczegółowa analiza danych zestawionych w Tabelach 4–11 pozwala stwierdzić, że właściwości wody dwóch cieków, Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) i Rozwójki (4), wyraźnie odbiegają od właściwości wody w pozostałych ciekach z obszaru Gminy Gdańsk.

Potok Jelitkowski (7, 7a) wyróżnia się spośród wszystkich cieków najmniejszym obciążeniem zanieczyszczeniami. W całym okresie badawczym (lata 2000–2007), ciek ten charakteryzował się najmniejszą zawartością zanieczyszczeń organicznych, czego dowodem są najniższe średnie roczne wartości zarówno biochemicznego (BZT₅), jak i chemicznego (ChZT) zapotrzebowania tlenu. Ponadto w próbkach wody z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) zanotowano najniższe stężenia związków azotu i fosforu (TN, TP). Wyjątek stanowił rok 2000, w którym najniższe średnie stężenie fosforu całkowitego (TP) wykryto w Kanale Raduni (2, 2a). W latach 2002 i 2006, woda w Potoku Jelitkowskim (7, 7a) zawierała najmniej materii zawieszanej (TSS), a w latach 2006 i 2007 miała najniższe stężenie jonów chlorkowych Cl⁻. Oprócz roku 2002, w całym badanym okresie woda Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) była również najbardziej nasycona tlenem rozpuszczonym (OS).

Do cieków raczej czystych i o względnie zbliżonych właściwościach fizykochemicznych wody zaliczyć można Kanał Raduni (2, 2a), Motławę (5, 5a) oraz Strzyżę (1, 1a). Kanał Raduni (2, 2a) charakteryzował się stosunkowo niskim stężeniem fosforu całkowitego (TP), najniższym ze wszystkich cieków w latach 2000 i 2005, małą zawartością jonów chlorkowych Cl⁻ oraz niskim przewodnictwem elektrolitycznym (EC) wody (najniższe stężenia Cl⁻ oraz EC w latach 2004 i 2005). Wody rzeki Motławy (5, 5a) znamionowała niska zawartość materii zawieszanej (TSS), średnio najniższa ze wszystkich cieków w latach 2000, 2001, 2003 oraz 2004. Z kolei Strzyża (1, 1a), oprócz największej koncentracji zawiesiny (TSS) w latach 2000 i 2001, wyróżniła się najwyższym stężeniem tlenu rozpuszczonego (DO) w latach 2002, 2004 oraz 2006.

Bardziej zanieczyszczone od Kanału Raduni (2, 2a), Strzyży (1, 1a) oraz Motławy (5, 5a) wydają się być trzy inne cieki: Martwa Wisła (3, 3a), Potok Siedlicki (6, 6a) oraz Potok Oruński (8, 8a). Martwa Wisła (3, 3a) zwraca uwagę niezwykle wysokimi średnimi rocznymi stężeniami fosforu całkowitego (TP), najwyższym stężeniem jonów chlorkowych Cl⁻ oraz najwyższym przewodnictwem elektrolitycznym (EC) wody. Próbkę pobraną z Martwej Wisły (3, 3a) w roku 2007 zawierała również średnio najwięcej ze wszystkich cieków azotu całkowitego (TN). Dla Potoku Siedlickiego (6, 6a) specyficzna jest dość znaczna i zmienna w czasie zawartość materii zawieszanej (TSS) w wodzie (najwyższa w latach 2003, 2006 i 2007), a w roku 2004 w potoku tym zanotowano również najwyższą spośród wszystkich cieków wartość BZT₅. Potok Oruński (8, 8a), podobnie jak Potok Siedlicki (6, 6a), charakteryzuje się okresowym wzrostem koncentracji materii zawieszanej (TSS). W przypadku Potoku Oruńskiego (8, 8a), najwyższe spośród badanych cieków stężenia TSS stwierdzono w latach 2002, 2004 i 2005. Potok Oruński (8, 8a) to także ciek

o najniższej średniej temperaturze wody (T) w latach 2001–2005. Należałoby również zaznaczyć, że w potoku tym stwierdzono pewien wzrost, w stosunku do innych cieków, zanieczyszczeń organicznych, co potwierdzają wysokie wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) w roku 2004, biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅) w 2005 oraz podwyższony odczyn wody (pH).

Drugim, obok Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) ciekami o poziomie zanieczyszczenia wody znacznie odbiegającym od pozostałych jest Rozwójka (4), w której w całym okresie badawczym niemal wszystkie parametry fizykochemiczne osiągnęły ekstremalne wartości. Niskie nasycenie tlenem (OS) wody w Rozwójce (4) będące wynikiem najniższego ze wszystkich cieków średniego stężenia tlenu rozpuszczonego (DO) oraz najwyższej temperatury (T), wskazywać może na znaczny stopień obciążenia wody zanieczyszczeniami. Odzwierciedlają to najwyższe średnie wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), oprócz roku 2004, oraz najwyższe ze wszystkich cieków biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅), za wyjątkiem lat 2004 i 2005. Ciek Rozwójka (4) charakteryzował się przy tym do roku 2006 najwyższym stężeniem azotu całkowitego (TN), a w latach 2000–2003 również fosforu całkowitego (TP). Zaobserwowano w nim również najniższy spośród wszystkich cieków odczyn wody (pH).

Analizując zmienność parametrów fizykochemicznych w trakcie ośmiu lat badań stwierdzono, że w większości cieków wraz z upływem lat zmniejsza się zawartość zanieczyszczeń organicznych utlenianych przez mikroorganizmy oraz silny utleniacz, czyli obniża się średnia roczna wartość BZT₅ i ChZT. W przypadku Strzyży (1, 1a), Kanału Raduni (2, 2a), Rozwójki (4), Motławy (5, 5a) oraz Potoku Jelitkowskiego (7, 7a), poprawa zauważalna jest od roku 2003, w przypadku Martwej Wisły (3, 3a) nastąpiła ona od roku 2004, natomiast w Potoku Oruńskim (8, 8a) najpóźniej, bo dopiero od roku 2005.

Pewne tendencje wystąpiły również w przypadku stężenia tlenu rozpuszczonego (DO) w wodzie. W siedmiu z badanych cieków najwyższe stężenie tlenu obserwowano w roku 2005, a najniższe w roku 2000. Wyjątek stanowiła Rozwójka (4), w której sytuacja była dokładnie odwrotna, z najniższym średnim stężeniem tlenu w 2005 roku oraz najwyższym w roku 2000.

Wraz z upływem lat w badanych ciekach sukcesywnie wzrastało średnie roczne stężenie substancji biogenicznych. W przypadku fosforu całkowitego (TP) dotyczyło to szczególnie dwóch cieków – Motławy (5, 5a) oraz Potoku Siedlickiego (6, 6a). Wyraźnie podwyższoną zawartość azotu całkowitego (TN) w wodzie zaobserwowano natomiast we wszystkich ciekach. Najwcześniej wzrost ten wystąpił w Martwej Wiśle (3, 3a) i Rozwójce

(4), od 2003 roku, potem miał miejsce w Potoku Jelitkowskim (7, 7a), Kanale Raduni (2, 2a), Strzyży (1, 1a) oraz Potoku Oruńskim (8, 8a), od 2005 roku, a najpóźniej, od roku 2006, w wodach Potoku Siedlickiego (6, 6a) oraz Motławy (5, 5a).

Analiza wartości parametrów fizykochemicznych próbek wody wskazuje, że najczęściej krańcowo rozbieżnych obserwacji wystąpiło w przypadku stężenia zawiesin ogólnych (TSS). Fakt ten można tłumaczyć tym, że w wodzie może dochodzić do nagłego i znaczącego podwyższenia stężenia materii zawieszanej (TSS) wskutek gwałtownego zwiększenia przepływu wody w cieku. Przepływ wody wzrasta w wyniku wystąpienia intensywnego opadu deszczu, w szczególności po dłuższym okresie bezdeszczowym. Znaczny przepływ wody może powodować podrywanie ziarenek piasku oraz innych cząstek (pylastych i ilastych drobin) z dna i brzegu cieku. Drugą przyczyną tak skrajnie różnej zawartości zawiesin ogólnych (TSS) może być wyjątkowo intensywna produkcja pierwotna w chwili poboru próbki do badań. Ponieważ ekstremalne wyniki obserwowano głównie w miesiącach wiosenno–letnich, od maja do września, kiedy znacznie wzrasta tempo procesu fotosyntezy, ostatnie wyjaśnienie wydaje się być bardziej prawdopodobne. Skrajnie rozbieżne wartości stężeń zawiesin ogólnych (TSS) najczęściej notowano w próbkach pobranych ze Strzyży (1, 1a) oraz Potoku Oruńskiego (8, 8a), rzadziej z Potoków: Siedlickiego (6, 6a) i Jelitkowskiego (7, 7a) oraz z Kanału Raduni (2, 2a).

Dość dużą zmienność wyników zaobserwowano także w przypadku stężenia jonów chlorkowych (Cl⁻) oraz przewodnictwa elektrolitycznego (EC) wody. Wzrost obu parametrów mógł być spowodowany okresowym dopływem ścieków, zanieczyszczeń albo napływem wody o odmiennym charakterze, pochodzącej z innej rzeki lub wody morskiej.

Tabela 4
Statystyka opisowa wyników analiz wód w roku 2000

Nazwa ciek (liczba próbek)	Parametry statystyczne	TSS [mg/l]	DO [mg O ₂ /l]	T [°C]	OS [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	ChZT [mg O ₂ /l]	TP [mg/l]	TN [mg/l]
Strzyża 1, 1a (15)	zakres wartości	5,0 – 1208,0 (5,0 – 88,0)	5,2 – 10,9	7,0 – 19,0	52,4 – 89,5	1,9 – 11,0	5,4 – 25,5	0,02 – 0,22	0,60 – 5,85
	średnia arytm.	133,6 (18,8)	8,6	12,1	79,2	5,2	12,9	0,12	2,33
	mediana	12,6 (12,0)	9,1	12,0	83,9	4,3	9,7	0,12	1,68
Kanał Raduni 2, 2a (18)	zakres wartości	3,0 – 48,0	4,9 – 11,0	5,7 – 19,0	46,7 – 94,0	1,3 – 7,2	4,4 – 14,3	0,01 – 0,16	0,29 – 8,40
	średnia arytm.	13,4	7,8	12,6	71,8	4,1	9,8	0,07	1,78
	mediana	8,5	7,5	11,8	75,0	4,2	9,6	0,07	0,95
Martwa Wisła 3 (9)	zakres wartości	5,0 – 18,0	5,8 – 12,2	7,0 – 21,5	61,2 – 106,2	2,1 – 7,7	8,0 – 19,6	0,03 – 0,46	0,39 – 3,35
	średnia arytm.	11,8	8,4	13,1	79,9	5,0	11,8	0,11	1,35
	mediana	12,0	8,0	12,0	77,8	5,0	11,1	0,08	1,10
Rozwójka 4 (9)	zakres wartości	8,0 – 26,0	1,6 – 8,3	7,0 – 18,3	15,9 – 75,7	1,6 – 12,3	11,8 – 28,4	0,02 – 0,91	0,61 – 6,39
	średnia arytm.	16,3	5,2	12,7	48,7	7,9	18,8	0,49	3,02
	mediana	14,0	5,1	12,2	50,9	7,8	16,5	0,63	2,93
Motława 5, 5a (18)	zakres wartości	4,3 – 17,0	4,5 – 10,5	7,9 – 19,2	47,3 – 88,9	1,4 – 7,9	6,0 – 22,3	0,02 – 0,16	0,21 – 6,23
	średnia arytm.	7,6	7,8	12,9	72,4	4,2	10,4	0,09	1,5
	mediana	6,5	8,8	11,9	76,6	3,7	9,7	0,10	1,1
Potok Siedlicki 6, 6a (18)	zakres wartości	3,5 – 432,0 (3,5 – 18,0)	4,6 – 10,7	6,4 – 18,0	47,2 – 88,6	2,5 – 8,9	5,4 – 14,4	0,02 – 0,14	0,74 – 1,99
	średnia arytm.	54,7 (8,9)	8,3	12,3	76,4	4,6	10,1	0,08	1,3
	mediana	8,3 (7,0)	8,4	11,4	80,3	4,3	10,2	0,09	1,3
Potok Jelitkowski 7, 7a (18)	zakres wartości	2,0 – 29,0	6,1 – 10,5	6,0 – 19,0	57,4 – 92,3	1,2 – 6,1	4,0 – 19,1	0,01 – 0,62	0,11 – 4,06
	średnia arytm.	10,1	8,8	12,3	81,0	3,5	9,7	0,10	1,1
	mediana	7,5	9,0	12,1	81,8	3,4	9,1	0,07	0,93
Potok Oruński 8, 8a (18)	zakres wartości	4,0 – 532,0 (4,0 – 59,0)	5,1 – 11,2	5,8 – 17,5	48,0 – 89,8	1,3 – 6,7	7,2 – 21,0	0,04 – 0,22	0,52 – 5,39
	średnia arytm.	49,7 (12,2)	8,1	12,3	75,2	4,2	12,5	0,10	1,62
	mediana	8,5 (8,0)	8,1	12,6	76,9	4,5	11,8	0,08	1,32

Tabela 5
Statystyka opisowa wyników analiz wód w roku 2001

Nazwa ciek (liczba próbek)	Parametry statystyczne	TSS [mg/l]	DO [mg O ₂ /l]	T [°C]	OS [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	ChZT [mg O ₂ /l]	TP [mg/l]	TN [mg/l]
Strzyża 1, 1a (24)	zakres wartości	3,5 – 312,0 (3,5 – 71,0)	6,8 – 11,8	1,1 – 20,2	65,9 – 97,5	2,0 – 9,5	5,5 – 21,8	0,01 – 0,88	0,72 – 4,00
	średnia arytm.	48,7 (23,4)	9,2	10,9	81,7	4,3	11,3	0,19	1,68
	mediana	20,0 (15,2)	9,0	11,4	82,5	3,5	9,7	0,17	1,49
Kanał Raduni 2, 2a (20)	zakres wartości	5,5 – 75,0	5,4 – 11,9	1,1 – 19,2	56,0 – 100,9	1,0 – 7,8	2,6 – 20,1	0,02 – 0,81	0,57 – 2,84
	średnia arytm.	20,3	9,0	11,0	79,6	3,4	10,1	0,18	1,42
	mediana	12,5	8,9	12,2	81,3	3,5	9,2	0,11	1,31
Martwa Wisła 3, 3a (21)	zakres wartości	6,0 – 27,0	5,0 – 11,1	1,2 – 20,5	53,7 – 102,2	1,1 – 6,8	4,6 – 21,5	0,07 – 2,46	0,31 – 4,93
	średnia arytm.	13,1	8,5	11,9	78,7	4,3	13,3	0,49	1,48
	mediana	13,0	9,3	14,7	79,2	4,3	13,7	0,28	1,50
Rozwójka 4 (12)	zakres wartości	5,0 – 44,0	1,8 – 10,3	2,0 – 21,4	19,0 – 74,7	5,7 – 10,3	12,3 – 26,6	0,12 – 1,32	1,20 – 4,87
	średnia arytm.	16,7	5,0	11,6	44,6	8,1	19,3	0,64	2,91
	mediana	15,0	4,9	13,4	47,2	8,6	18,5	0,60	2,92
Motława 5, 5a (24)	zakres wartości	2,5 – 14,0	4,8 – 11,4	1,2 – 21,2	50,6 – 99,6	1,0 – 6,6	3,6 – 17,3	0,05 – 0,25	0,62 – 5,43
	średnia arytm.	8,3	8,5	11,5	76,8	3,5	9,9	0,12	1,62
	mediana	7,9	8,9	12,0	78,9	2,9	9,0	0,12	1,22
Potok Siedlicki 6, 6a (19)	zakres wartości	3,0 – 60,0	6,5 – 12,0	1,5 – 19,2	67,5 – 99,3	2,0 – 7,4	5,6 – 16,6	0,02 – 0,45	0,50 – 2,85
	średnia arytm.	20,9	9,0	10,8	79,1	3,8	10,2	0,14	1,55
	mediana	14,0	9,0	10,1	77,5	3,6	9,9	0,11	1,34
Potok Jelitkowski 7, 7a (24)	zakres wartości	4,0 – 30,0	6,7 – 13,0	2,0 – 20,5	64,9 – 99,9	0,9 – 6,1	2,6 – 23,3	0,01 – 0,24	0,17 – 6,60
	średnia arytm.	11,3	9,7	10,5	84,8	2,4	8,4	0,09	0,87
	mediana	10,8	9,7	11,2	86,2	2,0	6,6	0,09	0,58
Potok Oruński 8, 8a (24)	zakres wartości	4,0 – 55,0	6,6 – 12,2	2,0 – 18,1	67,2 – 92,0	1,6 – 5,7	6,3 – 18,8	0,03 – 0,42	0,42 – 2,95
	średnia arytm.	20,7	9,0	10,3	78,3	3,5	11,9	0,16	1,86
	mediana	17,3	9,3	11,7	77,4	3,3	11,7	0,12	1,83

Tabela 6
Statystyka opisowa wyników analiz wód w roku 2002

Nazwa ciek (liczba próbek)	Parametry statystyczne	TSS [mg/l]	DO [mg O ₂ /l]	T [°C]	OS [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	ChZT [mg O ₂ /l]	TP [mg/l]	TN [mg/l]
Strzyża 1, 1a (24)	zakres wartości	4,5 – 200,0 (4,5 – 28,0)	7,3 – 13,1	2,4 – 20,5	67,1 – 138,2	0,9 – 8,6	5,8 – 19,2	0,01 – 0,98	0,56 – 1,98
	średnia arytm.	20,4 (12,6)	10,1	10,5	89,5	3,5	12,3	0,16	1,18
	mediana	10,6 (10,2)	9,9	7,1	89,6	3,7	12,5	0,12	1,14
Kanał Raduni 2, 2a (23)	zakres wartości	5,6 – 46,0	2,2 – 13,2	0,4 – 21,7	23,4 – 108,5	0,8 – 15,3	6,3 – 35,7	0,04 – 0,33	0,21 – 3,10
	średnia arytm.	14,15	8,6	11,2	74,7	5,0	14,5	0,16	1,78
	mediana	13,0	9,0	7,1	76,2	4,0	13,2	0,14	1,66
Martwa Wisła 3, 3a (24)	zakres wartości	7,4 – 30,0	6,4 – 13,0	0,5 – 20,8	61,6 – 113,3	1,1 – 8,9	7,4 – 21,0	0,06 – 1,93	0,25 – 4,24
	średnia arytm.	13,0	9,7	11,2	88,3	3,9	13,6	0,61	1,33
	mediana	12,0	9,4	8,6	86,8	3,6	13,7	0,37	1,04
Rozwójka 4 (12)	zakres wartości	8,4 – 35,0	1,1 – 7,9	1,0 – 20,6	13,5 – 58,1	6,4 – 18,4	18,2 – 33,0	0,18 – 1,02	1,28 – 3,78
	średnia arytm.	15,8	4,0	11,8	35,1	10,5	23,1	0,51	2,30
	mediana	11,5	3,6	8,7	29,5	9,0	22,6	0,42	2,23
Motława 5, 5a (24)	zakres wartości	5,5 – 15,0	6,3 – 12,0	1,3 – 21,0	69,5 – 101,5	1,4 – 7,2	8,0 – 25,0	0,05 – 0,24	0,16 – 3,38
	średnia arytm.	9,0	9,2	11,4	82,1	3,2	12,7	0,13	1,26
	mediana	8,6	9,4	7,7	79,6	2,9	11,1	0,12	1,14
Potok Siedlicki 6, 6a (24)	zakres wartości	7,0 – 21,0	6,7 – 12,4	1,7 – 20,9	66,3 – 103,4	1,4 – 8,2	6,1 – 19,4	0,02 – 0,22	0,24 – 2,43
	średnia arytm.	13,5	9,3	10,9	82,0	4,0	11,1	0,12	1,41
	mediana	12,9	9,4	7,6	80,3	3,2	9,6	0,12	1,39
Potok Jelitkowski 7, 7a (24)	zakres wartości	3,6 – 12,4	7,6 – 12,4	1,7 – 19,5	79,9 – 96,0	0,5 – 5,0	5,2 – 15,0	0,02 – 0,22	0,12 – 2,01
	średnia arytm.	7,3	10,0	10,7	87,8	2,2	8,8	0,09	0,73
	mediana	7,3	9,8	7,5	87,3	1,9	8,2	0,09	0,68
Potok Oruński 8, 8a (24)	zakres wartości	8,5 – 35,0	7,5 – 12,1	1,5 – 20,5	69,8 – 95,8	1,8 – 9,4	6,4 – 20,5	0,06 – 0,28	0,72 – 2,92
	średnia arytm.	18,7	9,7	9,9	83,7	3,9	13,4	0,17	1,89
	mediana	14,8	9,3	6,5	83,1	3,4	14,8	0,17	1,90

Tabela 7
Statystyka opisowa wyników analiz wód w roku 2003

Nazwa ciek (liczba próbek)	Parametry statystyczne	TSS [mg/l]	DO [mg O ₂ /l]	T [°C]	OS [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	ChZT [mg O ₂ /l]	TP [mg/l]	TN [mg/l]
Strzyża 1, 1a (24)	zakres wartości	1,9 – 45,0	7,0 – 12,6	0,1 – 22,2	71,1 – 92,4	0,7 – 6,4	4,1 – 18,8	0,02 – 0,70	0,9 – 4,73
	średnia arytm.	12,8	9,9	9,6	85,0	3,6	7,5	0,18	2,24
	mediana	8,6	9,8	8,5	86,4	3,5	6,6	0,13	1,90
Kanał Raduni 2, 2a (21)	zakres wartości	2,0 – 38,3	6,0 – 12,4	0,4 – 21,9	68,1 – 102,3	0,8 – 8,6	4,1 – 16,5	0,03 – 0,50	0,80 – 4,35
	średnia arytm.	10,7	9,3	11,8	83,2	3,2	7,4	0,19	2,32
	mediana	5,6	9,4	12,5	83,1	2,3	5,0	0,17	1,90
Martwa Wisła 3, 3a (23)	zakres wartości	2,0 – 39,6	6,2 – 12,4	0,1 – 22,8	69,5 – 105,1	1,1 – 7,1	5,5 – 14,6	0,03 – 1,53	0,10 – 4,80
	średnia arytm.	10,5	9,7	10,9	87,7	4,1	9,5	0,52	2,07
	mediana	7,0	9,4	8,2	86,4	4,1	9,4	0,38	1,70
Rozwójka 4 (9)	zakres wartości	2,0 – 18,0	1,4 – 9,6	8,1 – 20,0	14,3 – 82,1	0,7 – 8,2	7,3 – 18,0	0,04 – 1,40	1,44 – 5,92
	średnia arytm.	9,0	3,4	14,7	32,8	5,1	11,4	0,64	4,07
	mediana	8,5	2,5	16,2	26,4	5,4	11,3	0,40	4,03
Motława 5, 5a (23)	zakres wartości	0,8 – 26,8	5,0 – 11,4	0,1 – 22,2	54,7 – 101,5	1,5 – 5,7	4,0 – 11,3	0,01 – 0,62	0,50 – 4,65
	średnia arytm.	6,6	8,6	10,6	75,3	2,8	7,0	0,16	2,02
	mediana	3,8	8,8	10,7	73,7	2,6	6,3	0,13	1,80
Potok Siedlicki 6, 6a (23)	zakres wartości	4,0 – 66,7	2,3 – 11,6	0,1 – 20,6	24,0 – 97,9	1,2 – 9,7	3,5 – 14,2	0,02 – 0,44	1,10 – 4,46
	średnia arytm.	20,1	8,7	10,3	75,6	4,0	7,8	0,20	2,65
	mediana	14,8	9,2	9,8	80,4	3,3	6,5	0,18	2,80
Potok Jelitkowski 7, 7a (24)	zakres wartości	1,2 – 18,1	6,8 – 12,9	0,8 – 21,3	74,5 – 103,0	0,5 – 5,8	2,8 – 13,6	0,02 – 0,82	0,50 – 2,10
	średnia arytm.	6,6	10,3	9,5	88,2	2,4	6,1	0,17	1,24
	mediana	6,8	10,6	7,5	89,4	2,0	5,3	0,10	1,19
Potok Oruński 8, 8a (24)	zakres wartości	0,6 – 44,0	6,6 – 12,0	0,1 – 17,2	62,0 – 102,6	0,4 – 6,8	8,0 – 14,2	0,09 – 1,73	1,20 – 4,80
	średnia arytm.	13,1	9,5	8,7	80,3	3,2	10,2	0,25	2,73
	mediana	12,0	9,5	7,3	78,2	2,8	9,4	0,18	2,50

Tabela 8
Statystyka opisowa wyników analiz wód w roku 2004

Nazwa ciek (liczba próbek)	Parametry statystyczne	TSS [mg/l]	DO [mg O ₂ /l]	T [°C]	OS [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	ChZT [mg O ₂ /l]	TP [mg/l]	TN [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	EC [μS·cm ⁻¹]	pH
Strzyża 1, 1a (18)	zakres wartości	2,8 -23,4	7,5 - 12,2	3,9 - 20,1	73,4 -101,2	1,0 - 3,9	4,1 - 8,2	0,07 - 0,33	0,50 - 3,90	26,0 - 247	498 - 1433	7,63 - 8,25
	średnia arytm.	8,9	9,6	13,4	91,3	2,3	6,0	0,15	1,83	62	671	7,92
	mediana	6,8	9,7	13,7	93,0	2,2	6,2	0,14	1,90	45	577	7,89
Kanał Raduni 2, 2a (18)	zakres wartości	2,0 - 32,5	5,3 - 11,8	2,6 - 19,2	57,2 - 95,1	1,0 - 3,4	2,8 - 7,6	0,04 - 0,76	0,50 - 3,80	13,5 - 25,0	360 - 495	7,43 - 8,18
	średnia arytm.	9,2	8,7	13,4	82,2	2,0	5,9	0,15	1,81	18,2	409	7,81
	mediana	5,7	8,7	14,5	82,7	2,0	6,1	0,10	1,75	17,4	401	7,82
Martwa Wisła 3, 3a (18)	zakres wartości	2,0 - 18,8	4,9 - 12,5	2,5 - 21,0	54,3 -115,7	1,0 - 6,2	6,3 - 12,3	0,04 - 2,40	0,50 - 4,30	227 -3212	1248 -11400	7,22 - 8,90
	średnia arytm.	6,8	8,6	14,3	84,1	2,4	8,0	0,43	1,69	1879	6501	7,82
	mediana	5,6	8,1	16,1	83,7	2,0	7,5	0,28	1,60	1983	6500	7,71
Rozwójka 4 (9)	zakres wartości	2,0 - 9,0	1,2 - 7,5	5,2 - 19,1	12,7 - 62,5	1,6 - 6,3	7,3 - 12,4	0,04 - 1,18	1,00 - 4,90	219 - 957	1541 -3944	6,88 - 7,67
	średnia arytm.	3,8	3,2	14,6	31,0	2,8	9,5	0,36	2,89	577	2565	7,36
	mediana	3,4	2,8	17,7	30,3	2,2	10,0	0,25	2,60	581	2380	7,41
Motława 5, 5a (18)	zakres wartości	1,6 - 7,1	4,8 - 10,3	3,1 - 20,5	52,4 - 96,5	1,0 - 3,8	5,2 - 9,2	0,04 - 0,49	0,50 - 4,10	17,4 - 859	67 - 3897	7,15 - 8,24
	średnia arytm.	3,1	8,0	14,6	77,4	2,0	7,0	0,18	1,92	221	1187	7,69
	mediana	2,9	8,1	14,8	77,4	2,0	7,0	0,14	1,85	65	671	7,63
Potok Siedlicki 6, 6a (18)	zakres wartości	2,0 - 55,6	2,6 - 12,6	4,1 - 20,0	27,4 -114,6	1,1 - 7,7	3,6 - 11,3	0,04 - 0,35	0,50 - 4,30	19,1 - 96	457 - 706	7,57 - 8,65
	średnia arytm.	13,2	8,6	14,4	82,3	3,1	6,5	0,16	2,70	35	553	7,94
	mediana	7,2	9,0	17,8	84,1	2,4	6,2	0,15	2,70	30,2	558	7,90
Potok Jelitkowski 7, 7a (18)	zakres wartości	2,0 - 16,9	6,5 - 12,6	4,0 - 19,3	68,9 - 99,1	1,1 - 3,2	2,4 - 6,8	0,04 - 0,38	0,50 - 3,10	16,3 - 56	463 - 604	7,51 - 8,32
	średnia arytm.	5,3	9,5	13,0	89,1	1,9	4,6	0,10	1,67	22,6	523	8,02
	mediana	4,5	9,4	13,5	89,7	1,7	4,9	0,08	1,70	19,4	512	8,02
Potok Oruński 8, 8a (18)	zakres wartości	3,4 - 198,0 (3,4 - 45,0)	6,5 - 13,3	2,9 - 19,1	64,2 - 99,8	1,0 - 5,6	7,0 - 13,1	0,04 - 0,26	0,50 - 4,30	58 - 92	610 - 922	7,61 - 8,63
	średnia arytm.	28,5(18,5)	9,3	12,0	84,2	3,0	10,1	0,15	2,53	74	766	8,07
	mediana	13,5 (13,4)	9,1	12,1	85,4	3,1	10,1	0,15	2,40	72	759	8,10

Tabela 9
Statystyka opisowa wyników analiz wód w roku 2005

Nazwa ciek (liczba próbek)	Parametry statystyczne	TSS [mg/l]	DO [mg O ₂ /l]	T [°C]	OS [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	ChZT [mg O ₂ /l]	TP [mg/l]	TN [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	EC [μS·cm ⁻¹]	pH
Strzyża 1, 1a (24)	zakres wartości	2,2 – 16,8	8,8 – 14,4	2,1 – 18,8	82,9 -104,3	1,4 – 3,4	2,3 – 7,3	0,04 – 0,35	1,50 – 5,60	16,5 – 335	507 – 1536	6,68 – 8,20
	średnia arytm.	6,3	11,1	8,9	94,1	2,3	4,8	0,12	3,05	88	737	7,78
	mediana	5,2	10,9	9,0	92,8	2,3	4,6	0,10	2,90	62	619	7,88
Kanał Raduni 2, 2a (24)	zakres wartości	2,0 – 13,7	5,8 – 14,4	0,5 – 20,0	63,5 – 100,1	1,2 – 3,4	3,4 – 6,4	0,03 – 0,19	1,20 – 5,10	13,3 – 51	352 – 529	6,84 – 8,08
	średnia arytm.	6,4	10,4	10,4	89,9	2,1	4,5	0,09	2,97	19,4	404	7,73
	mediana	6,8	9,9	10,6	93,4	1,9	4,3	0,08	2,80	16,2	397	7,84
Martwa Wisła 3, 3a (24)	zakres wartości	2,0 – 18,0	5,9 – 13,4	0,9 – 21,1	59,8 – 121,0	1,0 – 6,7	5,1 – 11,7	0,04 – 1,69	0,70 – 6,10	283 – 3578	1427 – 10730	6,89 – 8,97
	średnia arytm.	6,3	10,2	10,8	89,0	3,0	7,2	0,53	2,59	1905	6397	7,86
	mediana	4,0	10,6	11,2	89,1	2,8	6,9	0,28	2,35	1798	6175	7,77
Rozwójka 4 (12)	zakres wartości	2,0 – 4,4	0,7 – 3,9	1,5 – 20,6	7,8 – 28,5	1,3 – 5,2	7,3 – 11,1	0,14 – 0,79	3,30 – 6,50	178 – 932	1155 – 18822	7,31 – 7,69
	średnia arytm.	2,9	2,2	11,6	18,6	3,3	9,1	0,37	5,07	500	3724	7,46
	mediana	2,9	2,2	11,8	18,8	2,9	9,3	0,37	5,25	484	2353	7,45
Motława 5, 5a (24)	zakres wartości	2,0 – 9,3	6,1 – 13,5	0,9 – 22,0	66,8 – 113,7	0,9 – 4,6	3,9 – 8,2	0,04 – 0,57	0,70 – 5,80	13,9 – 702	2409 – 2710	7,08 – 8,15
	średnia arytm.	3,8	9,6	11,0	84,2	2,1	5,5	0,13	3,00	200	1096	7,75
	mediana	2,8	9,8	11,2	81,7	2,2	5,4	0,11	2,65	56	665	7,76
Potok Siedlicki 6, 6a (24)	zakres wartości	1,0 – 44,8	5,8 – 13,8	1,4 – 19,2	58,1 – 107,0	1,1 – 4,2	3,5 – 6,8	0,04 – 0,51	1,70 – 6,70	10,9 – 395	445 – 1717	7,51 – 8,15
	średnia arytm.	10,4	10,1	10,2	86,9	2,9	4,9	0,14	3,41	66	674	7,93
	mediana	6,3	9,5	9,3	89,6	3,0	5,1	0,11	3,30	29,4	530	7,96
Potok Jelitkowski 7, 7a (24)	zakres wartości	2,0 – 82,4 (2,0 – 18,8)	8,2 – 13,9	1,0 – 19,5	85,2 – 105,8	0,8 – 4,2	1,9 – 5,5	0,04 – 0,34	0,9 – 5,4	14,2 – 73	447 – 675	7,60 – 8,25
	średnia arytm.	8,3 (5,0)	11,2	9,8	96,4	1,9	3,4	0,09	2,55	23,7	515	7,97
	mediana	3,8 (3,4)	11,1	9,8	96,9	1,7	3,4	0,08	2,35	18,7	512	8,00
Potok Oruński 8, 8a (24)	zakres wartości	2,0 – 36,0	6,1 – 14,9	0,2 – 21,1	66,9 – 104,2	1,3 – 6,7	5,4 – 11,7	0,04 – 0,60	1,10 – 6,90	28,5 – 231	490 – 1183	7,62 – 8,27
	średnia arytm.	15,0	10,6	8,7	88,1	3,5	8,6	0,21	3,69	85	771	7,93
	mediana	13,9	10,6	9,4	90,9	3,4	8,7	0,20	3,75	78	733	7,95

Tabela 10
Statystyka opisowa wyników analiz wód w roku 2006

Nazwa ciek (liczba próbek)	Parametry statystyczne	TSS [mg/l]	DO [mg O ₂ /l]	T [°C]	OS [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	ChZT [mg O ₂ /l]	TP [mg/l]	TN [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	EC [μS·cm ⁻¹]	pH
Strzyża 1, 1a (24)	zakres wartości	2,4 – 104,4 (2,4 – 29,8)	7,1 – 14,5	0,0 – 21,7	75,7 – 98,9	0,8 – 6,2	2,8 – 10,0	0,06 – 0,42	1,50 – 11,46	24,9 – 277	356 – 1368	7,36 – 8,22
	średnia arytm.	15,2 (8,5)	10,2	10,5	88,1	2,9	6,4	0,18	4,97	75	727	7,86
	mediana	6,6 (6,3)	10,2	10,3	89,4	2,7	5,6	0,15	4,76	57	710	7,84
Kanał Raduni 2, 2a (24)	zakres wartości	1,6 – 25,9	5,1 – 13,6	0,1 – 22,4	41,6 – 101,1	1,1 – 6,5	3,5 – 11,1	0,04 – 1,25	2,20 – 10,60	14,2 – 1607	380 – 5570	7,32 – 7,98
	średnia arytm.	7,5	8,9	11,2	78,0	2,8	6,2	0,33	4,80	198	977	7,71
	mediana	4,5	8,3	10,7	82,1	2,6	6,3	0,18	4,60	20,4	435	7,78
Martwa Wisła 3, 3a (24)	zakres wartości	2,1 – 17,5	3,9 – 12,2	0,10 – 22,9	43,5 – 92,1	1,7 – 6,6	4,6 – 18,6	0,10 – 2,14	0,90 – 12,25	192 – 5934	1144 – 10880	7,33 – 7,91
	średnia arytm.	7,2	8,2	11,7	73,2	3,5	8,0	0,63	4,77	2214	6672	7,67
	mediana	5,6	8,1	11,6	73,5	3,0	7,8	0,40	3,9	2053	7125	7,67
Rozwójka 4 (12)	zakres wartości	1,6 – 25,5	0,4 – 6,4	1,3 – 21,5	4,3 – 46,5	2,6 – 7,7	7,5 – 15,6	0,15 – 1,25	2,10 – 15,62	324 – 884	1610 – 3530	7,17 – 8,02
	średnia arytm.	7,1	2,5	12,9	21,7	4,5	9,7	0,52	9,30	605	2632	7,48
	mediana	3,6	1,8	12,7	19,0	3,9	9,5	0,33	9,26	581	2541	7,46
Motława 5, 5a (24)	zakres wartości	2,0 – 49,8	3,1 – 11,7	0,1 – 22,9	35,4 – 85,1	1,6 – 5,8	3,2 – 11,8	0,06 – 0,46	0,16 – 11,81	14,4 – 2557	422 – 8320	7,24 – 8,10
	średnia arytm.	8,8	7,7	11,7	66,4	3,0	6,9	0,24	4,63	465	1971	7,67
	mediana	4,8	7,5	12,1	68,9	2,9	7,2	0,25	4,31	102	1037	7,64
Potok Siedlicki 6, 6a (24)	zakres wartości	4,4 – 57,0	2,6 – 13,2	0,1 – 25,7	28,0 – 93,9	2,3 – 6,9	3,3 – 10,5	0,10 – 0,39	2,70 – 13,70	23,9 – 205	392 – 1164	7,18 – 8,16
	średnia arytm.	20,1	8,3	11,6	72,1	4,0	6,6	0,24	6,60	54	641	7,82
	mediana	17,0	7,4	12,3	73,0	3,2	6,2	0,22	5,80	36	595	7,89
Potok Jelitkowski 7, 7a (24)	zakres wartości	1,7 – 9,3	7,2 – 13,9	0,1 – 21,4	76,4 – 98,9	0,8 – 4,7	2,0 – 9,2	0,04 – 0,21	0,90 – 6,40	11,5 – 43,7	325 – 574	6,38 – 8,13
	średnia arytm.	5,1	10,1	10,9	88,9	2,2	4,7	0,12	3,20	19,7	487	7,85
	mediana	5,1	9,7	12,4	89,7	2,0	4,4	0,12	3,20	18,1	510	7,92
Potok Oruński 8, 8a (24)	zakres wartości	2,1 – 46,4	5,1 – 13,7	0,0 – 23,5	50,1 – 94,7	1,2 – 7,8	5,8 – 11,0	0,07 – 0,46	2,60 – 11,65	30,2 – 221	512 – 1315	7,44 – 8,24
	średnia arytm.	15,1	8,9	10,7	76,7	4,0	8,2	0,23	6,18	89	816	7,87
	mediana	10,6	8,0	11,6	85,5	3,6	8,4	0,22	6,13	78	832	7,89

Tabela 11
Statystyka opisowa wyników analiz wód w roku 2007

Nazwa ciek (liczba próbek)	Parametry statystyczne	TSS [mg/l]	DO [mg O ₂ /l]	T [°C]	OS [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	ChZT [mg O ₂ /l]	TP [mg/l]	TN [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	EC [μS·cm ⁻¹]	pH
Strzyża 1, 1a (24)	zakres wartości	1,2 – 171,8 (1,2 – 38,8)	7,3 – 12,5	1,3 – 20,6	74,9 – 102,0	0,4 – 6,8	4,2 – 10,8	0,01 – 0,79	2,12 – 12,84	6,3 – 394	112 – 1663	7,16 – 9,65
	średnia arytm.	17,1 (10,4)	10,2	10,1	88,9	2,3	7,1	0,18	7,39	70	694	8,03
	mediana	7,3 (7,3)	10,4	9,0	89,7	1,9	6,3	0,12	7,00	44	607	7,98
Kanał Raduni 2, 2a (24)	zakres wartości	0,3 – 83,7 (0,3 – 33,2)	3,1 – 13,1	0,4 – 20,4	34,3 – 119,6	0,4 – 6,6	5,5 – 9,7	0,02 – 0,61	3,60 – 16,70	7,6 – 774	123 – 2628	7,33 – 9,03
	średnia arytm.	11,5 (8,3)	9,0	10,6	78,6	2,6	7,3	0,18	7,80	133	861	7,92
	mediana	6,5 (6,4)	9,7	9,7	79,0	2,2	7,1	0,15	7,40	22,6	532	7,86
Martwa Wisła 3, 3a (24)	zakres wartości	2,0 – 18,2	4,9 – 13,4	0,6 – 22,0	51,2 – 118,5	0,5 – 7,6	6,5 – 12,9	0,06 – 1,1	3,00 – 17,00	21,0 – 3581	490 – 9640	7,48 – 8,48
	średnia arytm.	8,0	9,4	10,4	82,6	3,1	8,8	0,48	8,20	1467	5457	7,87
	mediana	6,9	9,8	9,4	80,3	3,0	8,5	0,32	7,60	1610	6725	7,82
Rozwójka 4 (12)	zakres wartości	0,9 – 12,4	1,9 – 11,3	2,3 – 22,7	18,3 – 104,9	0,9 – 6,8	8,5 – 13,1	0,03 – 1,23	3,17 – 17,1	68 – 679	1204 – 2899	7,22 – 8,28
	średnia arytm.	4,2	4,7	11,4	42,9	4,2	9,9	0,46	10,60	362	2157	7,63
	mediana	3,4	4,5	11,6	38,5	4,7	9,2	0,39	11,10	307	2242	7,51
Motława 5, 5a (24)	zakres wartości	1,1 – 18,8	5,3 – 13,0	0,6 – 21,0	59,2 – 117,4	0,3 – 4,3	5,8 – 11,1	0,02 – 0,24	2,90 – 15,40	11,7 – 640	372 – 3600	7,41 – 8,96
	średnia arytm.	6,1	8,8	10,7	77,3	2,5	7,9	0,15	8,50	156	1195	7,82
	mediana	4,7	9,4	9,9	75,9	2,5	8,0	0,15	8,30	58	942	7,75
Potok Siedlicki 6, 6a (24)	zakres wartości	1,6 – 85,7	4,8 – 12,1	0,3 – 20,7	53,8 – 110,2	0,8 – 5,5	5,7 – 10,6	0,01 – 0,55	2,80 – 15,90	17,0 – 165	435 – 1100	6,36 – 9,07
	średnia arytm.	19,3	8,9	10,7	77,8	3,5	7,8	0,20	8,40	54	672	7,86
	mediana	14,3	9,1	10,4	77,0	3,6	8,0	0,16	8,50	45	633	7,80
Potok Jelitkowski 7, 7a (24)	zakres wartości	1,3 – 21,3	7,2 – 12,7	0,5 – 20,6	75,3 – 105,0	0,4 – 7,2	2,2 – 9,1	0,01 – 0,48	2,50 – 11,10	9,6 – 100,0	296 – 935	7,63 – 8,42
	średnia arytm.	5,7	10,3	10,1	89,3	1,8	4,9	0,14	6,24	27,3	527	7,91
	mediana	4,5	10,4	9,9	89,7	1,4	4,7	0,11	5,80	20,0	507	7,86
Potok Oruński 8, 8a (24)	zakres wartości	4,5 – 41,0	6,1 – 13,2	1,3 – 20,5	63,9 – 114,9	1,9 – 5,8	8,0 – 11,2	0,03 – 0,76	2,41 – 15,00	27,8 – 105	575 – 949	7,37 – 9,37
	średnia arytm.	15,5	9,9	10,3	86,4	4,1	9,3	0,21	7,90	67	740	8,04
	mediana	13,7	10,6	10,0	87,7	4,3	9,2	0,18	7,60	72	750	8,01

2. Interpretacja wyników uzyskanych technikami wielowymiarowymi

Umiejętne stosowanie współczesnych metod analitycznych umożliwia uzyskanie w stosunkowo krótkim czasie dużych zbiorów wyników pomiarowych, opisujących nie tylko zawartość analitu w próbce, ale także właściwości fizykochemiczne badanych próbek. Duża liczba zmiennych występujących w wielowymiarowych zbiorach danych stanowi więc z jednej strony o pełni opisu badanych zjawisk, natomiast z drugiej strony powoduje, że ich poprawna interpretacja jest trudna do wykonania. Istotne trudności interpretacyjne występują szczególnie podczas badania bardzo złożonych procesów zachodzących w środowisku naturalnym. Z tego powodu w ostatnim dziesięcioleciu znacząco wzrosło zainteresowanie zastosowaniem statystycznych technik wielowymiarowych do analizy dużych zbiorów wyników analiz chemicznych.

Do powszechnego użytku wprowadzono tzw. chemometrię. Definiuje się ją jako dział chemii analitycznej zajmujący się projektowaniem eksperymentów chemicznych, optymalizacją metod pomiarowych i opracowywaniem wyników pomiarowych, którego celem jest uzyskanie maksimum użytecznej informacji przy zastosowaniu, m.in. matematyki, statystyki matematycznej, rachunku prawdopodobieństwa, metod numerycznych oraz teorii podejmowania decyzji i techniki komputerowej. Łącząc elementy informatyki i analizy chemicznej, współczesne techniki wielowymiarowe okazały się nadzwyczaj użyteczne, także w analizie jakości wód.

Zasadą działania technik chemometrycznych jest takie przekształcenie danych pomiarowych, aby w sposób czytelny można było zidentyfikować występujące w ich obrębie wewnętrzne zależności. Najczęściej cel osiąga się redukując lub upraszczając strukturę danych (analiza głównych składowych, analiza faktorowa, analiza kanoniczna) albo klasyfikując zmienne lub obiekty do określonych grup (analiza skupień, analiza dyskryminacyjna). W niniejszej pracy do interpretacji danych eksperymentalnych opisujących badane cieciki zastosowano analizę skupień i analizę głównych składowych.

Zaletą analizy skupień w interpretacji wyników badań jest to, że uwzględnia ona całą zmienność zawartą w danych, bez konieczności stosowania jakichkolwiek uogólnień. Stosując analizę skupień dla poszczególnych próbek wody najlepsze wyniki skupiania uzyskano metodą Warda jako sposobem obliczania odległości skupień oraz odległością euklidesową jako miarą odległości pomiędzy obiektami. W celu ujednoczenia miary odległości wiązania obiektów w każdym roku badań, względną miarę odległości wyrażono

w procentach odległości maksymalnej. Liczbę ważnych skupień na dendrogramach określono na podstawie indeksu Sneath'a, przy odległości 33% maksymalnej miary odległości (Astel i Astel, 2006). Wyodrębnione w analizie skupień klastery oznaczano kolejno cyframi rzymskimi, poczynając od prawej strony wykresu. Analizę skupień dla poszczególnych zmiennych sporządzono również stosując metodę aglomeracji Warda, jednak jako miarę odległości wybrano odległość 1-r Pearsona, gdyż zapewnia ona lepszą graficzną prezentację zależności występujących pomiędzy badanymi zmiennymi.

Analiza głównych składowych (PCA) znacznie ułatwia interpretację zbioru wielowymiarowych danych poprzez redukcję wymiarowości oraz przystępny sposób prezentacji wyników. Odbywa się to jednak kosztem utraty informacji. W analizie głównych składowych uwzględnia się jedynie część całej zmienności zawartej w danych.

W analizach opisanych w rozdziałach 3 i 4 części „Wyniki badań” uwzględniono wyniki oznaczania ośmiu parametrów fizykochemicznych w próbkach wody (zawiesiny ogólne – TSS, tlen rozpuszczony – DO, temperatura – T, nasycenie tlenem – OS, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu – BZT₅, chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT, fosfor całkowity – TP oraz azot całkowity – TN). W rozdziale 5 części „Wyniki badań” uwzględniono trzy dodatkowe parametry fizykochemiczne: stężenie chlorków (Cl⁻), przewodnictwo elektrolityczne (EC) oraz odczyn wody (pH).

2.1 Macierz korelacji

Korelacja jest miarą siły wzajemnej zależności pomiędzy zmiennymi losowymi. Najczęściej jest ona ujęta w postaci jednej, syntetycznej wielkości nazywanej współczynnikiem korelacji. Najpopularniejszy jest tzw. współczynnik korelacji r-Pearsona, nazywany również współczynnikiem korelacji liniowej. Wartość współczynnika korelacji określa tak siłę związku, jak i charakter zależności (korelację dodatnią lub ujemną). Zestawienie współczynników korelacji dla wszystkich zmiennych tworzy tzw. macierz korelacji (Dobosz, 2004; Stanisiz, 2007).

W Tabelach 12 i 13 przedstawiono wartości współczynników korelacji liniowej pomiędzy badanymi zmiennymi dla poszczególnych lat. Jeśli, jak to ma miejsce w niniejszej pracy, liczba opracowywanych par wyników przekracza 100, za krytyczną wartość współczynnika korelacji z prawdopodobieństwem 0,05 uznaje się wartość 0,20 (Eckschlager, 1974).

Do opisu i interpretacji zależności pomiędzy danymi zdecydowano się uznać za istotną wartość współczynnika korelacji równą lub większą od 0,30, takie wartości współczynników zostały pogrubione w Tabelach 12 i 13. Wprawdzie wartość współczynnika korelacji równa 0,30 jest uznawana za korelację przeciętną (Stanisz, 2006), jednak według niektórych autorów (Stanisz, 2007; Tabachnik, 1996), w analizie głównych składowych (PCA) można rozpatrywać te macierze korelacji, w których istnieje przynajmniej średnia korelacja między zmiennymi, czyli niektóre współczynniki korelacji przyjmują wartość co najmniej $\geq 0,30$. Rozpatrując wartości współczynników korelacji w badaniach środowiskowych należy przede wszystkim uwzględnić fakt, że w przyrodzie stosunkowo rzadko mamy do czynienia z prostymi i oczywistymi relacjami, a często bywają one wręcz niejednorodne i zmienne (Łomnicki, 1995).

Szczegółowa analiza wartości współczynników korelacji pomiędzy badanymi zmiennymi wykazała istnienie pewnych relacji między parametrami fizykochemicznymi wody, które można uznać za warte podkreślenia. Zdecydowanie najsilniejszą zależność zaobserwowano dla pary zmiennych – zawartość jonów chlorkowych (Cl^-) i przewodnicstwo elektrolityczne (EC) wody, co nie zaskakuje biorąc pod uwagę fakt, że to właśnie ruchliwe w roztworze jony chlorkowe (Cl^-) w znacznej mierze są odpowiedzialne za wielkość przewodnictwa elektrolitycznego wody (EC). W latach 2006 i 2007 współczynnik korelacji pomiędzy tymi zmiennymi wynosił 0,94, najwyższy był w roku 2004 (0,99), a najniższy w roku 2005 (0,87). Obydwa parametry były również w istotnym stopniu skorelowane ze stężeniem fosforu całkowitego (TP), korelacja w zakresie od 0,52 do 0,72.

Wysoka korelacja występowała także pomiędzy stężeniem tlenu rozpuszczonego w wodzie (DO), a nasyceniem wody tlenem (OS). W roku 2000 korelacja ta osiągnęła największą wartość i wynosiła 0,93, niższa okazała się w latach 2004–2007 (od 0,84 do 0,88), a najniższa w latach 2001–2003 (od 0,74 do 0,78). Stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) wydaje się również być w znacznym stopniu uzależnione od temperatury wody (T), co potwierdzają współczynniki korelacji o wartości od -0,61 w roku 2002 do -0,72 w roku 2006. Jest to zależność odwrotnie proporcjonalna, wraz ze wzrostem temperatury (T), maleje stężenie tlenu rozpuszczonego (DO). Z analizy wartości współczynników korelacji wynika także, że podobna relacja odnosi się w niektórych latach do temperatury (T) oraz zawartości azotu całkowitego (TN) w wodzie (korelacja -0,54 w latach 2002 i 2007, brak istotnej korelacji w latach 2000, 2001, 2003 i 2006).

Pewną zależność (również odwrotną) notowano w pojedynczych przypadkach dla stężenia tlenu rozpuszczonego (DO) oraz chemicznego (ChZT) i biochemicznego (BZT₅) zapotrzebowania tlenu. Najwyższą korelację pomiędzy ChZT a DO stwierdzono w roku

2001 (-0,68), a pomiędzy BZT₅ i DO w roku 2002 (-0,60). Wyjątkowo niskie wartości współczynnika korelacji stwierdzono natomiast w roku 2003, -0,14 dla pary zmiennych BZT₅ i DO oraz 0,06 dla ChZT i DO.

Wzajemne relacje wykryto pomiędzy poziomem nasycenia wody tlenem (OS) oraz chemicznym (ChZT) i biochemicznym (BZT₅) zapotrzebowaniem tlenu. Najwyższa korelacja dla par zmiennych – OS i ChZT oraz OS i BZT₅ wystąpiła w roku 2002, w obu przypadkach wynosiła 0,52. Ujemną korelację zaobserwowano także pomiędzy nasyce- niem wody tlenem (OS) a stężeniem azotu całkowitego (TN). Wprawdzie w latach 2000 oraz 2004 wartość współczynnika korelacji wyniosła jedynie odpowiednio -0,20 oraz -0,19, to w roku 2006 korelacja pomiędzy OS i TN osiągnęła wartość -0,60. Nasycenie wody tlenem (OS) wydaje się być również w pewnej współzależności z odczynem wody (pH). Współczynniki korelacji między obiema zmiennymi mieściły się w przedziale od 0,31 w roku 2007 do 0,57 rok wcześniej (2006).

W każdym roku badań stwierdzono wysoką korelację pomiędzy chemicznym (ChZT) i biochemicznym (BZT₅) zapotrzebowaniem tlenu, w zakresie od 0,51 do 0,77. Wyjątek stanowił rok 2004, w którym korelacja między tymi parametrami wynosiła jedynie 0,44.

Chemiczne (ChZT) i biochemiczne (BZT₅) zapotrzebowanie tlenu to dwa charaktery- styczne parametry, które w ośmioletnim okresie badawczym w pewnym stopniu korelują z zawartością materii zawieszanej w wodzie (TSS), korelacja od 0,30 dla par zmiennych ChZT i TSS w roku 2007 do 0,39 dla zmiennych BZT₅ i TSS w latach 2005 i 2006.

Tabela 12
Wartości współczynników korelacji pomiędzy badanymi zmiennymi w latach 2000–2003

	TSS	DO	T	OS	BZT ₅	ChZT	TP
2000							
DO	-0,01						
T	0,13	-0,65					
OS	0,06	0,93	-0,34				
BZT ₅	0,18	-0,28	0,07	-0,28			
ChZT	0,35	-0,32	0,14	-0,31	0,76		
TP	-0,03	-0,28	-0,09	-0,39	0,24	0,28	
TN	0,01	-0,18	-0,00	-0,20	0,19	0,19	0,27
2001							
DO	-0,15						
T	0,21	-0,69					
OS	-0,04	0,78	-0,10				
BZT ₅	0,36	-0,60	0,37	-0,50			
ChZT	0,33	-0,68	0,54	-0,46	0,77		
TP	0,06	-0,23	0,02	-0,30	0,38	0,34	
TN	0,01	-0,14	-0,26	-0,40	0,11	0,13	0,23
2002							
DO	0,07						
T	-0,05	-0,61					
OS	0,03	0,74	0,05				
BZT ₅	0,15	-0,60	0,31	-0,52			
ChZT	0,06	-0,57	0,23	-0,52	0,75		
TP	0,09	-0,09	-0,07	-0,15	0,20	0,15	
TN	0,10	0,13	-0,54	-0,27	0,15	0,15	0,19
2003							
DO	0,05						
T	-0,01	-0,68					
OS	0,06	0,77	-0,06				
BZT ₅	0,35	-0,14	0,15	-0,04			
ChZT	0,32	0,06	-0,26	-0,13	0,58		
TP	-0,07	-0,14	0,00	-0,13	0,19	0,27	
TN	0,23	-0,16	-0,10	-0,31	0,38	0,52	0,07

Tabela 13
Wartości współczynników korelacji pomiędzy badanymi zmiennymi w latach 2004–2007

	TSS	DO	T	OS	BZT ₅	ChZT	TP	TN	Cl ⁻	EC
2004										
DO	-0,04									
T	0,11	-0,63								
OS	0,01	0,88	-0,20							
BZT ₅	0,08	0,15	-0,10	0,14						
ChZT	0,33	-0,27	0,05	-0,31	0,44					
TP	0,00	-0,18	0,05	-0,19	0,07	0,16				
TN	0,06	0,03	-0,33	-0,19	0,00	0,23	-0,09			
Cl ⁻	-0,05	-0,11	0,06	-0,07	0,05	0,26	0,54	-0,10		
EC	-0,05	-0,14	0,09	-0,09	0,04	0,29	0,52	-0,10	0,99	
pH	0,27	0,31	0,15	0,50	0,32	0,09	-0,22	-0,17	-0,10	-0,10
2005										
DO	0,10									
T	0,01	-0,65								
OS	0,13	0,84	-0,16							
BZT ₅	0,39	-0,17	0,12	-0,14						
ChZT	0,24	-0,25	-0,02	-0,36	0,58					
TP	0,11	-0,15	0,04	-0,20	0,37	0,44				
TN	0,02	-0,08	-0,30	-0,34	0,12	0,31	0,07			
Cl ⁻	-0,02	-0,08	0,06	-0,07	0,26	0,41	0,72	-0,10		
EC	-0,04	-0,18	0,05	-0,19	0,26	0,40	0,66	-0,05	0,87	
pH	0,22	0,29	0,05	0,41	0,22	0,02	0,01	-0,06	0,01	-0,05
2006										
DO	0,02									
T	0,09	-0,72								
OS	0,09	0,85	-0,28							
BZT ₅	0,39	-0,50	0,55	-0,31						
ChZT	0,27	-0,59	0,46	-0,49	0,71					
TP	0,08	-0,29	0,26	-0,24	0,40	0,43				
TN	0,10	-0,56	0,23	-0,60	0,40	0,49	0,25			
Cl ⁻	-0,08	-0,16	0,11	-0,14	0,16	0,36	0,59	0,08		
EC	-0,09	-0,16	0,09	-0,14	0,17	0,40	0,60	0,06	0,94	
pH	0,12	0,49	-0,14	0,57	-0,11	-0,25	-0,24	-0,40	-0,19	-0,18
2007										
DO	-0,01									
T	-0,02	-0,64								
OS	-0,03	0,84	-0,13							
BZT ₅	0,40	-0,37	0,41	-0,19						
ChZT	0,30	-0,15	-0,14	-0,28	0,51					
TP	0,29	-0,25	0,01	-0,31	0,44	0,44				
TN	0,14	0,04	-0,54	-0,34	-0,03	0,27	0,24			
Cl ⁻	-0,06	-0,02	0,02	-0,01	0,15	0,18	0,52	0,05		
EC	-0,09	-0,04	-0,04	-0,07	0,13	0,26	0,58	0,09	0,94	
pH	-0,04	0,16	0,18	0,31	0,12	-0,11	-0,19	-0,19	-0,00	-0,05

3. Różnicowanie cieków wodnych pod względem jakości wód na przestrzeni ośmiu lat badań

3.1 Analiza skupień (CA)

Sposób grupowania próbek wody w poszczególnych latach badań

Analiza skupień umożliwia grupowanie wszystkich próbek wody (przypadki), pobranych do badań w poszczególnych latach, w okresie od 2000 do 2007 roku, w formie dendrogramu (drzewa). W celu ułatwienia opisu uzyskanych dendrogramów, sposób grupowania próbek wody z badanych cieków w okresie badawczym, w latach 2000–2007, przy uwzględnieniu ośmiu parametrów fizykochemicznych wody, przedstawiono w Tabelach 14–21.

Szczegółowa analiza dendrogramów pozwala wskazać pewne prawidłowości i analogie w zmienności wyników pomiarów na przestrzeni ośmiu lat badań. Zastosowanie analizy skupień umożliwiło wydzielenie w każdym roku kilku skupień próbek o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych wody.

Najmniej, bo jedynie dwa skupienia, wyodrębniono w roku 2000 (Tabela 14, Rys. 16A). Pierwsze z nich (I) obejmuje większość (96%) badanych próbek wody, natomiast drugie (II) jedynie pięć próbek pobranych w czerwcu 2000 roku ze Strzyży (stanowiska 1 i 1a), Potoku Siedlickiego (6, 6a) oraz Potoku Oruńskiego (8). Próbki należące do skupienia II są połączone w maksymalnej odległości z próbkami stanowiącymi skupienie I, gdyż charakteryzuje je wyjątkowo wysoka zawartość materii zawieszonych (TSS), od 40 do nawet 100 razy przekraczająca wartość środkową (medianę). Prawdopodobne wydaje się zatem, że pięć próbek tworzących skupienie II w tak znacznym stopniu odbiega od próbek ze skupienia I, że te ostatnie mimo pewnej różnorodności stały się do siebie tak podobne, że wydzielono je jako odrębne skupienie I. W roku 2000 analiza skupień słabo zróżnicowała więc próbki wody.

Z kolei w roku 2005 przy wykorzystaniu analizy skupień uzyskano trzy odrębne grupy próbek w odległości poniżej 33% odległości maksymalnej (Tabela 19, Rys. 17B). Skupienie I jest najliczniejszym i skupia ok. 65% wyników, skupienie II zawiera 50 próbek, co daje ok. 28% wyników. Skupienia I i II mają zbliżony skład, gdyż łączą się ze sobą w odległości 44% odległości maksymalnej, natomiast z najbardziej odległym skupieniem III łączą się dopiero w maksymalnej mierze odległości. Skupienie I zawiera wszystkie próbki pobrane ze Strzyży (1, 1a), Potoku Jelitkowskiego (7, 7a), jednego stanowiska zlokalizowanego na Kanale Raduni (2) oraz większość próbek ze stanowisk na

Martwej Wiśle (3a), Potoku Siedlickim (6a) oraz Oruńskim (8, 8a). Charakteryzuje je najwyższe nasycenie tlenem (OS), większe stężenie tlenu rozpuszczonego (DO), a niższe azotu całkowitego (TN) niż pozostałych skupień.

Tabela 14
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w roku 2000

Nazwa ciekłu	Liczba próbek z danego ciekłu	Liczba próbek w kolejnych skupieniach	
		numer skupienia	
		I	II
Strzyża (1)	6	5	1
Strzyża (1a)	9	8	1
Kanał Raduni (2)	9	9	
Kanał Raduni (2a)	9	9	
Martwa Wisła (3)	9	9	
Rozwójka (4)	9	9	
Motława (5)	9	9	
Motława (5a)	9	9	
Potok Siedlicki (6)	9	8	1
Potok Siedlicki (6a)	9	8	1
Potok Jelitkowski (7)	9	9	
Potok Jelitkowski (7a)	9	9	
Potok Oruński (8)	9	8	1
Potok Oruński (8a)	9	9	
Łącznie	123	118 (96%)	5 (4%)

Tabela 15
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w roku 2001

Nazwa ciekłu	Liczba próbek z danego ciekłu	Liczba próbek w kolejnych skupieniach			
		numer skupienia			
		I	II	III	IV
Strzyża (1)	12	3	7		2
Strzyża (1a)	12	8	4		
Kanał Raduni (2)	12	7	3	2	
Kanał Raduni (2a)	8	5	2	1	
Martwa Wisła (3)	12	9		3	
Martwa Wisła (3a)	9	5	1	3	
Rozwójka (4)	12	1		11	
Motława (5)	12	10		2	
Motława (5a)	12	8		4	
Potok Siedlicki (6)	7	2	2	3	
Potok Siedlicki (6a)	12	4	6	2	
Potok Jelitkowski (7)	12	7	1	4	
Potok Jelitkowski (7a)	12	9		3	
Potok Oruński (8)	12	2	4	5	
Potok Oruński (8a)	12	5	4	3	
Łącznie	168	85 (51%)	34 (20%)	46 (27%)	2 (2%)

Tabela 16
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w roku 2002

Nazwa ciek	Liczba próbek z danego ciek	Liczba próbek w kolejnych skupieniach				
		numer skupienia				
		I	II	III	IV	V
Strzyża (1)	12	4	2	6		
Strzyża (1a)	12	7		4	1	
Kanał Raduni (2)	12	6	4	1		1
Kanał Raduni (2a)	11	4	5	1		1
Martwa Wisła (3)	12	6	2	4		
Martwa Wisła (3a)	12	5	2	5		
Rozwójka (4)	12		5			7
Motława (5)	12	6	5	1		
Motława (5a)	12	6	4	2		
Potok Siedlicki (6)	12	6	4	2		
Potok Siedlicki (6a)	12	7	3	2		
Potok Jelitkowski (7)	12	7	1	4		
Potok Jelitkowski (7a)	12	7		5		
Potok Oruński (8)	12	8	2	2		
Potok Oruński (8a)	12	7	3	2		
Łącznie	179	86 (48%)	42 (23%)	41 (23%)	1 (1%)	9 (5%)

Tabela 17
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w roku 2003

Nazwa ciek	Liczba próbek z danego ciek	Liczba próbek w kolejnych skupieniach					
		numer skupienia					
		I	II	III	IV	V	VI
Strzyża (1)	12	3	2	3	1	3	
Strzyża (1a)	12	2	2	2	1	5	
Kanał Raduni (2)	11	2	2	1	2	4	
Kanał Raduni (2a)	10		1	4	1	4	
Martwa Wisła (3)	11	1		2	3	5	
Martwa Wisła (3a)	12	2		1	3	6	
Rozwójka (4)	9		2			1	6
Motława (5)	12		4	2	2	4	
Motława (5a)	11		3	3	2	3	
Potok Siedlicki (6)	12	4	5			1	2
Potok Siedlicki (6a)	11	2	3	1	2	3	
Potok Jelitkowski (7)	12	1		3	2	6	
Potok Jelitkowski (7a)	12			1	4	7	
Potok Oruński (8)	12	1	2	3	1	5	
Potok Oruński (8a)	12	1	5	2	2	2	
Łącznie	171	19 (11%)	31 (18%)	28 (16%)	26 (15%)	59 (35%)	8 (5%)

Tabela 18
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w roku 2004

Nazwa ciekru	Liczba próbek z danego ciekru	Liczba próbek w kolejnych skupieniach				
		numer skupienia				
		I	II	III	IV	V
Strzyża (1)	9	7	2			
Strzyża (1a)	9	8		1		
Kanał Raduni (2)	9	7	1	1		
Kanał Raduni (2a)	9	6	1	2		
Martwa Wisła (3)	9	5		4		
Martwa Wisła (3a)	9	5	2	2		
Rozwójka (4)	9			2	7	
Motława (5)	9	4		5		
Motława (5a)	9	5		4		
Potok Siedlicki (6)	9	4	2	2	1	
Potok Siedlicki (6a)	9	5	1	3		
Potok Jelitkowski (7)	9	7	1	1		
Potok Jelitkowski (7a)	9	9				
Potok Oruński (8)	9	5	2	1		1
Potok Oruński (8a)	9	4	4	1		
Łącznie	135	81 (60%)	16 (12%)	29 (21%)	8 (6%)	1 (1%)

Tabela 19
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w roku 2005

Nazwa ciekru	Liczba próbek z danego ciekru	Liczba próbek w kolejnych skupieniach		
		numer skupienia		
		I	II	III
Strzyża (1)	12	12		
Strzyża (1a)	12	12		
Kanał Raduni (2)	12	12		
Kanał Raduni (2a)	12	4	8	
Martwa Wisła (3)	12	5	7	
Martwa Wisła (3a)	12	9	3	
Rozwójka (4)	12			12
Motława (5)	12	5	7	
Motława (5a)	12	4	8	
Potok Siedlicki (6)	12	5	7	
Potok Siedlicki (6a)	12	9	3	
Potok Jelitkowski (7)	12	12		
Potok Jelitkowski (7a)	12	12		
Potok Oruński (8)	12	8	4	
Potok Oruński (8a)	12	9	3	
Łącznie	180	118 (65%)	50 (28%)	12 (7%)

Tabela 20
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w roku 2006

Nazwa ciek	Liczba próbek z danego ciek	Liczba próbek w kolejnych skupieniach			
		numer skupienia			
		I	II	III	IV
Strzyża (1)	12	9	2	1	
Strzyża (1a)	12	10	1	1	
Kanał Raduni (2)	12	10		2	
Kanał Raduni (2a)	12	5		7	
Martwa Wisła (3)	12	2		10	
Martwa Wisła (3a)	12	7		5	
Rozwójka (4)	12			2	10
Motława (5)	12	5	1	6	
Motława (5a)	12	2	1	8	1
Potok Siedlicki (6)	12	5	2	4	1
Potok Siedlicki (6a)	12	5	1	6	
Potok Jelitkowski (7)	12	11		1	
Potok Jelitkowski (7a)	12	12			
Potok Oruński (8)	12	6	1	5	
Potok Oruński (8a)	12	4	3	5	
Łącznie	180	93 (51%)	12 (7%)	63 (35%)	12 (7%)

Tabela 21
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w roku 2007

Nazwa ciek	Liczba próbek z danego ciek	Liczba próbek w kolejnych skupieniach				
		numer skupienia				
		I	II	III	IV	V
Strzyża (1)	12	4	2	1	5	
Strzyża (1a)	12	4	2		6	
Kanał Raduni (2)	12	4	5	1	1	1
Kanał Raduni (2a)	12	1	7		2	2
Martwa Wisła (3)	12		8		3	1
Martwa Wisła (3a)	12	2	5		4	1
Rozwójka (4)	12				1	11
Motława (5)	12	1	7		2	2
Motława (5a)	12	1	7		1	3
Potok Siedlicki (6)	12	6	2	1		3
Potok Siedlicki (6a)	12	4	5		3	
Potok Jelitkowski (7)	12	2	5		5	
Potok Jelitkowski (7a)	12		3		9	
Potok Oruński (8)	12	5	4		3	
Potok Oruński (8a)	12	7	2		3	
Łącznie	180	41 (23%)	64 (35%)	3 (2%)	48 (27%)	24 (13%)

Skupienie II obejmuje próbki wody o charakterze pośrednim. Oznaczają się niższym stężeniem tlenu (DO) oraz nasyceniem tlenem (OS) niż próbki ze skupienia I, wyższe jest ich chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), jednak wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅) jest w obu skupieniach zbliżona. Skupienie II oraz skupienie III obejmują próbki o zbliżonym, wyższym niż w skupieniu I stężeniu azotu całkowitego (TN). W skupieniu III znajduje się 12 próbek pobranych z Rozwójki (4), co stanowi 7% wszystkich wyników. Rozwójka (4) charakteryzuje się największym ze wszystkich cieków zanieczyszczeniem wody w odniesieniu do większości badanych parametrów. Wyjątek stanowi biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅), wyższe w Potoku Oruńskim (8, 8a), oraz stężenie fosforu całkowitego (TP), które jest najwyższe w Martwej Wiśle (3, 3a).

Zastosowanie analizy skupień dla próbek wód pochodzących z lat 2001 oraz 2006 umożliwiło wyodrębnienie czterech grup próbek o odmiennej jakości poziomie wody. Relacje pomiędzy skupieniami oraz ich liczebność są jednak w obu wypadkach różne (Tabela 15, Tabela 20, Rys. 16B, Rys. 17C).

W tych latach 51% wszystkich próbek zostało zakwalifikowanych do dużych skupień znajdujących się po prawej stronie wykresów drzewkowych, również w tych latach skupienia te gromadziły najmniej zanieczyszczone próbki. W roku 2001, oprócz dużego skupienia I wydzielone zostały dwa mniejsze skupienia II i III, zawierające odpowiednio 20% i 27% wyników oraz małe skupienie IV (2% wyników). Z kolei w roku 2006, poza skupieniem I o dużej sile aglomeracji wydzielono skupienie III liczące 63 próbki (35% wyników) oraz dwa małe skupienia II i IV liczące po 12 wyników (7%).

W roku 2001 do skupienia I należało najwięcej próbek pochodzących ze Strzyży (1a), Kanału Raduni (2), Martwej Wiśły (3), Motławy (5, 5a) oraz Potoku Jelitkowskiego (7, 7a). Na dendrogramie skupienia II i III są najbardziej do siebie podobne i skupiają się na poziomie 56% odległości maksymalnej, a dopiero przy 76% odległości maksymalnej łączą się ze skupieniem I. Skupienie I charakteryzuje się mniejszą niż skupienie II zawartością zawiesin ogólnych (TSS) oraz niższym biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT₅). Skupienie II tworzą głównie próbki z Potoków Siedlickiego (6a), Oruńskiego (8, 8a) oraz Strzyży (1). Skupienie III obejmuje głównie próbki z Rozwójki (4), Motławy (5a), Potoków Oruńskiego (8) oraz Jelitkowskiego (7).

Skupienie II oraz III wyróżniają się wysokim biochemicznym i chemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT₅, ChZT), przy czym próbki w skupieniu III mają wyższe BZT₅ od próbek ze skupienia II. Ponadto próbki należące do skupienia III charakteryzują się wyższą niż w skupieniu II średnią temperaturą wody (T), mniejszą zawartością tlenu

rozpuszczonego (DO) oraz zawiesin ogólnych (TSS), niższym nasyceniem wody tlenem (OS) oraz większym stężeniem fosforu całkowitego (TP).

Skupienie IV, o małej sile aglomeracyjnej, składa się jedynie z dwóch próbek wody, pobranych ze Strzyży (stacja 1) w sierpniu i wrześniu i jest ono najbardziej odległe (100% odległości maksymalnej) od pozostałych skupień. Próbki w skupieniu IV wyróżnia wysoka zawartość zawiesin ogólnych (TSS), nawet do 20 razy wyższa od mediany.

Analiza skupień dla próbek pobranych w roku 2006 wykazała, że skład skupienia I jest bardzo zbliżony do składu skupienia I wydzielonego dla próbek pochodzących z roku 2005. Różnicę stanowi jedynie mniejszy udział w roku 2006 próbek pochodzących z Potoku Siedlickiego (6a), co może wskazywać na pogorszenie jakości wody na tym stanowisku.

W odróżnieniu od danych z roku 2001, w roku 2006 najbardziej do siebie podobne skupienia to I i II, są one połączone przy 35% odległości maksymalnej. Mają zatem bardziej zbliżony do siebie skład niż skupienia III i IV, które grupują się dopiero przy 42% odległości maksymalnej. Obie grupy skupień (I i II oraz III i IV) łączą się dopiero przy maksymalnej odległości, a więc różnią się od siebie w sposób istotny. Można uznać, że skupienia I i II zawierają próbki wody mniej zanieczyszczone niż skupienia III i IV.

Większość próbek w skupieniu I pochodziła ze Strzyży (1 i 1a), Potoku Jelitkowskiego (7 i 7a), Kanału Raduni (2), Martwej Wisły (3a) i Potoku Oruńskiego (8). Również w tym roku skupienie I grupowało najmniej zanieczyszczone próbki wody, o małej zawartości zawiesiny (TSS), azotu całkowitego (TN), niskim biochemicznym i chemicznym zapotrzebowaniu tlenu (BZT₅, ChZT).

Próbki skupienia II charakteryzują się największym spośród wszystkich próbek stężeniem zawiesin ogólnych (TSS) oraz większym niż próbki ze skupienia I stężeniem azotu całkowitego (TN), wyższym ChZT oraz BZT₅ przy niższym stężeniu tlenu rozpuszczonego (DO). Skupienie IV, w przeciwieństwie do skupienia II składającego się z pojedynczych próbek z kilku cieków, zdominowane jest przez próbki z Rozwójki (4). Próbki ze skupień III i IV zawierają mało tlenu rozpuszczonego (DO) oraz stosunkowo mało zawiesin ogólnych (TSS). W porównaniu ze skupieniem III, skupienie IV charakteryzuje się mniejszym stężeniem tlenu rozpuszczonego (DO), nasyceniem tlenem (OS), a wyższym zapotrzebowaniem w tlen (BZT₅, ChZT) oraz podwyższonym stężeniem azotu całkowitego (TN).

Wyniki uzyskane w latach 2002, 2004 i 2007 wydają się być jeszcze bardziej zróżnicowane od opisanych wcześniej, gdyż analiza klastrowa dzieli je na pięć odrębnych skupień. Skład poszczególnych skupień przedstawiono w Tabelach 16, 18 oraz 21,

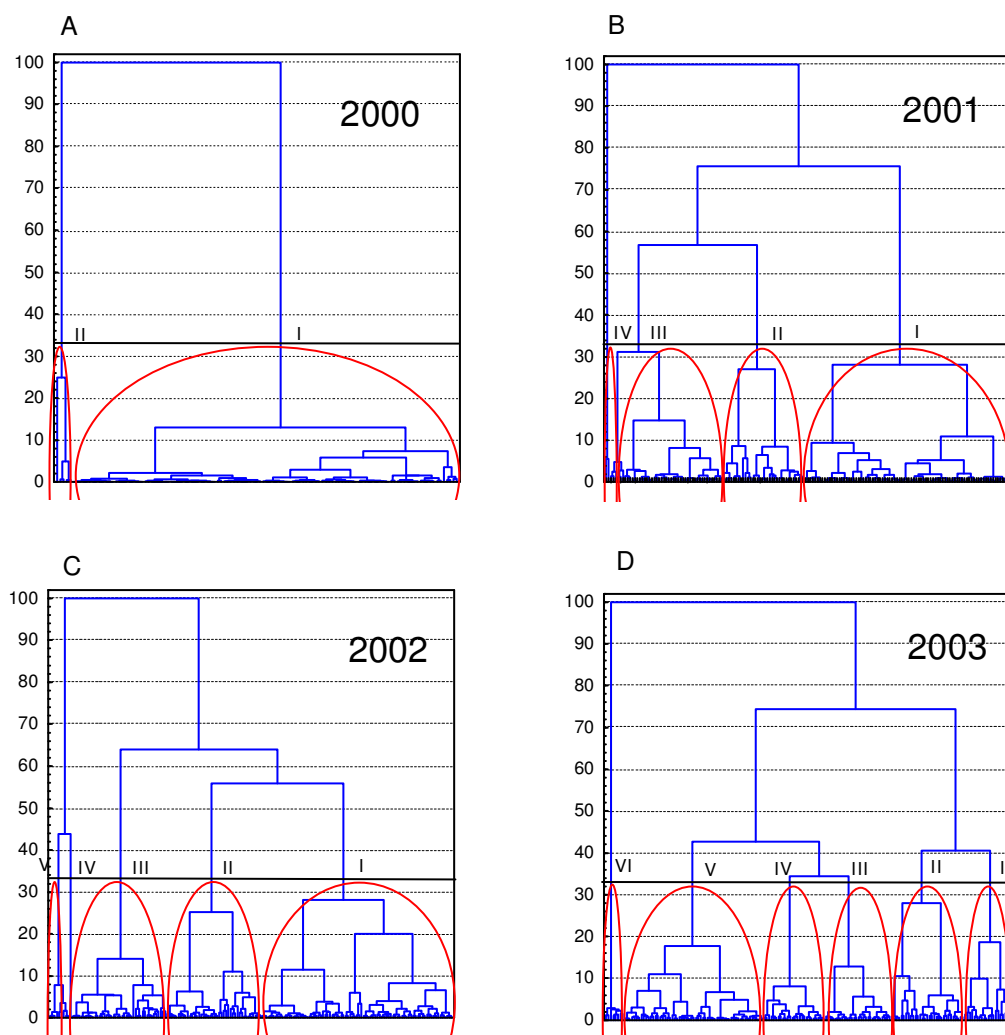
dendrogramy natomiast ilustrują Rys. 16C oraz 17A i 17D. Nawet pobieżna analiza tych danych pozwala stwierdzić wyraźne podobieństwo w sposobie grupowania próbek w latach 2002 i 2004, które nieznacznie odbiega od grupowania próbek w roku 2007.

Największe skupienie w obu latach (2002, 2004) stanowi skupienie I, w skład którego w roku 2002 wchodziło 48% wyników, a w roku 2004 było ono większe i obejmowało aż 60% uzyskanych wyników. W latach 2002 i 2004 w skupieniu I znajdują się próbki pochodzące ze wszystkich cieków za wyjątkiem Rozwójki (4). W skupieniu I z roku 2004 znajduje się więcej niż w skupieniu I z roku 2002 próbek ze Strzyży (1, 1a) oraz Kanału Raduni (2, 2a), natomiast w roku 2002 obserwuje się więcej próbek z Potoku Oruńskiego (8, 8a) oraz Potoku Siedlickiego (6a).

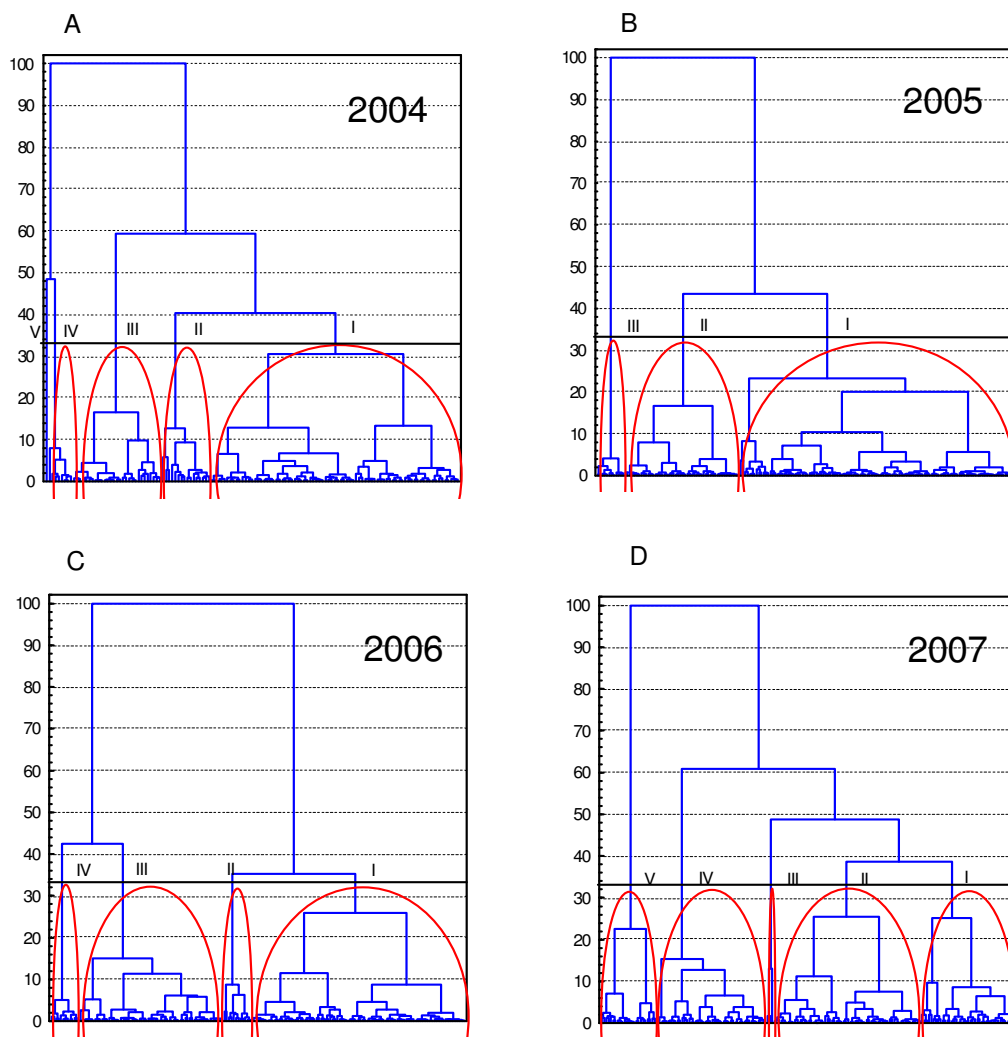
Próbki z lat 2002 i 2004 włączone do skupienia I są najmniej obciążone zanieczyszczeniami. Charakteryzują je niskie chemiczne i biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT, BZT₅), duże stężenia tlenu rozpuszczonego (DO) oraz znaczne nasycenie wody tlenem (OS powyżej 75%). W roku 2002 próbki stanowiące skupienie I pobrano w miesiącach o najniższej temperaturze wody (T), od października do kwietnia, w roku 2004 natomiast były to próbki wody o zróżnicowanej temperaturze. W latach 2002 i 2004 skupienie I łączy się ze skupieniem II. W roku 2004 oba skupienia, I i II, mają bardziej zbliżony skład, gdyż łączą się ze sobą w odległości 40% odległości maksymalnej, w roku 2002 odległość ta była większa i wynosiła 56% odległości maksymalnej. Może to wynikać z faktu, że w roku 2004 skupienie II jest mniej liczne i obejmuje zaledwie 12% wyników, podczas gdy w roku 2002 stanowi 23% wyników. Najwięcej próbek (6) w skupieniu II w roku 2004 pochodziło z Potoku Oruńskiego (8, 8a), natomiast w roku 2002 były to próbki głównie z Kanału Raduni (2, 2a), Rozwójki (4), Motławy (5, 5a) i Potoku Siedlickiego (6, 6a). W żadnym z tych lat skupienie II nie zawierało próbek pochodzących z dwóch stanowisk, 1a (Strzyża) oraz 7a (Potok Jelitkowski). W roku 2002 skupienie II zawierało próbki pobrane w okresie od czerwca do listopada, o dość wysokim chemicznym zapotrzebowaniu tlenu (ChZT), małym stężeniu fosforu całkowitego (TP) oraz średnich wartościach pozostałych parametrów fizykochemicznych. W 2004 roku gromadziło również próbki z miesięcy cieplejszych, wyróżniających się przede wszystkim podwyższoną zawartością zawiesin ogólnych (TSS).

W latach 2002 i 2004, przy podobnej odległości ok. 60% odległości maksymalnej, skupienia I i II łączą się ze skupieniem III. Skupienie III w każdym roku grupuje ponad 20% wszystkich wyników, znajduje się w nich sporo próbek z Martwej Wisły (3, 3a). W obydwu latach występują jednak także pewne różnice w składzie skupienia III. W roku 2002 w skupieniu tym znalazły się głównie próbki ze Strzyży (1, 1a) oraz Potoku

Jelitkowskiego (7, 7a), natomiast w roku 2004 z Motławy (5, 5a) oraz Potoku Siedlickiego (6, 6a). W latach 2002 i 2004 skupienie III reprezentowane jest przez próbki o wysokiej temperaturze wody (T), pobierane w okresie od maja do października. Zawierają one dość mało tlenu rozpuszczonego (DO), w roku 2002 niskie jest stężenie substancji biogenicznych (TP, TP), natomiast w roku 2004 niska zawartość zawiesin ogólnych (TSS), przy dość wysokim chemicznym zapotrzebowaniu tlenu (ChZT).



Rys. 16 Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w latach: (A) 2000, (B) 2001, (C) 2002 i (D) 2003. Uwzględniono osiem zmiennych (OS, DO, T, ChZT, BZT₅, TP, TN, TSS)



Rys. 17 Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych w latach: (A) 2004, (B) 2005, (C) 2006 i (D) 2007. Uwzględniono osiem zmiennych (OS, DO, T, ChZT, BZT₅, TP, TN, TSS)

W tych latach skupienia IV oraz V są najbardziej odległe od grupy tworzonej przez skupienia I, II oraz III i łączą się z nimi w maksymalnej odległości. W roku 2002 skupienie IV zawiera tylko jedną próbkę pobraną w kwietniu na stanowisku 1a z ciekę Strzyża. W roku 2004 skupienie V składało się także tylko z jednej próbki (Potok Oruński, stanowisko 8, sierpień). W obu przypadkach wyodrębnienie skupienia z jedną próbką wody wynika ze znacznej zawartości materii zawieszanej (TSS), 15–20 razy przekraczającej wartość środkową (medianę).

Skupienie V w roku 2002 oraz skupienie IV w roku 2004 obejmują większość próbek pobranych z ciekę Rozwójka (4) oraz po jednej próbce odpowiednio ze stanowisk 2 i 2a z Kanału Raduni i Potoku Siedlickiego (6). Mają one podobne właściwości do wcześniej opisanych skupień zdominowanych przez próbki z ciekę Rozwójka (4), czyli niskie

nasycenie tlenem (OS), małe stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) i niską zawartość zawiesin ogólnych (TSS) przy wysokim ChZT i BZT₅ oraz znaczna zawartość azotu całkowitego (TN).

W roku 2007 skład pięciu skupień oraz relacje między nimi są odmienne (Tabela 21, Rys. 17D). Najbardziej liczne skupienie II, zawiera tylko 35% wyników, a zatem mniej próbek niż najliczniejsze skupienia z lat 2002 i 2004. Próbki w tym skupieniu pochodzą głównie z Kanału Raduni (2, 2a), Martwej Wisły (3, 3a), Motławy (5, 5a), Potoku Siedlickiego (6a) oraz Potoku Jelitkowskiego (7). Cechuje je podwyższone stężenie azotu i fosforu całkowitego (TN, TP) oraz stosunkowo niska zawartość materii zawieszanej (TSS).

Skupienie I obejmuje jedynie 23% wyników, ale tak samo jak w roku 2004 jest połączone ze skupieniem II w odległości ok. 40% odległości maksymalnej. Skupienie I zawiera dużo próbek wód z cieką Strzyża (1, 1a), Kanału Raduni (2), Potoku Siedlickiego (6, 6a) oraz Potoku Oruńskiego (8, 8a), wyróżniających się niską temperaturą wody (T), wysokim chemicznym zapotrzebowaniem tlenu (ChZT) oraz dużym stężeniem zawiesin ogólnych (TSS).

Podobnie jak w latach 2002 i 2004, w roku 2007 skupienia I i II również łączą się ze skupieniem III, jednak w odległości 48% odległości maksymalnej. Skupienie III w roku 2007 jest skupieniem najmniej licznym i obejmuje jedynie trzy próbki wody (stanowiska 1, 2 i 6), o wyjątkowo wysokim stężeniu zawiesin ogólnych (TSS) oraz fosforu całkowitego (TP).

Skupienie IV, drugie po skupieniu II pod względem liczności (27% wyników), łączy się w odległości 60% odległości maksymalnej z grupą skupień I, II oraz III. Grupuje ono próbki pochodzące przede wszystkim ze Strzyży (1, 1a), Martwej Wisły (3a) oraz Potoku Jelitkowskiego (7, 7a). Są to najczystsze próbki wody, pobrane w roku 2007, o zróżnicowanej temperaturze wody (T).

Skupienie V składa się przede wszystkim z próbek pobranych z cieką Rozwójka (4) oraz kilku innych cieków. Jest ono najbardziej odległe od pozostałych skupień, a stanowią je próbki o najniższym stężeniu tlenu rozpuszczonego (DO) i nasyceniu tlenem (OS), małej zawartości zawiesin ogólnych (TSS) oraz wysokim zapotrzebowaniu tlenu (ChZT, BZT₅).

Wyniki uzyskane w roku 2003 utworzyły najwięcej, aż sześć różnych skupień (Tabela 17, Rys. 16D). Próbki z większości cieków znajdują się w kilku (od trzech do pięciu) różnych skupieniach. Próbki cieków Rozwójka (4) i Potok Jelitkowski (7a), występowały jedynie w trzech skupieniach (odpowiednio II, V, VI oraz III, IV, V).

Skupienie I nie jest duże (11% wyników), zawiera najwięcej próbek pobranych z cieku Strzyża (1, 1a) oraz z Potoku Siedleckiego (6). Próbkę włączone do tego skupienia, charakteryzują się przede wszystkim dużą zawartością zawieszin ogólnych (TSS) oraz podwyższonym ChZT.

W skład skupienia II wchodzi po pięć próbek pobranych z potoków Siedleckiego (6) i Oruńskiego (8a) w okresie od stycznia do marca i w grudniu. Cechuje je niższe niż w skupieniu I BZT₅ oraz stosunkowo niskie ChZT i temperatura wody (T).

Skupienia II, III i IV są zbliżonej, średniej wielkości. Obejmują one odpowiednio 18%, 16% i 15% wyników, czyli od 26 (skupienie IV) do 31 (skupienie II) próbek. Dwie grupy podobnych do siebie skupień, grupujących się przy odległości ok. 40% odległości maksymalnej, tworzą skupienia I z II oraz III, IV i V. Oba klastery łączą się ze sobą w odległości 74% odległości maksymalnej. Próbkę wody włączone do skupień III, IV i V, o niższym niż w skupieniach I i II BZT₅ i CHZT, można uznać za mniej zanieczyszczone od tych ze skupień I i II. Skupienie III i IV stanowią próbki pobrane w okresie wiosenno–letnim, od kwietnia do września, o wyższej temperaturze wody (T), niższym stężeniu fosforu całkowitego (TP) i tlenu rozpuszczonego (DO) niż w skupieniu V.

Najbardziej liczne w 2003 roku skupienie V zawiera 59 próbek, co stanowi 35% wyników. W jego skład wchodzi próbki pochodzące przede wszystkim ze Strzyży (1a), Kanału Raduni (2, 2a), Martwej Wisły (3, 3a), Motławy (5) oraz Potoków Jelitkowskiego (7, 7a) i Oruńskiego (8). Skupienie V obejmuje próbki charakteryzujące się znaczną zawartością fosforu całkowitego (TP), wysokim stężeniem tlenu rozpuszczonego (DO) oraz znacznym nasyceniem wody w tlen (OS).

Najmniej liczne i najmocniej odbiegające od pozostałych skupienie VI (5% wyników), składa się przede wszystkim z próbek cieku Rozwójka (4), najbardziej zanieczyszczonych, o małej zawartości tlenu rozpuszczonego (DO), wysokim zapotrzebowaniu na tlen (ChZT, BZT₅) oraz znacznym stężeniu azotu i fosforu całkowitego (TN, TP).

Sposób grupowania zmiennych w poszczególnych latach badań

Analiza skupień pozwoliła także prześledzić sposób grupowania parametrów fizykochemicznych wody w poszczególnych latach badań 2000–2007 (Rys. 18).

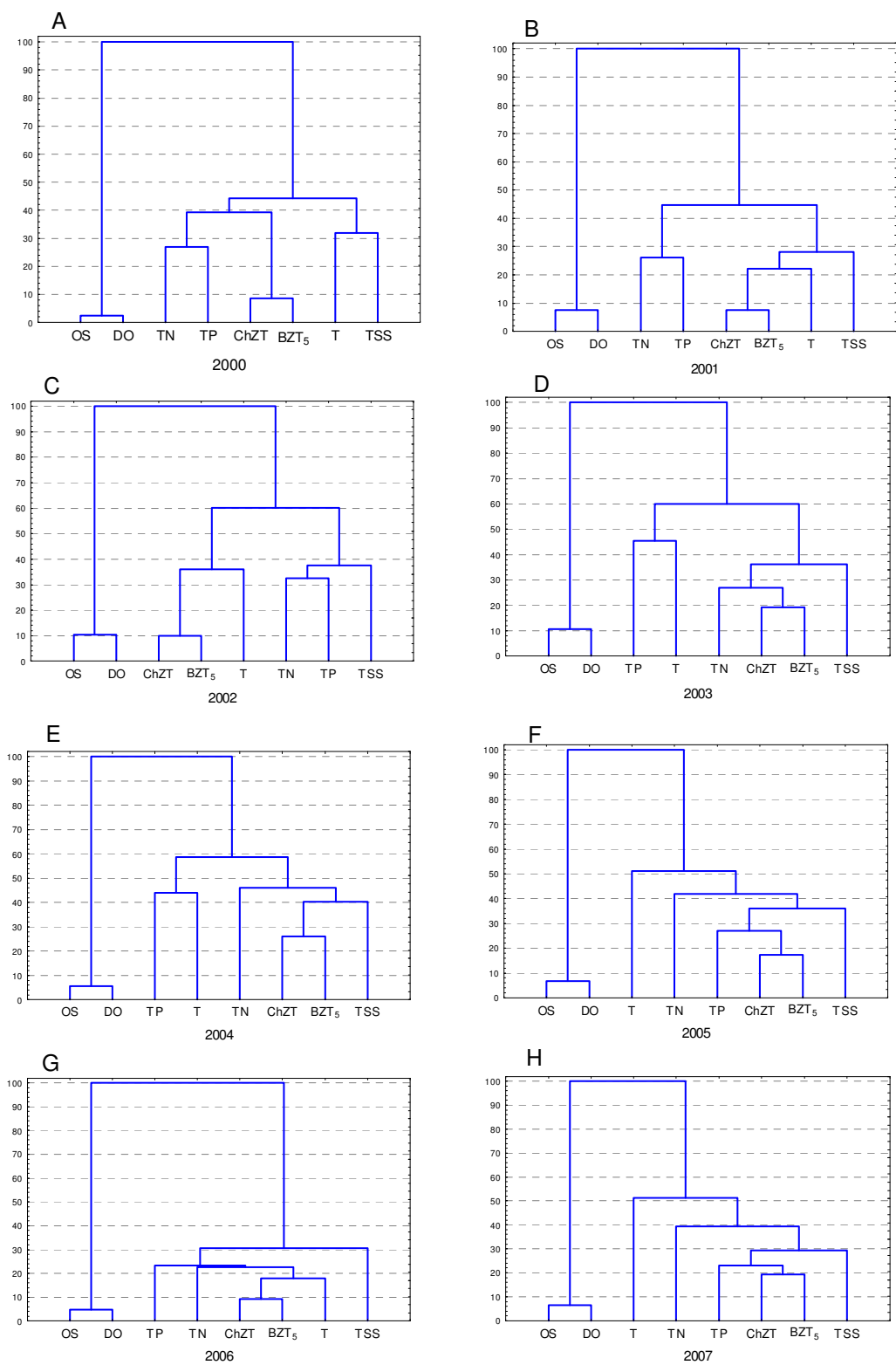
Szczegółowa analiza dendrogramów stanowi potwierdzenie i uzupełnienie danych zamieszczonych w rozdziale 2.1 „Wyniki badań”, opisujących relacje pomiędzy badanymi zmiennymi na podstawie wartości współczynników korelacji liniowej (Tabele 12 i 13). Skupienia tworzone na najniższym poziomie aglomeracji zwykle odpowiadają parom zmiennych, dla których wyznaczono najwyższy dodatni współczynnik korelacji. Ujemna

wartość współczynnika korelacji między parą zmiennych wskazuje na rozbieżność w zmienności tych dwóch parametrów, powodującą ich sklasyfikowanie do odrębnych skupień.

W całym okresie badawczym parę zmiennych skupiających się na najniższym poziomie wiązania tworzyły nasycenie tlenem (OS) i stężenie tlenu rozpuszczonego (DO), które są ze sobą najsilniej skorelowane (współczynniki korelacji wynoszą od 0,74 w roku 2002 do 0,93 w roku 2000). Ponadto, na dendrogramach wyraźnie można zaobserwować, że zmienność nasycenia tlenem (OS) oraz stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) wyraźnie odbiegają od zmienności wszystkich pozostałych parametrów wody, gdyż we wszystkich latach łączą się z pozostałymi skupieniami w maksymalnej odległości. Zarówno nasycenie tlenem (OS), jak i stężenie tlenu rozpuszczonego (DO), mają ujemne bądź bardzo niskie współczynniki korelacji z większością badanych parametrów fizykochemicznych.

Drugą parę zmiennych skupiających się przy najniższej odległości wiązania stanowiły biochemiczne oraz chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT i BZT₅). Oba parametry najsłabiej korelowały w roku 2004 (współczynnik korelacji 0,44), i w tym właśnie roku skupiają się w największej odległości, powyżej 20% odległości maksymalnej (Rys. 18E). Najwyższe współczynniki korelacji pomiędzy ChZT i BZT₅ stwierdzono w latach 2000, 2001, 2002 i 2006 (powyżej 0,70), i wtedy właśnie ChZT i BZT₅ skupiają się przy najniższych odległościach, poniżej 10% odległości maksymalnej. Fakt, że nasycenie tlenem (OS) i stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) występują zawsze w odrębnym skupieniu niż biochemiczne i chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT i BZT₅) można wytłumaczyć tym, że wysokim wartościom OS i DO powinny zwykle odpowiadać niskie wartości ChZT i BZT₅ w przypadku wód mniej zanieczyszczonych, natomiast odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku wód zanieczyszczonych.

Zmienność biochemicznego i chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT i BZT₅) w latach 2001, 2002 i 2006 wydaje się ściśle związana z temperaturą wody (T), w latach 2000, 2003 i 2004 ma miejsce sytuacja odwrotna, ChZT i BZT₅ znalazły się w innym skupieniu niż temperatura wody (T). W roku 2000 temperatura wody (T) tworzyła wspólne skupienie wyłącznie z zawartością zawiesin ogólnych (TSS), natomiast w latach 2003 i 2004 parametrem występującym we wspólnym skupieniu z temperaturą wody (T) było stężenie fosforu całkowitego (TP) w wodzie. Można zatem wnioskować, że wartości ChZT, BZT₅, TSS oraz TP mogą niekiedy zmieniać się sezonowo wraz ze zmianą temperatury wody (T).



Rys. 18 Dendrogramy przedstawiające zależności pomiędzy ośmioma parametrami fizykochemicznymi wody dla próbek pobranych z wszystkich cieków wodnych w latach 2000–2007

Zmienność stężeń substancji biogenicznych, azotu i fosforu całkowitego (TN i TP) właściwie w całym okresie badawczym była odmienna. W latach 2003 i 2004 azot i fosfor całkowity (TN, TP) wystąpiły w dwóch odrębnych skupieniach łączących się ze sobą przy odległości ok. 60% odległości maksymalnej (Rys. 18D i 18E). Również w latach 2005 oraz 2007 azot całkowity (TN) łączył się ze skupieniem, do którego należał fosfor całkowity (TP) dopiero przy odległości na poziomie 40% odległości maksymalnej (Rys. 18F i 18H). W latach 2000, 2001 i 2002, mimo że azot i fosfor całkowity (TN i TP) utworzyły jedno wspólne, odrębne skupienie dwóch zmiennych, nastąpiło to i tak dopiero przy odległości ok. 30% odległości maksymalnej. W wyjaśnieniu tej sytuacji również może okazać się pomocna obserwacja wartości współczynników korelacji pomiędzy tymi zmiennymi, które są w każdym roku niższe od 0,27 (jedynie w roku 2004 współczynnik korelacji był ujemny -0,09).

Z Rys. 18 wynika, że wzajemne relacje pomiędzy wszystkimi badanymi parametrami fizykochemicznymi były najbardziej zbliżone w latach 2003 i 2004 oraz 2005 i 2007. Fakt ten nie znalazł jednak odzwierciedlenia w sposobie skupiania próbek wód, w żadnej z dwóch par lat nie zauważono wyraźnego podobieństwa w zmienności.

Ponadto w roku 2006 zmienność wszystkich analizowanych parametrów była najmniejsza, gdyż skupiały się one w odległości ok. 30% odległości maksymalnej, (Rys. 18G). W roku tym jednakże wcale nie została wyodrębniona najmniejsza liczba skupień. W roku 2006 były to cztery skupienia, podczas gdy mniej skupień zanotowano w latach 2000 i 2005, odpowiednio dwa i trzy. W latach 2002, 2003 i 2004, które mogą być uznane za te o największych różnicach w zmienności badanych parametrów, tworzy się natomiast najwięcej, bo pięć (2002 i 2004) oraz sześć (2003) klastrów próbek o odmiennych właściwościach fizykochemicznych wody.

3.2 Analiza głównych składowych (PCA)

Wyniki uzyskane w analizie głównych składowych (PCA), zastosowanej dla poszczególnych lat badań, zestawiono w Tabeli 22. Zamieszczono w niej wymiary macierzy wyników, wartości własne trzech pierwszych składowych głównych (PC) oraz procent wyjaśnianej przez nie zmienności.

Z danych tych wynika, że do opisu co najmniej 50% zmienności zawartej w danych z poszczególnych lat konieczne jest rozpatrzenie dwóch pierwszych składowych głównych PC1 i PC2. Trzecia składowa główna PC3 opisuje od 11,0% zmienności w roku 2006 do 17,3% w roku 2007. Zmienność PC4 zawiera się natomiast w przedziale od 8,6% w roku

2007 do 13,0% w roku 2004. Zgodnie z kryteriami opisanymi w rozdziale 3 „Części teoretycznej”, PC4 może zostać pominięta w interpretacji zbioru danych i uznana za nieistotną. Wyłącznie w latach 2003 i 2004 można mówić o niewielkim wpływie PC4 na ogólną strukturę wyników (wartości własne dla PC4 wyniosły odpowiednio 1,00 i 1,04).

W odniesieniu do lat 2001 i 2006 uzyskane w analizie głównych składowych (PCA) wyniki znajdują potwierdzenie w opisanej wcześniej w rozdziale 3.1 „Wyników badań” analizie skupień (CA), w której zmienność wyników w tych latach okazała się podobna, wydzielono cztery odrębne skupienia. W analizie głównych składowych (PCA), lata 2001 i 2006 charakteryzują się najwyższym spośród wszystkich lat udziałem pierwszej składowej głównej (PC1) w ogólnej zmienności (odpowiednio 44,0% i 48,2%) i odpowiadającymi jej dużymi wartościami własnymi. Jednocześnie najmniejszy udział drugiej (PC2) i trzeciej (PC3) składowej w ogólnej zmienności wyników zanotowano właśnie w latach 2001 i 2006. W Tabeli 22 nie można natomiast zauważyć podobieństwa w zmienności danych pomiędzy latami 2002, 2004 i 2007, na podstawie której w analizie skupień (CA) podzielono wyniki na pięć odrębnych grup.

Ładunki czynnikowe ośmiu zmiennych uwzględnionych w analizie PCA ze składowymi głównymi (PC1–PC4) w poszczególnych latach badań zestawiono w Tabeli 23. Z tych danych wynika, że na zmienność wyników w poszczególnych latach badań wpływają przede wszystkim warunki tlenowe panujące w wodzie (DO i OS), biochemiczne i chemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅ i ChZT), a w mniejszym stopniu, temperatura wody (T) oraz stężenie fosforu całkowitego (TP).

Tabela 22

Wyniki obliczeń techniką analizy głównych składowych (PCA) w poszczególnych latach badań (2000–2007) przy uwzględnieniu ośmiu parametrów fizykochemicznych wody

Rok badań	Wymiar macierzy danych (przypadki \times zmienne)	Składowe główne									
		PC1		PC2		PC3		PC4		PC5	
		zmiennosc [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci i własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne
2000	123 \times 8	37,0	2,96	19,4 (56,4)	1,55	16,0 (72,4)	1,27	10,4 (82,8)	0,83	8,9 (91,8)	0,72
2001	168 \times 8	44,0	3,52	19,0 (63,0)	1,52	12,7 (75,7)	1,01	10,1 (85,8)	0,81	6,2 (92,0)	0,50
2002	179 \times 8	38,2	3,05	22,4 (60,6)	1,79	13,2 (73,8)	1,06	10,9 (84,7)	0,87	7,5 (92,2)	0,60
2003	171 \times 8	30,1	2,41	25,5 (55,5)	2,04	14,6 (70,2)	1,17	12,5 (82,7)	1,00	8,0 (90,7)	0,64
2004	135 \times 8	29,7	2,38	20,7 (50,4)	1,66	15,8 (66,2)	1,26	13,0 (79,2)	1,04	10,5 (89,7)	0,84
2005	180 \times 8	33,0	2,64	22,7 (55,7)	1,81	17,1 (72,8)	1,37	10,6 (83,4)	0,85	6,7 (90,1)	0,53
2006	180 \times 8	48,2	3,86	16,9 (65,2)	1,36	11,0 (76,2)	0,88	10,3 (86,5)	0,82	5,3 (91,8)	0,43
2007	180 \times 8	34,9	2,79	24,5 (59,5)	1,96	17,3 (76,8)	1,38	8,6 (85,4)	0,69	7,1 (92,5)	0,57

* w nawiasach podano zmienność skumulowaną

Tabela 23

Ładunki czynnikowe ośmiu zmiennych uwzględnianych w analizie głównych składowych (PCA) z pierwszymi składowymi głównymi (PC1, PC2, PC3, PC4)

Rok badań	Składowe główne (PC)	TSS	DO	T	OS	BZT ₅	ChZT	TP	TN
		[mg/l]	[mg O ₂ /l]	[°C]	[%]	[mg O ₂ /l]	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]
2000	1	0,19	-0,86	0,49	-0,82	0,64	0,70	0,49	0,36
	2	0,45	0,48	-0,51	0,39	0,56	0,58	0,15	0,18
	3	0,60	-0,07	0,53	0,17	0,07	0,18	-0,60	-0,46
	4	-0,37	-0,01	-0,19	-0,11	0,26	0,16	0,09	-0,74
2001	1	-0,36	0,89	-0,59	0,72	-0,83	-0,88	-0,44	-0,22
	2	-0,28	0,07	-0,65	-0,45	-0,03	-0,12	0,41	0,79
	3	0,76	0,37	-0,25	0,31	0,23	0,11	0,28	0,09
	4	0,37	-0,12	-0,04	-0,20	-0,08	-0,06	-0,70	0,35
2002	1	0,05	-0,89	0,43	-0,76	0,85	0,83	0,24	0,08
	2	0,25	0,28	-0,80	-0,31	0,11	0,12	0,39	0,86
	3	0,87	0,13	0,21	0,33	0,17	0,04	0,29	-0,14
	4	0,33	0,02	-0,10	-0,08	0,09	0,11	-0,84	0,12
2003	1	0,39	-0,53	0,17	-0,56	0,71	0,71	0,35	0,71
	2	0,38	0,84	-0,70	0,54	0,27	0,53	-0,01	0,22
	3	-0,56	0,04	-0,57	-0,43	-0,35	0,13	0,43	0,15
	4	0,19	-0,05	-0,27	-0,35	-0,26	-0,07	-0,76	0,34
2004	1	-0,17	0,96	-0,60	0,86	0,06	-0,46	-0,32	-0,01
	2	0,43	0,18	-0,40	-0,01	0,67	0,75	0,10	0,50
	3	-0,31	-0,08	-0,46	-0,40	-0,43	-0,13	-0,20	0,74
	4	-0,62	0,03	-0,25	-0,10	0,24	-0,01	0,71	-0,13
2005	1	0,19	-0,76	0,37	-0,76	0,62	0,73	0,53	0,33
	2	-0,54	-0,63	0,60	-0,38	-0,48	-0,44	-0,33	-0,28
	3	0,46	-0,02	0,59	0,39	0,33	-0,06	0,12	-0,73
	4	0,53	-0,11	0,09	-0,07	0,06	-0,08	-0,66	0,30
2006	1	-0,21	0,88	-0,68	0,73	-0,77	-0,83	-0,52	-0,69
	2	-0,80	-0,35	-0,05	-0,52	-0,44	-0,22	-0,10	0,21
	3	-0,34	-0,14	0,61	0,26	0,07	-0,07	0,16	-0,52
	4	-0,27	0,19	-0,29	0,03	-0,04	0,08	0,79	0,03
2007	1	-0,40	0,76	-0,38	0,72	-0,74	-0,61	-0,66	-0,20
	2	0,34	0,50	-0,85	0,05	-0,05	0,46	0,33	0,74
	3	0,51	0,39	0,20	0,65	0,49	0,20	0,13	-0,46
	4	-0,66	0,10	-0,04	0,12	0,12	0,38	0,22	-0,15

Rzut obserwacji na płaszczyznę PC1 vs PC2 w poszczególnych latach badań

Informacji na temat struktury zgromadzonej bazy danych w poszczególnych latach badań, przy wykorzystaniu analizy głównych składowych (PCA), dostarczają wykresy rozrzutu przypadków (próbek wody) na dwuwymiarowej płaszczyźnie PC1 vs PC2 (Rys. 19 i 20).

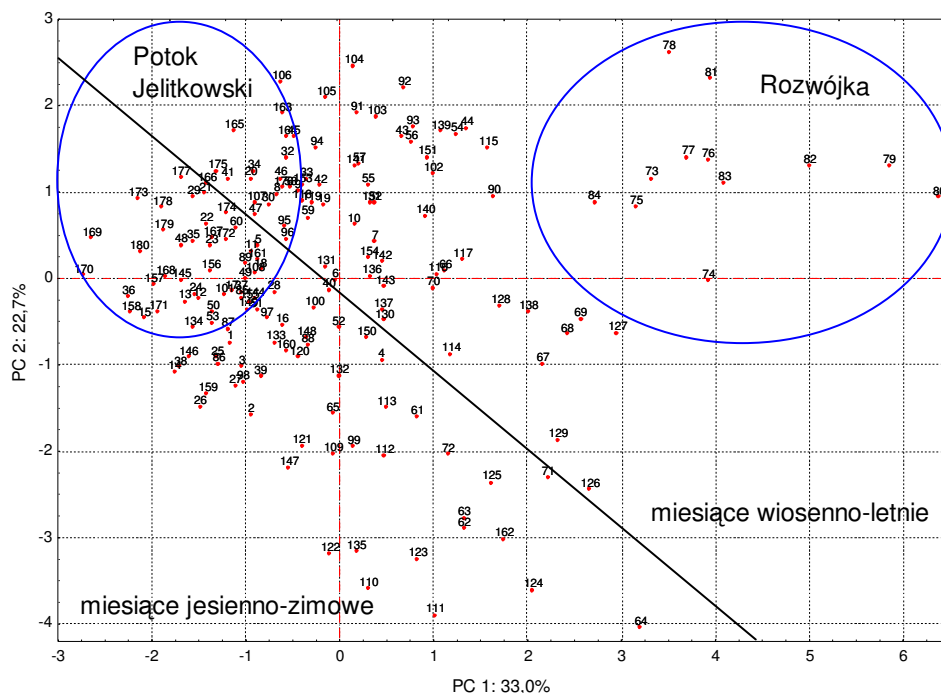
W każdym roku badań próbki wody pobrane z dwóch cieków, Rozwójki (4) oraz Potoku Jelitkowskiego (7, 7a), w sposób wyraźny odbiegają zmiennością parametrów fizykochemicznych od próbek pobranych z pozostałych cieków i dlatego tworzą w miarę jednolite grupy punktów zlokalizowanych w peryferyjnych częściach wykresów PC1 vs PC2. Właściwości próbek wody z Rozwójki (4) i Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) zostały w analizie głównych składowych (PCA) uznane za odmienne i dlatego znalazły się one w przeciwległych biegunach wykresów PC1 vs PC2.

W latach 2001, 2006 oraz 2007 próbki pochodzące z Rozwójki (4) rozmieszczone były w obszarze ujemnych wartości pierwszej składowej (PC1), natomiast próbki pobrane z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) znalazły się w strefie dodatnich wartości pierwszej składowej (PC1) (Rys. 20). Odwrotna sytuacja miała miejsce w pozostałych latach (2000, 2002, 2003, 2004, 2005), kiedy to próbki pobrane z Rozwójki (4) przyjmowały dodatnią wartość pierwszej składowej (PC1) i znajdowały się po prawej, a próbki z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) po lewej stronie wykresu PC1 vs PC2 (Rys. 19).

Próbki z cieków Rozwójka (4) odznaczają się największym z wszystkich cieków zanieczyszczeniem, natomiast próbki z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) są zdecydowanie najczystsze.

Zbliżone wyniki uzyskano w analizie skupień (CA), rozdział 3.1 „Wyniki badań”. Próbki pochodzące z cieków Rozwójka (4) zwykle znajdowały się w jednym lub dwóch małych skupieniach sąsiadujących ze sobą i umieszczonych po lewej stronie wykresów drzewkowych, natomiast próbki pobrane z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) częściej mieściły się po prawej stronie dendrogramów.

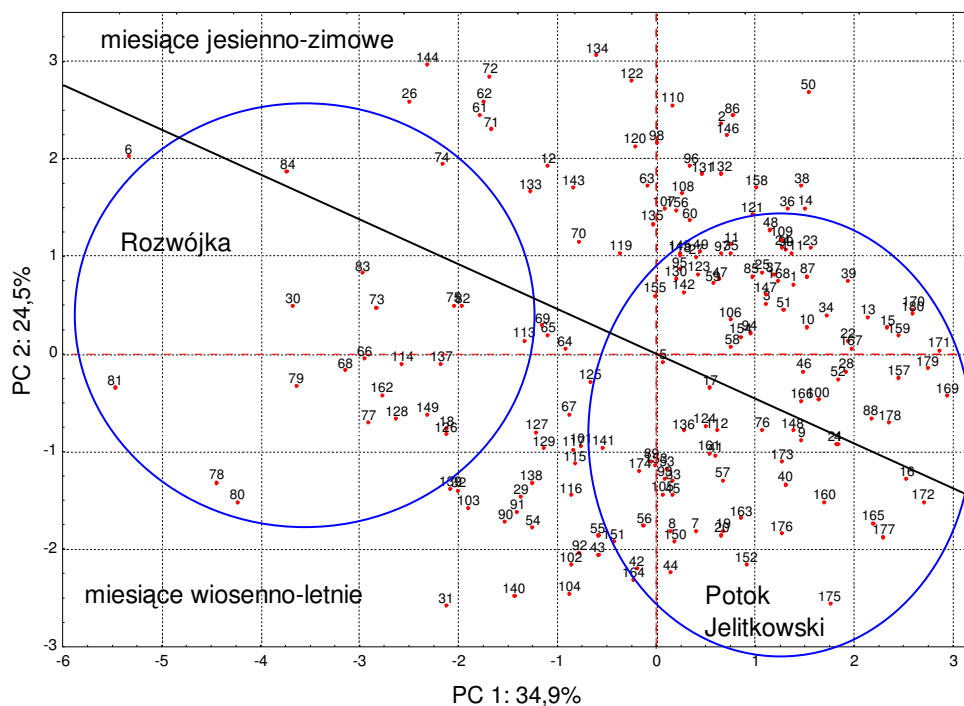
Projekcja przypadków na płaszczyznę PC1 vs PC2 pozwala stwierdzić, że próbki pobrane z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) nie mają tak zwartej struktury i nie odbiegają w tak znaczącym stopniu od próbek pochodzących z pozostałych cieków, jak ma to miejsce w przypadku próbek pobranych z Rozwójki (4). Znajduje to potwierdzenie w wynikach analizy skupień (CA), rozdział 3.1 „Wyniki badań”, w których próbki z pobrane z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) występują w większych skupieniach, częściej po prawej stronie wykresów drzewkowych (Tabele 14–21, Rys. 16 i 17).



Rys. 19 Projektja próbek wody pobranych w roku 2005 w dwuwymiarowej przestrzeni PC1 vs PC2, uwzględniono 8 zmiennych, próbki 73–84 pobrano z ciekui Rozwójka (4), próbki 157–180 pobrano z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a)

Kolejną prawidlowośca zaobserwowana na wykresach rozrzutu przypadków na ploszczyznie PC1 vs PC2 jest wyraźny podzial próbek w zaleźności od miesiąca ich poboru. Wyroźnić moźna miesiące wiosenno-letnie, od maja do wrzeźnia, oraz miesiące jesienno-zimowe przypadające na okres od stycznia do kwietnia i od października grudnia (obydwa okresy na Rys. 19 i 20 oddziela linia prosta). Świadczy to o tym, że wlaściwosci fizykochemiczne badanych wód wyraźnie roźnia się w zaleźności od miesiąca pobrania. Za podzial próbek na dwie grupy, wiosenno-letnią i jesienno-zimową, odpowiedzialne są gownie następujące parametry: tlen rozpuszczony (DO), nasycenie tlenem (OS), skorelowane silnie z pierwszą składową PC1 biochemiczne i chemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅ i ChZT) oraz temperatura wody (T), mająca duźy udzial w drugiej składowej PC2.

Podzial próbek w zaleźności od miesiąca ich poboru jest zauważalny we wszystkich latach, najslabiej jednak w roku 2006. Moźe to byc spowodowane tym, że wlaśnie w tym roku, aź siedem z ośmiu badanych parametrów fizykochemicznych wody było silnie skorelowanych z pierwszą składową PC1 (Rys. 21G). Za wartościami drugiej składowej PC2 odpowiedzialne były z kolei gownie zawiesiny ogólne (TSS), ktorzych wartościami nie zaleźa od miesiąca pobrania próbki wody i są slabo skorelowane z innymi zmiennymi.



Rys. 20 Projektacja próbek wody pobranych w roku 2007 w dwuwymiarowej przestrzeni PC1 vs PC2, uwzględniono 8 zmiennych, próbki 73–84 pochodzą z cieką Rozwójka (4), próbki 157–180 pochodzą z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a)

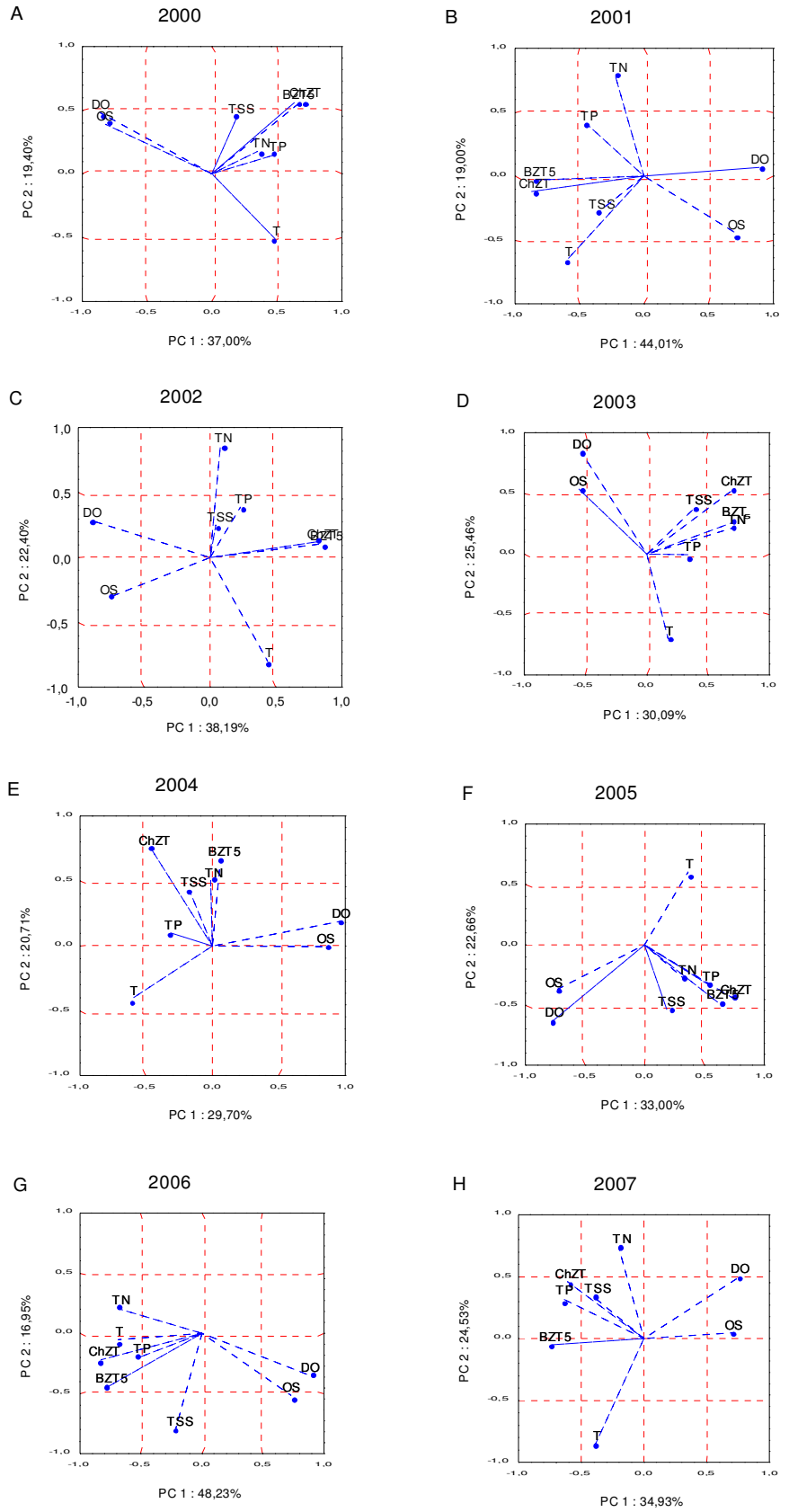
Kolejny wyjątek stanowią próbki wody pochodzące z cieką Rozwójka (4), które zawsze znajdują się w części wykresu odpowiadającej miesiącom wiosenno-letnim. Wskazuje to na jednorodne i niezależne od miesiąca poboru próbek, właściwości fizykochemiczne wody tego cieką, które we wszystkich miesiącach roku odpowiadają wyłącznie warunkom letnim w innych ciekach. Właśnie w okresie wiosenno-letnim mamy do czynienia z obniżeniem zawartości tlenu (DO) i jego nasycenia, wyższymi wartościami BZT₅ i ChZT (wysokie ładunki czynnikowe z PC1) oraz wyższą temperaturą wody (T) (wpływa na wartości PC2).

Wydaje się zatem, że o rozkładzie przypadków w płaszczyźnie PC1 vs PC2 decydują przede wszystkim warunki tlenowe panujące w wodzie (DO i OS), stopień obciążenia wody związkami organicznymi (BZT₅ i ChZT) oraz jej temperatura (T). Prawdopodobnie właśnie ten fakt zdecydował o tym, że pozostałe próbki, za wyjątkiem tych o skrajnych właściwościach, pobranych z Rozwójki (4) i Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) oraz w mniejszym stopniu z Potoku Oruńskiego (8, 8a) i Matwej Wisły (3, 3a), nie zostały wyraźnie zróżnicowane przez żadną składową główną (PC).

Projekcja zmiennych na płaszczyznę PC1 vs PC2 w poszczególnych latach badań

Wykresy rozrzutu ośmiu oznaczanych zmiennych na płaszczyźnie pierwszych dwóch składowych w poszczególnych latach badań przedstawia Rys. 21. Z analizy tych wykresów wynika kilka następujących prawidłowości:

1. na wartość pierwszej składowej głównej PC1, o największym udziale procentowym w całkowitej zmienności, w każdym roku wpływało stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) oraz nasycenie wody tlenem (OS). Ładunki czynnikowe z PC1 były zwykle wyższe dla stężenia tlenu rozpuszczonego (DO) niż dla nasycenia tlenem (OS) (Tabela 23);
2. na wartość PC1 w sposób istotny wpływały również wielkości biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅ i ChZT), wpływ ten najbardziej był widoczny w latach 2001 i 2002 (Rys. 21B i 21C), natomiast najslabiej w roku 2004, kiedy to BZT₅ i ChZT przyjęły bardzo niskie wartości ładunków z PC1 (odpowiednio 0,06 i -0,46), a wyższe ładunki osiągały z drugą składową PC2, odpowiednio 0,67 i 0,75 (Rys. 21E);
3. w latach 2001, 2004 i 2006, na wartość pierwszej składowej PC1 wpływała nieznacznie temperatura wody (T), natomiast w latach 2005, 2006 i 2007 stężenie fosforu całkowitego (TP);
4. spośród wszystkich lat na szczególną uwagę zasługuje rok 2006, w którym wysokie wartości ładunków z pierwszą składową PC1 występowały w przypadku wszystkich zmiennych, z wyjątkiem zawiesin ogólnych (TSS) (Rys. 21G);
5. znaczny wpływ na drugą składową główną PC2 ma temperatura wody (T), z wyjątkiem lat 2000, 2004 i 2006, stężenie azotu całkowitego (TN) o wysokich ładunkach czynnikowych, od 0,50 do 0,86, w latach 2001, 2002, 2004 i 2007, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) w latach 2000, 2003, 2004 oraz tlen rozpuszczony (DO) w 2003, 2005 i 2007 roku;
6. za wartości trzeciej składowej głównej PC3 jest odpowiedzialne przede wszystkim stężenie zawiesin ogólnych (TSS), o wysokich wartościach ładunków czynnikowych z wyjątkiem lat 2004, 2005 i 2006, temperatura wody (T) oraz stężenie azotu całkowitego (TN) w latach od 2004 do 2006;



Rys. 21 Wykresy rozrzutu ośmiu zmiennych na płaszczyźnie PC1 vs PC2 w poszczególnych latach badań

7. spośród ośmiu badanych parametrów fizykochemicznych wody, najmniejszy wpływ na ogólną zmienność wyników wykazała zawartość zawieszin ogólnych (TSS), która jedynie w latach 2005 i 2006 była skorelowana z drugą składową PC2. Stężenie azotu całkowitego (TN) nie decydowało o rozkładzie zmienności w latach 2000 i 2005, fosforu całkowitego (TP) częściej, bo w latach 2001, 2003 i 2004. Ich ładunki czynnikowe są niskie lub są skorelowane ze składowymi głównymi opisującymi mały zakres zmienności. Wykazują zatem całkowicie inną strukturę zmienności wyników niż pozostałe badane parametry. Potwierdzają to wartości współczynników korelacji pomiędzy zmiennymi w poszczególnych latach zawarte w Tabelach 12 i 13, rozdział 2.1, „Wyniki badań”, z których wynika, że zawiesiny ogólne (TSS), stężenie fosforu całkowitego (TP) oraz azotu całkowitego (TN) słabo korelują się z innymi zmiennymi;
8. najbardziej zbliżonym rozkładem zmiennych w płaszczyźnie PC1 vs PC2 charakteryzowały się pary lat: 2000 i 2003 oraz 2004 i 2007.

Przedstawione na Rys. 21 projekcje zmiennych na płaszczyznę tworzoną przez dwie pierwsze składowe główne (PC1, PC2) potwierdzają zależności pomiędzy zmiennymi zilustrowane na dendrogramach analizy skupień (Rys. 18, rozdział 3.1 „Wyniki badań”). Dwie pary najbliższych położonych obok siebie zmiennych tworzy stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) z nasyceniem tlenem (OS) oraz chemiczne i biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅ i ChZT). Na Rys. 21, obie pary zmiennych rozmieszczone są w przeciwległych częściach wykresów, jedno skorelowane dodatnio, drugie zaś ujemnie z pierwszą składową główną (PC1), a większość parametrów fizykochemicznych jest rozmieszczona raczej w pobliżu chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅ i ChZT) niż stężenia tlenu rozpuszczonego (DO) i nasycenia tlenem (OS). Wyjątek stanowi temperatura wody (T), która znajduje się w odrębnej części wykresów w całym okresie badawczym, z wyjątkiem roku 2006, w którym towarzyszy zmiennym BZT₅ i ChZT oraz TP i TN (Rys. 21G).

4. Ocena jakości wody w obrębie danego cieką na przestrzeni ośmiu lat badań

4.1 Analiza skupień (CA)

Zastosowanie analizy skupień do opracowania danych zebranych dla poszczególnych cieków wodnych w całym okresie badawczym (lata 2000–2007) wnosi wiele dodatkowych informacji o strukturze uzyskanych wyników.

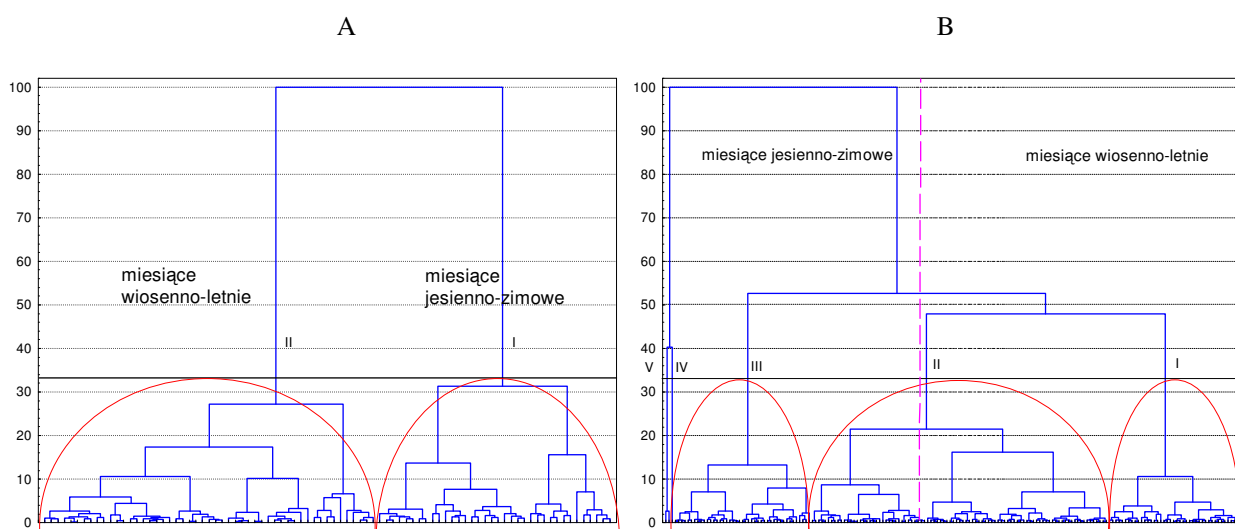
Wyniki analizy skupień dla próbek wody z pojedynczego cieką w latach 2000–2007

Sposób grupowania próbek wody na podstawie ośmiu badanych zmiennych przedstawiono w formie uproszczonej w Tabelach 24–31. Analiza tych danych pozwala stwierdzić, że w okresie badawczym najmniejszym zróżnicowaniem wyników spośród wszystkich badanych cieków charakteryzowała się Rozwójka (4) oraz Strzyża (1, 1a), tworzą one odpowiednio dwa i trzy skupienia wyników (Tabela 24 i 25, Rys. 22). Najwięcej, po pięć skupień, wyodrębniono dla próbek pobranych z Potoków Jelitkowskiego (7, 7a) i Oruńskiego (8, 8a) (Tabele 30 i 31). Wyniki badań pozostałych czterech cieków, Kanału Raduni (2, 2a), Martwej Wisły (3, 3a), Motławy (5, 5a) i Potoku Siedlickiego (6, 6a), pozwoliły wyodrębnić cztery grupy próbek wody o odmiennych właściwościach fizykochemicznych (Tabele 26, 27, 28 i 29).

Tabela 24

Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych z cieką Rozwójka (4) w latach 2000–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach	
		I	II
2000	9	7	2
2001	12	7	5
2002	12	5	7
2003	9	3	6
2004	9	3	6
2005	12		12
2006	12	2	10
2007	12	10	2
Łącznie	87	37 (43%)	50 (57%)



Rys. 22 Dendrogram przedstawiający sposób grupowania próbek wody pobranych w latach 2000–2007 z cieków: Rozwójka (A) oraz Potok Oruński (B)

Tabela 25
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych z cieku Strzyża (1, 1a) w latach 2000–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach		
		I	II	III
2000	15	13	1	1
2001	24	22	2	
2002	24	23	1	
2003	24	24		
2004	18	18		
2005	24	24		
2006	24	24		
2007	24	23	1	
Łącznie	177	171 (96%) 83 (1); 88 (1a)	5 (3%) 4 (1); 1(1a)	1 (1%) 1 (1a)

Tabela 26
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych z Kanału Raduni (2, 2a) w latach 2000–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach			
		I	II	III	IV
2000	18	2	4	5	7
2001	20	5	6	6	3
2002	23	4	7	2	10
2003	21	7	8	3	3
2004	18	7	7	3	1
2005	24	18	4		2
2006	24	9	4	1	10
2007	24	6	7	4	7
Łącznie	172	58 (34%) 40 (2); 18 (2a)	47 (27%) 18 (2); 29 (2a)	24 (14%) 18 (2); 6 (2a)	43 (25%) 13 (2); 30 (2a)

Tabela 27

Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych z Martwej Wisły (3, 3a) w latach 2000–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach			
		I	II	III	IV
2000	9	3	2	1	3
2001	21	5	4	2	10
2002	24	9		4	11
2003	23	9		3	11
2004	18	4	2	8	4
2005	24	9	1	4	10
2006	24	1	3	7	13
2007	24	7	2	3	12
Łącznie	167	47 (28%) 21 (3); 26 (3a)	14 (8%) 9 (3); 5 (3a)	32 (19%) 19 (3); 13 (3a)	74 (44%) 40 (3); 34 (3a)

Tabela 28

Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych z Motławy (5, 5a) w latach 2000–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach			
		I	II	III	IV
2000	18	3	7	2	6
2001	24	5	6	8	5
2002	24	10	8	6	
2003	23	5	3	10	5
2004	18	4	8	3	3
2005	24	11	7	4	2
2006	24	3	1	9	11
2007	24	5	4	9	6
Łącznie	179	46 (26%) 23 (5); 23 (5a)	44 (25%) 24 (5); 20 (5a)	51 (28%) 25 (5); 26 (5a)	38 (21%) 20 (5); 18 (5a)

Tabela 29

Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych z Potoku Siedlickiego (6, 6a) w latach 2000–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach			
		I	II	III	IV
2000	18	12		4	2
2001	19	11	3	5	
2002	24	12		12	
2003	23	9	4	10	
2004	18	8	1	9	
2005	24	5	1	18	
2006	24	10	4	10	
2007	24	13	6	5	
Łącznie	174	80 (46%) 43 (6); 37 (6a)	19 (11%) 13 (6); 6 (6a)	73 (42%) 28 (6); 45 (6a)	2 (1%) 1 (6); 1 (6a)

Tabela 30
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) w latach 2000–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach				
		I	II	III	IV	V
2000	18	6		10	1	1
2001	24	3	7	8	4	2
2002	24	9	5	4		6
2003	24	2	10	5	3	4
2004	18		5	6	1	6
2005	24		11		3	10
2006	24	2	8	6		8
2007	24	2	8	8		6
Łącznie	180	24 (13%) 12 (7); 12 (7a)	54 (30%) 23 (7); 31 (7a)	47 (26%) 31 (7); 16 (7a)	12 (7%) 9 (7); 3 (7a)	43 (24%) 15 (7); 28 (7a)

Tabela 31
Wyniki analizy skupień dla próbek wody pobranych z Potoku Oruńskiego (8, 8a) w latach 2000–2007

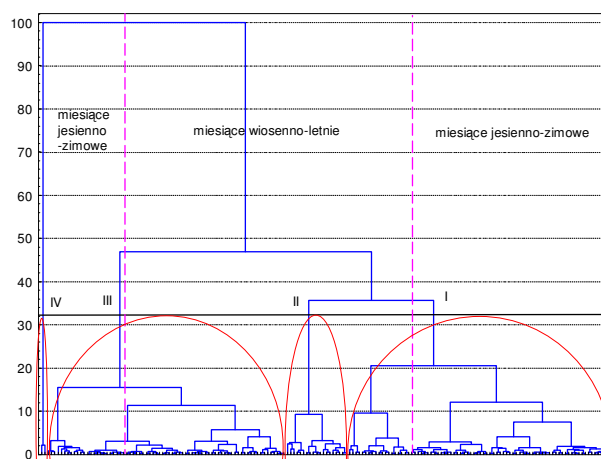
Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach				
		I	II	III	IV	V
2000	18	7	8	1	1	1
2001	24	5	8	11		
2002	24	2	14	8		
2003	24	6	14	4		
2004	18	2	10	5		1
2005	24	4	17	3		
2006	24	10	7	7		
2007	24	5	15	4		
Łącznie	180	41 (23%) 21 (8); 20 (8a)	93 (51,5%) 48 (8); 45 (8a)	43 (24%) 19 (8); 24 (8a)	1 (0,5%) 1 (8)	2 (1%) 1 (8); 1 (8a)

W Potoku Jelitkowskim (7, 7a) zmienność próbek z roku 2006 była najbardziej zbliżona do zmienności danych z roku 2007, również w pewnym stopniu do roku 2001 (Tabela 30). W przypadku Martwej Wisły (3, 3a) oraz Potoku Oruńskiego (8, 8a) pewne podobieństwo w zmienności zanotowano dla par lat 2002 i 2003 oraz 2005 i 2007 (Tabele 27 i 31). W przypadku Potoku Siedlickiego (6, 6a) podobieństwo w zmienności próbek zanotowano przede wszystkim dla lat 2003 i 2006, w mniejszym stopniu również dla lat 2001 i 2007 (Tabela 29). Próbkę wody pobrane w latach 2003 oraz 2004 z Rozwójki (4) oraz Kanału Raduni (2, 2a) również wydają się mieć zbliżone właściwości fizykochemiczne wody (Tabele 24 i 26).

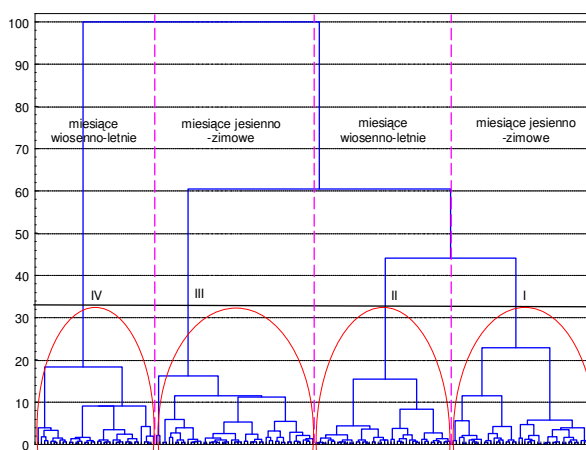
Analiza diagramów drzewkowych wykonanych dla poszczególnych cieków wodnych pokazała natomiast, że o przynależności próbki do skupienia może w pewnym stopniu

decydować miesiąc, w którym została ona pobrana. Zauważono grupowanie się próbek w dwóch okresach: wiosenno–letnim, mniej więcej od maja do września, oraz jesienno–zimowym, od października do kwietnia. Wyjątek stanowił rok 2005, w którym większość próbek skupiała się zwykle w jednej grupie. Na dendrogramach sporządzonych dla cieków Rozwójka (4), Kanał Raduni (2, 2a) oraz Potok Jelitkowski (7, 7a), próbki pobrane w chłodniejszych miesiącach roku zostały rozmieszczone po prawej stronie wykresów (Rys. 22A). W przypadku Martwej Wisły (3, 3a) oraz Potoku Oruńskiego (8, 8a) miała miejsce sytuacja odwrotna, próbki z chłodniejszego okresu znalazły się po lewej stronie wykresów drzewkowych (Rys. 22B). Próbki pobrane z trzech cieków Strzyży (1, 1a), Motławy (5, 5a) oraz Potoku Siedlickiego (6, 6a), również wykazują tendencję do skupiania się ze względu na okres ich pobrania, jednak podział ten występuje albo w obrębie skupień (Strzyża, Potok Siedlicki) (Rys. 23) albo jest on naprzemienny, czyli skupienia I i III gromadzą próbki z okresu jesienno-zimowego, a II i IV stanowią próbki z okresu wiosenno-letniego (Motława) (Rys. 24).

Diagramy wiązkowe poszczególnych cieków wodnych pozwalają również zidentyfikować różnice we właściwościach fizykochemicznych wody występujące pomiędzy dwoma, skrajnie zlokalizowanymi stanowiskami pomiarowymi w obrębie danego cieku. Małe różnice pomiędzy próbkami z dwóch stanowisk zaobserwowano w cieku Motława (5, 5a) (Tabela 28), jednak wydaje się, że również w przypadku Martwej Wisły (3, 3a) oraz Potoku Oruńskiego (8, 8a), różnice w składzie wody w obydwu punktach pomiarowych są nieznaczne (Tabele 27 i 31). Największe różnice pomiędzy dwoma stanowiskami pomiarowymi w obrębie jednego cieku wykryto w przypadku Kanału Raduni (2, 2a) (Tabela 26). Większość próbek pobranych na stanowisku 2 zostało włączone do skupienia I, a próbki ze stanowiska 2a występują przede wszystkim w skupieniu II i IV. W porównaniu z próbkami pochodzącymi ze stanowiska 2, próbki pobrane z punktu pomiarowego 2a, zlokalizowanego w górnym biegu cieku charakteryzowały się mniejszą zawartością zawiesin ogólnych (TSS) i tlenu rozpuszczonego (DO), niższym nasyceniem tlenem (OS), mniejszym stopniem zanieczyszczenia materią organiczną (niższe ChZT i BZT₅) oraz związkami azotu i fosforu (niższe TN i TP).



Rys. 23 Dendrogram przedstawiający sposób grupowania próbek wody pobranych z Potoku Siedlickiego (6, 6a) w latach 2000-2007



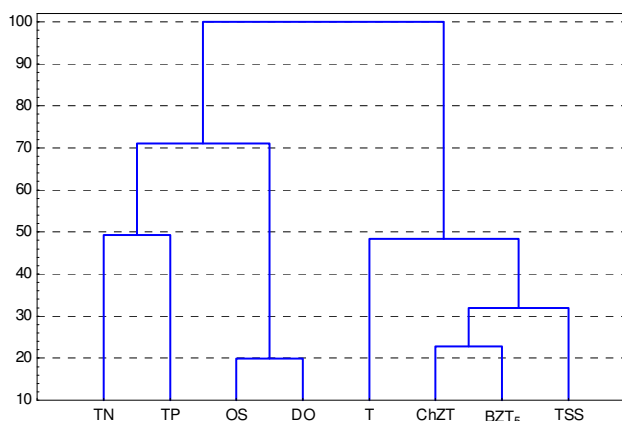
Rys. 24 Dendrogram przedstawiający sposób grupowania próbek wody pobranych z Motławy (5, 5a) w latach 2000-2007

Wyniki analizy skupień dla zmiennych w obrębie pojedynczego ciek

W obrębie pojedynczego ciek przy najmniejszej odległości skupiają się zawsze pary zmiennych: stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) z nasyceniem tlenem (OS) oraz chemiczne i biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT i BZT₅). W próbkach z poszczególnych cieków, ChZT i BZT₅ występują we wspólnym skupieniu wyłącznie z zawartością zawiesin ogólnych (TSS) i temperaturą wody (T), a jedyny wyjątek stanowił ciek Rozwójka (4), w którym temperatura (T) znalazła się we wspólnym skupieniu ze stężeniem azotu i fosforu całkowitego (TN i TP).

Ponadto para zmiennych azot i fosfor całkowity (TN i TP) tworzy odrębne skupienie, w przypadku każdego ciek, które następnie łączy się ze skupieniem tworzonym przez parę zmiennych stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) i nasycenie tlenem (OS), a następnie w maksymalnej odległości przyłącza się do skupienia tworzonych przez pozostałe

zmiennie. Zilustrowano to na Rys. 25, który przedstawia dendrogram dla zmiennych ciekłu Martwa Wisła (3, 3a).



Rys. 25 Dendrogram przedstawiający sposób grupowania ośmiu zmiennych (OS, DO, T, ChZT, BZT₅, TP, TN, TSS) w całym okresie badawczym na przykładzie Martwej Wisły (3, 3a)

4.2 Analiza głównych składowych (PCA)

Analiza głównych składowych (PCA) umożliwia prześledzenie wewnętrznej struktury wyników uzyskanych w całym okresie badawczym dla poszczególnych cieków. W Tabeli 32 przedstawiono zakres zmienności opisywanej przez pierwsze pięć składowych głównych (PC1–PC5) oraz ich wartości własne dla badanych cieków. Wynika z niej, że pierwsze dwie składowe główne PC1 i PC2 opisują od 49,3% (Potok Oruński) do nawet 62,9% (Rozwójka) zmienności zawartej w macierzy danych. Trzecia składowa główna PC3 zawiera zaś od 12,8% (Rozwójka) do 18,1% zmienności wyników (Motława). Przyjmując kryteria opisane w rozdziale 3 „Części teoretycznej” w interpretacji wyników należałoby ograniczyć się do trzech pierwszych składowych głównych, a jedyny wyjątek stanowi Kanał Raduni (2, 2a) dla którego wartość własna PC4 jest równa 1,05.

Analiza danych zawartych w Tabeli 32 pozwala zauważyć, że trzy spośród badanych cieków, Strzyża (1, 1a), Kanał Raduni (2, 2a) oraz Potok Jelitkowski (7,7a), charakteryzują się bardzo podobnym rozkładem wyników w obrębie trzech pierwszych składowych głównych, opisującym od 67,2% (Potok Jelitkowski) do 68,4% (Kanał Raduni) zmienności zawartej w danych. Pewne podobieństwo w strukturze danych można zanotować również w przypadku Martwej Wisły (3, 3a), Motławy (5, 5a) i Potoku Siedlickiego (6, 6a), zawierających odpowiednio 68,7%, 71,0% i 68,8% zmienności w trzech pierwszych składowych głównych.

W Tabeli 33 podano wartości ładunków czynnikowych ośmiu uwzględnionych w badaniach zmiennych z pierwszymi czterema składowymi głównymi PC1–PC4.

Tabela 32

Wyniki obliczeń analizy głównych składowych (PCA) dla poszczególnych cieków, przy uwzględnieniu 8 parametrów fizykochemicznych wody

Nazwa ciek	Wymiar macierzy danych (przypadki × zmienne)	Składowe główne									
		PC1		PC2		PC3		PC4		PC5	
		zmiennosc [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne
Strzyża (1, 1a)	177 × 8	35,4	2,84	17,7 (53,1)	1,42	14,9 (68,0)	1,20	11,1 (79,1)	0,89	10,5 (89,6)	0,84
Kanał Raduni (2, 2a)	172 × 8	36,1	2,89	17,0 (53,1)	1,36	15,3 (68,4)	1,22	13,2 (81,6)	1,05	9,1 (90,7)	0,73
Martwa Wisła (3, 3a)	167 × 8	30,3	2,43	23,8 (54,1)	1,91	14,6 (68,7)	1,17	10,4 (79,1)	0,83	9,5 (88,6)	0,76
Rozwójka (4)	87 × 8	35,9	2,88	27,0 (62,9)	2,16	12,8 (75,7)	1,03	9,7 (85,4)	0,78	8,2 (93,6)	0,66
Motława (5, 5a)	179 × 8	31,8	2,54	21,1 (52,9)	1,69	18,1 (71,0)	1,45	9,7 (80,7)	0,77	7,9 (88,6)	0,63
Potok Siedlicki (6, 6a)	174 × 8	31,4	2,51	22,2 (53,6)	1,78	15,2 (68,8)	1,22	11,3 (80,1)	0,90	9,2 (89,3)	0,73
Potok Jelitkowski (7, 7a)	180 × 8	36,4	2,91	15,8 (52,2)	1,26	15,0 (67,2)	1,20	11,3 (78,5)	0,91	9,2 (87,7)	0,74
Potok Oruński (8, 8a)	180 × 8	31,1	2,49	18,2 (49,3)	1,45	13,8 (63,1)	1,11	11,6 (74,7)	0,93	10,8 (85,5)	0,87

* w nawiasach podano zmienność skumulowaną

Tabela 33

Ładunki czynnikiowe ośmiu zmiennych uwzględnianych w analizie głównych składowych (PCA) z pierwszymi czterema składowymi głównymi (PC1, PC2, PC3, PC4)

Nazwa ciek	Składowe główne (PC)	TSS	DO	T	OS	BZT ₅	ChZT	TP	TN
		[mg/l]	[mg O ₂ /l]	[°C]	[%]	[mg O ₂ /l]	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]
Strzyża (1, 1a)	1	0,55	-0,78	0,58	-0,56	0,78	0,77	0,21	-0,20
	2	-0,47	-0,61	0,68	-0,11	-0,37	-0,44	-0,11	0,09
	3	0,11	0,05	0,28	0,52	0,02	0,14	-0,66	-0,61
	4	0,30	-0,01	0,11	0,14	0,01	0,09	-0,46	0,74
Kanał Raduni (2, 2a)	1	-0,39	0,86	-0,62	0,72	-0,72	-0,72	-0,20	0,12
	2	-0,25	-0,46	0,51	-0,22	-0,55	-0,58	0,31	0,20
	3	0,15	0,13	-0,35	-0,15	0,13	0,07	0,59	0,81
	4	-0,67	-0,12	-0,29	-0,47	0,03	0,12	-0,46	0,25
Martwa Wisła (3, 3a)	1	0,72	-0,23	0,57	0,34	0,81	0,70	0,17	-0,49
	2	-0,10	-0,96	0,59	-0,70	-0,22	-0,06	-0,27	-0,04
	3	0,20	-0,11	-0,29	-0,47	0,12	0,29	0,67	0,52
	4	0,08	-0,08	0,41	0,31	-0,11	-0,51	0,52	0,11
Rozwójka (4)	1	-0,79	-0,42	-0,09	-0,47	-0,85	-0,89	-0,31	0,48
	2	0,24	-0,88	0,67	-0,80	0,26	0,19	0,37	0,01
	3	0,05	0,12	-0,21	0,05	0,07	-0,03	0,67	0,71
	4	-0,02	-0,17	-0,63	-0,34	0,25	0,27	-0,29	0,12
Motława (5, 5a)	1	-0,07	-0,94	0,75	-0,71	0,57	0,36	0,27	-0,22
	2	0,48	0,26	-0,15	0,29	0,62	0,74	-0,41	-0,42
	3	-0,59	-0,08	0,47	0,40	-0,14	-0,18	-0,59	-0,56
	4	0,42	0,00	0,06	0,06	-0,12	-0,32	0,35	-0,58
Potok Siedlicki (6, 6a)	1	-0,25	0,92	-0,71	0,71	-0,49	-0,48	-0,30	-0,17
	2	0,18	0,12	0,25	0,44	0,51	0,56	-0,62	-0,72
	3	-0,41	-0,36	0,39	-0,17	-0,49	-0,37	-0,46	-0,37
	4	0,86	-0,05	0,01	-0,06	-0,27	-0,25	-0,13	-0,10
Potok Jelitkowski (7, 7a)	1	0,42	-0,87	0,73	-0,56	0,76	0,68	-0,02	-0,29
	2	-0,62	-0,46	0,54	-0,03	-0,21	-0,44	-0,18	0,33
	3	-0,24	0,07	-0,01	0,12	-0,11	0,16	-0,82	-0,64
	4	0,13	0,06	0,37	0,80	0,28	-0,09	0,11	-0,11
Potok Oruński (8, 8a)	1	0,02	-0,94	0,80	-0,66	0,47	0,45	0,10	-0,19
	2	-0,53	-0,19	0,16	-0,17	0,12	-0,63	0,48	0,67
	3	-0,14	-0,24	-0,12	-0,53	-0,71	-0,31	0,28	-0,24
	4	0,69	0,02	-0,15	-0,17	-0,28	0,02	0,51	0,24

Rzut obserwacji dla poszczególnych cieków na płaszczyznę PC1 vs PC2

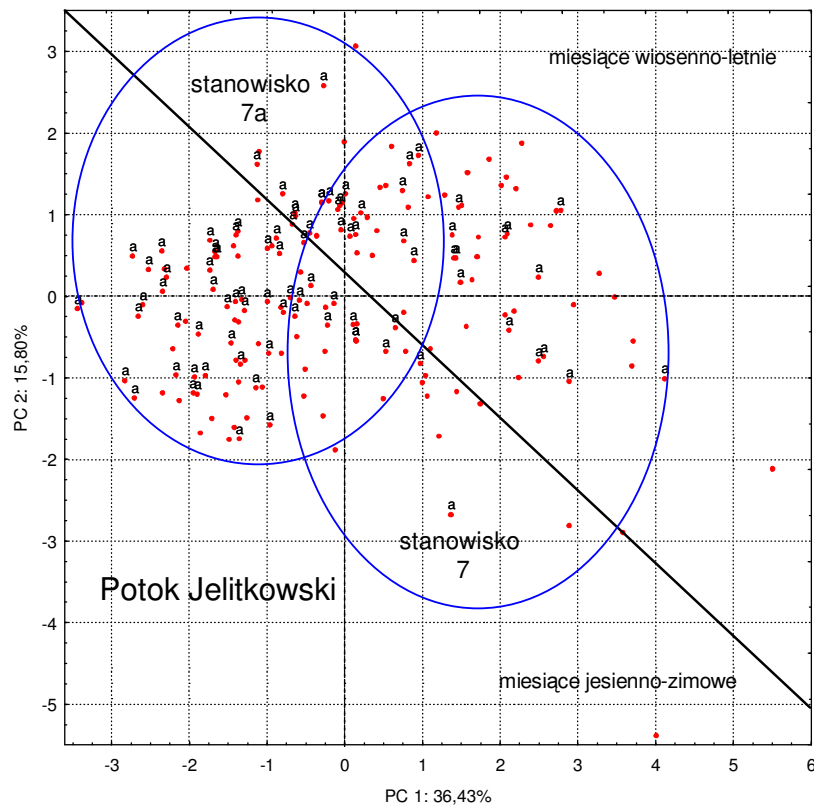
Analiza głównych składowych (PCA) wykazała, że próbki pobrane ze skrajnych punktów pomiarowych, górnego biegu cieków oraz jego ujścia, w przypadku większości cieków raczej nie różnią się od siebie w sposób istotny właściwościami fizykochemicznymi. Próbki te nie gromadziły się w odrębnych częściach wykresów PC1 vs PC2. Wyjątek stanowił Potok Jelitkowski (7, 7a) oraz, w mniejszym stopniu, Martwa Wisła (3, 3a). W przypadku próbek pochodzących z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a), na wykresie PC1 vs PC2 próbki pobrane z górnego biegu cieków (7a) występują przy ujemnych wartościach pierwszej składowej głównej PC1 (Rys. 26). W przypadku Martwej Wisły (3, 3a) w lewej górnej części wykresu PC1 vs PC2, przy ujemnych wartościach pierwszej składowej PC1, a dodatnich drugiej PC2, znajduje się natomiast niewielka grupa próbek pobranych w punkcie 3a.

Analiza PCA wykazała również, podobnie jak w rozdziale 3.2 części „Wyniki badań”, że w płaszczyźnie PC1 vs PC2 istnieje wyraźny podział próbek ze względu na miesiąc ich poboru (na Rys. 26 i 27 granicę wyznacza linia prosta). W jednej części wykresu rozrzutu gromadzą się próbki pobrane w miesiącach wiosenno-letnich, od maja do września, natomiast w przeciwnej, pobrane od października do kwietnia, w okresie jesienno-zimowym.

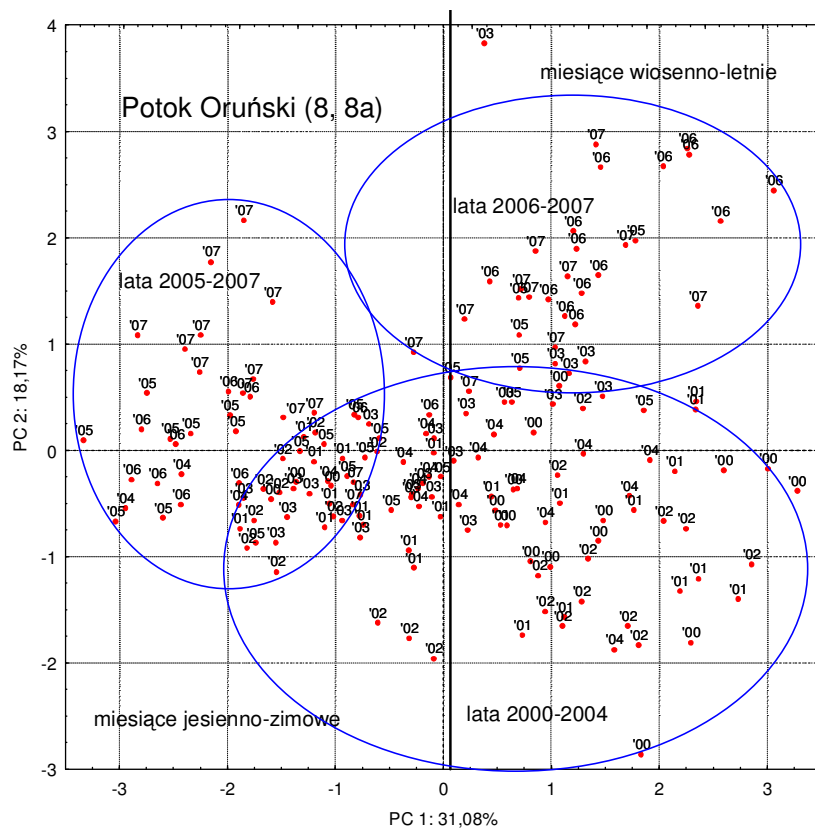
Pravidłowość ta obejmuje wszystkie badane cieków, przy czym w przypadku Strzyży (1, 1a), Martwej Wisły (3, 3a) oraz Potoku Jelitkowskiego (7, 7a), próbki z okresu wiosenno-letniego znajdowały się przede wszystkim w górnej, prawej części wykresu, przy dodatnich wartościach PC1 i PC2, natomiast próbki pobrane w miesiącach jesienno-zimowych zlokalizowane są po przeciwległej stronie, w dolnej lewej części wykresu rozrzutu (Rys. 26).

Próbki pobrane z Kanału Raduni (2, 2a) rozkładały się odwrotnie – pobrane w miesiącach wiosenno-letnich znajdowały się głównie w górnej lewej części wykresu, a po przeciwnej stronie, przede wszystkim w dolnej prawej ćwiartce rozmieszczone zostały próbki pobrane w okresie jesienno-zimowym.

W przypadku trzech cieków: Potoku Siedlickiego (6, 6a), Motławy (5, 5a) oraz Potoku Oruńskiego (8, 8a), lokalizacja próbek w zależności od miesiąca ich pobrania zależała od wartości pierwszej składowej głównej (PC1). Próbki pobrane w okresie jesienno-zimowym, a pochodzące z Potoku Siedlickiego (6, 6a) i Motławy (5, 5a), znajdowały się w obszarze dodatnich wartości pierwszej składowej (PC1), natomiast próbki



Rys. 26 Rzut próbek wody pobranych z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) w całym okresie badawczym na płaszczyznę tworzoną przez dwie pierwsze składowe główne PC1 i PC2 (8 zmiennych), literą a oznaczono stanowisko 7a



Rys. 27 Rzut próbek wody pobranych z Potoku Oruńskiego (8, 8a) w całym okresie badawczym na płaszczyznę tworzoną przez dwie pierwsze składowe główne PC1 i PC2 (8 zmiennych), cyframi arabskimi oznaczono kolejne lata badań

z Potoku Oruńskiego (8, 8a), pobrane w tym samym okresie, rozmieszczone zostały w obszarze ujemnych wartości PC1 (Rys. 27).

W przypadku cieków Rozwójka (4), o rozkładzie próbek decydowała wartość drugiej składowej głównej (PC2). Próbki pobrane w miesiącach wiosenno-letnich znajdowały się w obszarze o wartościach PC2 większych od +1, natomiast przy PC2 poniżej +1 mieściły się próbki z okresu chłodnego, jesienno-zimowego.

Analiza rozkładu próbek z poszczególnych cieków w płaszczyźnie PC1 vs PC2 wykazała, że najczęściej obserwacji o wyjątkowych i odmiennych od innych właściwościach wody występowało w latach 2001, 2005 oraz 2006.

Projekcja próbek pochodzących z danego cieków wskazała również, że istotnym czynnikiem determinującym rozmieszczenie próbek może być rok ich pobrania. Na wykresach rozrzutu w podobnych obszarach znalazły się próbki pobrane w latach 2000–2002 oraz 2004–2007. Rok 2003 można uznać za przejściowy. Próbki pochodzące z roku 2003 znajdowały się w pobliżu tych z lat 2000–2002 na wykresach rozrzutu obserwacji cieków: Strzyża (1, 1a), Kanał Raduni (2, 2a), Martwa Wisła (3, 3a) i Potok Jelitkowski (7, 7a), natomiast w pobliżu próbek z lat 2004–2007 na wykresie rozrzutu próbek cieków Rozwójka (4). Podobieństwo roku 2003 do lat 2004–2007 można w tym przypadku tłumaczyć tym, że począwszy od roku 2003 do Rozwójki (4) skierowano ścieki oczyszczone z oczyszczalni ścieków Rafinerii Gdańskiej, co mogło w sposób istotny pogorszyć jaskość wody w cieków. W przypadku cieków Motława (5, 5a) oraz Potok Siedlicki (6, 6a), próbki z roku 2003 są w miarę równomiernie rozłożone na wykresie rozrzutu, co może wskazywać na ich charakter pośredni. Jedyny wyjątek stanowił ciek Potok Oruński (8, 8a), w którym próbki dzieliły się na lata 2000–2004 i 2005–2007 (Rys. 27).

W przypadku Rozwójki (4), Strzyży (1, 1a) i Martwej Wisły (3, 3a), o podziale próbek ze względu na rok ich pobrania decydowały głównie wartości pierwszej składowej (PC1), wartości drugiej składowej PC2 odgrywały rolę w rozmieszczeniu próbek z Motławy (5, 5a) oraz Potoku Jelitkowskiego (7, 7a). Obydwie składowe główne (PC1 i PC2) wpływały na podział próbek w zależności od roku ich pobrania w przypadku Potoku Siedlickiego (6, 6a), Oruńskiego (8, 8a) i Kanału Raduni (2, 2a) (Rys. 27).

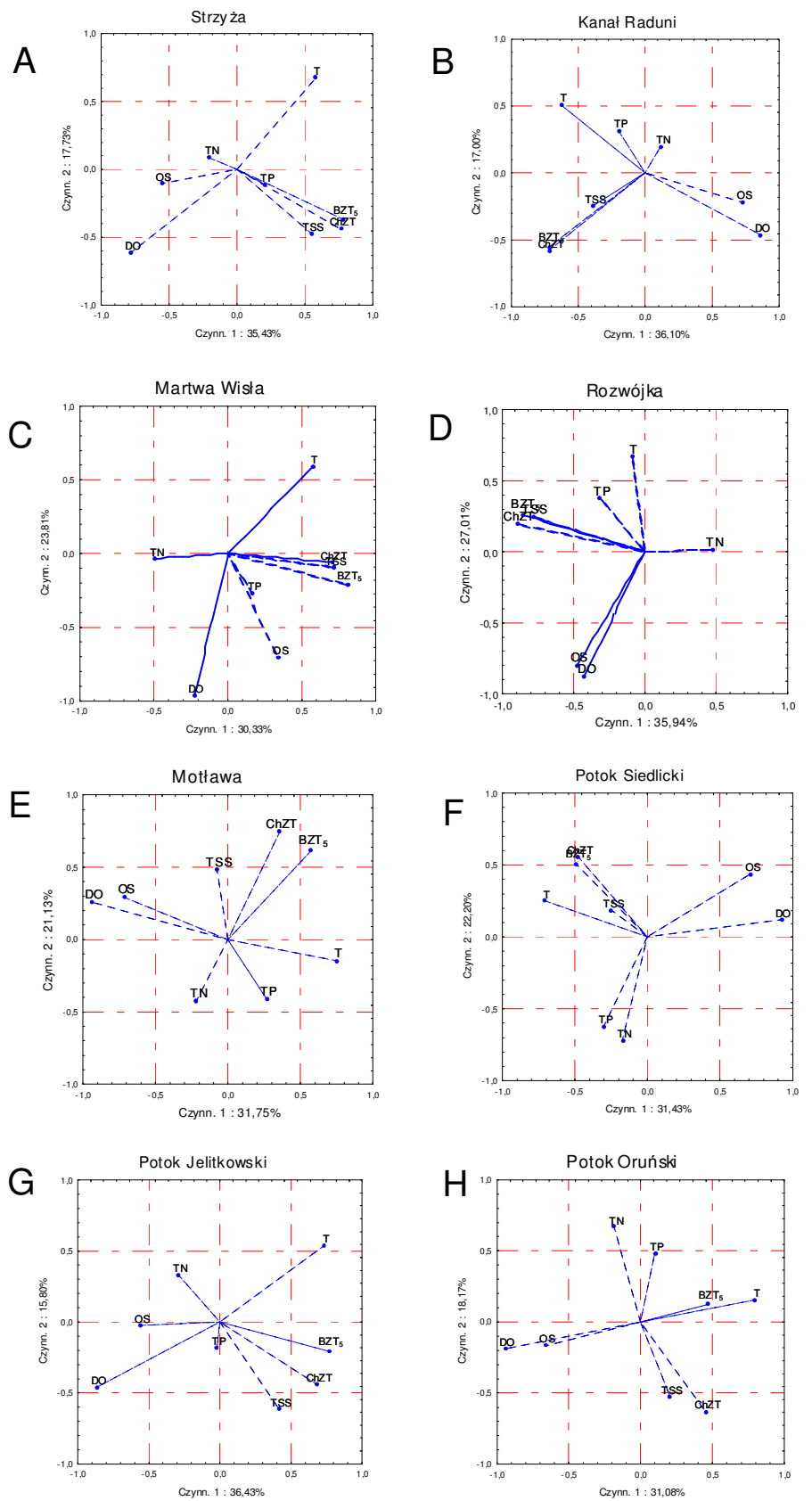
Rzut ośmiu zmiennych na płaszczyznę PC1 vs PC2 dla poszczególnych cieków

Na Rys. 28 przedstawiono wykresy rozrzutu ośmiu zmiennych na płaszczyźnie PC1 vs PC2 dla poszczególnych cieków. Ich analiza pozwala wskazać prawidłowości występujące w macierzy wyników, które można sformułować następująco:

1. chemiczne i biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT, BZT₅) wpływały na wartość pierwszej składowej głównej PC1 w pięciu z ośmiu badanych cieków, a w trzech ciekach ChZT i BZT₅ decydowały o wartości drugiej składowej PC2;
2. w Strzyży (1, 1a), Kanale Raduni (2, 2a), Martwej Wiśle (3, 3a), Rozwójce (4) i Potoku Siedlickim (6, 6a), ChZT i BZT₅ stanowiły parę najsilniej skorelowanych ze sobą zmiennych;
3. znaczny udział w pierwszej składowej głównej PC1 sześciu badanych cieków miało stężenie tlenu rozpuszczonego (DO), wyjątek stanowiły cieki Martwa Wisła (3, 3a) i Rozwójka (4), w których tlen rozpuszczony determinował wartość drugiej składowej PC2. Udział nasycenia tlenem (OS) w ogólnej zmienności jest w przypadku każdego cieku mniejszy niż stężenia tlenu rozpuszczonego (DO);
4. w przypadku Strzyży (1, 1a), Martwej Wisły (3, 3a), Rozwójki (4) na rozkład próbek w obrębie pierwszej składowej głównej PC1 wpływała zawartość materii zawieszonych (TSS), w potokach Jelitkowskim (7, 7a) i Oruńskim (8, 8a) zawiesiny ogólne (TSS) odpowiadały nieznacznie za wartość drugiej składowej głównej PC2;
5. w Strzyży (1, 1a), Martwej Wiśle (3, 3a) i Rozwójce (4) zawartość materii zawieszonych (TSS) była najsilniej skorelowana z chemicznym i biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (ChZT, BZT₅), co może wskazywać, że materia zawieszona w wodzie mogła być organiczna;
6. temperatura wody (T) decydowała o wartości PC1 we wszystkich ciekach za wyjątkiem Rozwójki (4), temperatura (T) była odpowiedzialna za wartość drugiej składowej PC2 w Strzyży (1, 1a), Kanale Raduni (2, 2a), Martwej Wiśle (3, 3a), Rozwójce (4) i Potoku Jelitkowskim (7, 7a). Fakt, że w przypadku niektórych cieków temperatura wody była skorelowana zarówno z PC1 i PC2 może dziwić, gdyż zmienne skorelowane z PC1 raczej nie powinny być skorelowane z PC2;
7. za zmienne, które mają najmniejszy wpływ na wartość pierwszych dwóch składowych głównych PC1 i PC2, w większości cieków, uznać można stężenie azotu i fosforu całkowitego (TN i TP). Wyjątek stanowiły Potok Siedlicki (6, 6a), w którym TN i TP są skorelowane z drugą składową PC2 oraz Potok Oruński

(8, 8a), w którym stężenie azotu całkowitego (TN) było skorelowane z drugą składową PC2;

8. w dwóch spośród ośmiu badanych cieków, w Strzyży (1, 1a) i Potoku Jelitkowskim (7, 7a) rozkład badanych zmiennych w płaszczyźnie PC1 vs PC2 był zbliżony (Rys. 28A i 28G);
9. trzecia składowa główna PC3 była w większości cieków istotnie skorelowana ze stężeniem azotu i fosforu całkowitego (TN, TP), wyjątek stanowił ciek Strzyża (1, 1a), w którym o wartości PC3 decydowało również nasycenie tlenem (OS) oraz Potok Oruński (8, 8a), w którym wysokie wartości ładunków czynnikowych z PC3 miały zmienne OS i BZT₅.



Rys. 28 Wykresy rozrzutu ośmiu zmiennych na płaszczyźnie PC1 vs PC2 dla poszczególnych cieków w całym okresie badawczym

5. Pozostałe parametry fizykochemiczne wody

W celu przedstawienia pełniejszego opisu właściwości fizykochemicznych badanych cieków, począwszy od kwietnia 2004 roku zwiększono liczbę badanych parametrów fizykochemicznych wody, z wcześniej wspomnianych ośmiu (OS, DO, T, ChZT, BZT₅, TP, TN, TSS), do jedenastu. W latach 2004–2007, we wszystkich próbkach wody oznaczano trzy dodatkowe parametry: stężenie chlorków (Cl^-), przewodnictwo elektrolityczne (EC) oraz odczyn wody (pH).

5.1 Analiza skupień (CA)

Uwzględnienie trzech dodatkowych zmiennych istotnie zmieniło wyniki obliczeń uzyskane techniką analizy skupień, zarówno w obrębie danych z poszczególnych lat badań, jak i uzyskanych dla kolejnych cieków wodnych.

Sposób grupowania próbek wody zebranych w latach 2004–2007, przy uwzględnieniu jedenastu parametrów fizykochemicznych przedstawiono w Tabelach 34–37. Porównanie tych danych z wartościami zamieszczonymi w Tabelach 18–21 (rozdział 3.1 „Wyniki badań”), w których uwzględniono osiem zmiennych pozwala zauważyć, że włączenie dodatkowych parametrów fizykochemicznych wody (Cl^- , EC, pH) do analizy skupień zmienia w sposób niekorzystny różnicowanie próbek. Jedynie w roku 2005, zarówno w przypadku ośmiu jak i jedenastu parametrów, tworzą się po trzy skupienia wyników. W pozostałych latach liczba skupień przy wykorzystaniu jedenastu zmiennych jest mniejsza o dwa (lata 2004 i 2006), a nawet o trzy skupienia (rok 2007).

Przy uwzględnieniu wyników analizy skupień dla poszczególnych lat włączenie trzech kolejnych parametrów do analizy skupień nie tylko zmniejsza stopień zróżnicowania badanych próbek, ale również w istotny sposób składowanie skupień. O ile w przypadku ośmiu parametrów w całym okresie badawczym odrębne skupienie, po prawej stronie wykresu tworzyły próbki pobrane z cieków Rozwójka (4), o tyle w przypadku jedenastu zmiennych skupienie po prawej stronie dendrogramów tworzyły próbki z Martwej Wisły (3a), charakteryzujące się bardzo wysokim przewodnictwem elektrolitycznym wody (EC), dużymi stężeniami chlorków (Cl^-) oraz fosforu całkowitego (TP).

Tabela 34
Wyniki analizy skupień dla próbek wód pobranych w roku 2004 (11 zmiennych)

Nazwa cieku	Liczba próbek z danego cieku	liczba próbek w kolejnych skupieniach		
		I	II	III
Strzyża (1)	9	9		
Strzyża (1a)	9	9		
Kanał Raduni (2)	9	9		
Kanał Raduni (2a)	9	9		
Martwa Wisła (3)	9	1	8	
Martwa Wisła (3a)	9			9
Rozwójka (4)	9	2	7	
Motława (5)	9	5	4	
Motława (5a)	9	9		
Potok Siedlicki (6)	9	9		
Potok Siedlicki (6a)	9	9		
Potok Jelitkowski (7)	9	9		
Potok Jelitkowski (7a)	9	9		
Potok Oruński (8)	9	9		
Potok Oruński (8a)	9	9		
Łącznie	135	107 (79%)	19 (14%)	9 (7%)

Tabela 35
Wyniki analizy skupień dla próbek wód pobranych w roku 2005 (11 zmiennych)

Nazwa cieku	Liczba próbek z danego cieku	liczba próbek w kolejnych skupieniach		
		I	II	III
Strzyża (1)	12	2	10	
Strzyża (1a)	12	1	11	
Kanał Raduni (2)	12		12	
Kanał Raduni (2a)	12		12	
Martwa Wisła (3)	12	12		
Martwa Wisła (3a)	12	1		11
Rozwójka (4)	12	11		1
Motława (5)	12	9	3	
Motława (5a)	12		12	
Potok Siedlicki (6)	12	2	10	
Potok Siedlicki (6a)	12	1	11	
Potok Jelitkowski (7)	12		12	
Potok Jelitkowski (7a)	12		12	
Potok Oruński (8)	12	1	11	
Potok Oruński (8a)	12	1	11	
Łącznie	180	41 (23%)	127 (70%)	12 (7%)

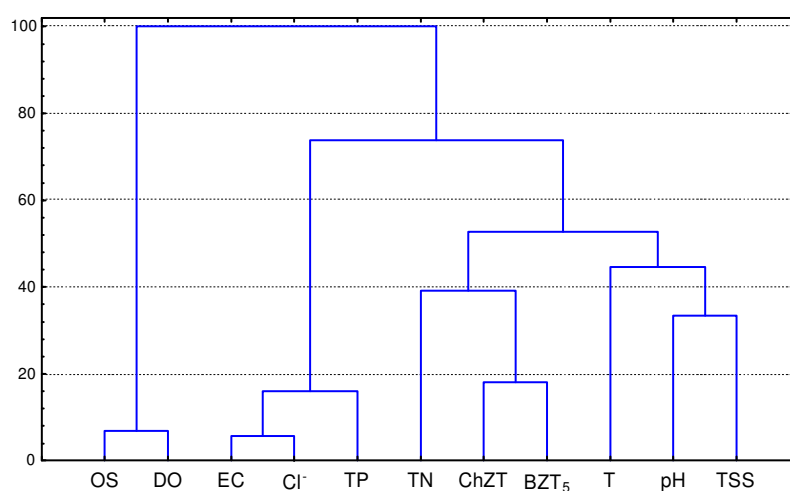
Tabela 36
Wyniki analizy skupień dla próbek wód pobranych w roku 2006 (11 zmiennych)

Nazwa ciek	Liczba próbek z danego ciek	liczba próbek w kolejnych skupieniach	
		I	II
Strzyża (1)	12	12	
Strzyża (1a)	12	12	
Kanał Raduni (2)	12	10	2
Kanał Raduni (2a)	12	12	
Martwa Wisła (3)	12	7	5
Martwa Wisła (3a)	12		12
Rozwójka (4)	12	12	
Motława (5)	12	9	3
Motława (5a)	12	12	
Potok Siedlicki (6)	12	12	
Potok Siedlicki (6a)	12	12	
Potok Jelitkowski (7)	12	12	
Potok Jelitkowski (7a)	12	12	
Potok Oruński (8)	12	12	
Potok Oruński (8a)	12	12	
Łącznie	180	158 (88%)	22 (12%)

Tabela 37
Wyniki analizy skupień dla próbek wód pobranych w roku 2007 (11 zmiennych)

Nazwa ciek	Liczba próbek z danego ciek	liczba próbek w kolejnych skupieniach	
		I	II
Strzyża (1)	12	12	
Strzyża (1a)	12	12	
Kanał Raduni (2)	12	12	
Kanał Raduni (2a)	12	12	
Martwa Wisła (3)	12	9	3
Martwa Wisła (3a)	12	1	11
Rozwójka (4)	12	12	
Motława (5)	12	12	
Motława (5a)	12	12	
Potok Siedlicki (6)	12	12	
Potok Siedlicki (6a)	12	12	
Potok Jelitkowski (7)	12	12	
Potok Jelitkowski (7a)	12	12	
Potok Oruński (8)	12	12	
Potok Oruński (8a)	12	12	
Łącznie	180	166 (92%)	14 (8%)

Przewodnictwo elektrolityczne wody (EC) oraz stężenie chlorków (Cl^-) tworzą skupienie z całkowitą zawartością fosforu całkowitego (TP), co znajduje odzwierciedlenie w wartościach współczynników korelacji liniowej pomiędzy zmiennymi (Tabela 13 w rozdziale 2.1 „Wyniki badań”). Z kolei odczyn próbek wody (pH) pobranych z trzech lat (2004, 2005, 2007) znalazł się we wspólnym skupieniu z temperaturą wody (T), co jest trudne do wytłumaczenia biorąc pod uwagę fakt, że współczynniki korelacji między tymi zmiennymi były niskie i wynosiły odpowiednio 0,15; 0,05; 0,18 dla lat 2004, 2005 i 2007. Może wskazywać to na nieliniowy charakter zależności występującej pomiędzy zmiennością odczynu wody (pH) oraz jej temperaturą (T). Przykładowy dendrogram ilustrujący grupowanie jedenastu analizowanych zmiennych przedstawia Rys. 29.



Rys. 29 Dendrogram przedstawiający sposób skupiania 11 zmiennych (OS, DO, T, ChZT, BZT₅, TP, TN, TSS, Cl^- , EC, pH) w roku 2005

Zwiększenie liczby zmiennych uwzględnianych w analizie skupień zmieniło również sposób grupowania próbek wody w obrębie poszczególnych cieków wodnych, co odzwierciedlają dane zamieszczone w Tabelach 38–45 dla lat 2004–2007. Wynika z nich, że wraz ze zwiększeniem liczby zmiennych, wyraźnie zmniejsza się liczba skupień. Dla większości cieków, przy uwzględnieniu jedenastu parametrów fizykochemicznych wody wyodrębniono tylko trzy skupienia próbek. Wyjątek stanowi Kanał Raduni (2, 2a), którego próbki skupiły się w dwóch skupieniach. W przypadku czterech cieków – Strzyży (1, 1a), Martwej Wisły (3, 3a), Motławy (5, 5a) zwiększenie liczby zmiennych o trzy spowodowało przyporządkowanie do odrębnych skupień próbek pochodzących z górnego biegu cieków, oznaczonych symbolem (a) oraz próbek z odcinków ujściowych (bez dodatkowego oznaczenia). Trzy dodatkowe parametry wody istotnie różnicują pod względem jakości próbki wody pobrane z tych trzech cieków. Wynika to prawdopodobnie z tego, że zarówno

Strzyża (1, 1a) jak i Motława (5, 5a) wpływają do Martwej Wisły (3, 3a) wpadającej do Zatoki Gdańskiej. Wydaje się, że jakość wody w odcinku ujściowym każdego z tych cieków jest silnie uzależniona od okresowych napływów wody morskiej z Zatoki (tzw. cofka), zawierającej znaczne ilości jonów chlorkowych, o wyższym EC i niższym pH wody.

Tabela 38
Wyniki analizy skupień dla próbek pobranych z cieku Strzyża (1, 1a) w latach 2004–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach						
		8 zmiennych				11 zmiennych		
		I	II	III	IV	I	II	III
2004	18	10	4	4		7	1	10
2005	24	11	12	1		9	3	12
2006	24	5	10	7	2	14	1	9
2007	24	7	11	5	1	10	1	13
Łącznie	90	33 (37%) 16 (1) 17 (1a)	37 (41%) 16 (1) 21 (1a)	17 (19%) 11 (1) 6 (1a)	3 (3%) 2 (1) 1 (1a)	40 (44%) 27 (1) 13 (1a)	6 (7%) 5 (1) 1 (1a)	44 (49%) 13 (1) 31 (1a)

Tabela 39
Wyniki analizy skupień dla próbek pobranych z Kanału Raduni (2, 2a) w latach 2004–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach						
		8 zmiennych					11 zmiennych	
		I	II	III	IV	V	I	II
2004	18	8	6	1	3		18	
2005	24	5	8	10		1	24	
2006	24	10	4	5	1	4	21	3
2007	24	11		6	4	3	19	5
Łącznie	90	34 (38%) 7 (2) 28 (2a)	18 (20%) 11 (2) 7 (2a)	22 (24%) 18 (2) 4 (2a)	8 (9%) 6 (2) 2 (2a)	8 (9%) 3 (2) 5 (2a)	82 (91%) 37 (2) 45 (2a)	8 (9%) 8 (2)

Tabela 40
Wyniki analizy skupień dla próbek pobranych z Martwej Wisły (3, 3a) w latach 2004–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach						
		8 zmiennych				11 zmiennych		
		I	II	III	IV	I	II	III
2004	18	7	6	4	1	5	5	8
2005	24	12	6	1	5	8	8	8
2006	24	2	5	5	12	7	8	9
2007	24	9	2	4	9	10	9	5
Łącznie	90	30 (33%) 13 (3) 17 (3a)	19 (21%) 7 (3) 12 (3a)	14 (16%) 10 (3) 4 (3a)	27 (30%) 15 (3) 12 (3a)	30 (33%) 29 (3) 1(3a)	30 (33%) 16 (3) 14 (3a)	30 (33%) 30 (3a)

Tabela 41
Wyniki analizy skupień dla próbek pobranych z Rozwójki (4) w latach 2004–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach					
		8 zmiennych			11 zmiennych		
		I	II	III	I	II	III
2004	9	7	2		7	2	
2005	12	9	3		11		1
2006	12	8	4		10	2	
2007	12	11		1	3	9	
Łącznie	45	35 (78%)	9 (20%)	1 (2%)	31 (69%)	13 (29%)	1 (2%)

Tabela 42
Wyniki analizy skupień dla próbek pobranych z Motławy (5, 5a) w latach 2004–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach						
		8 zmiennych				11 zmiennych		
		I	II	III	IV	I	II	III
2004	18	5	3	9	1	12	6	
2005	24	13	2	9		18	6	
2006	24	4	8	5	7	14	8	2
2007	24	5	9	9	1	18	6	
Łącznie	90	27 (30%) 13 (5) 14 (5a)	22 (24%) 11 (5) 11 (5a)	32 (36%) 16 (5) 16 (5a)	9 (10%) 5 (5) 4 (5a)	62 (69%) 17 (5) 45 (5a)	26 (29%) 26 (5)	2 (2%) 2 (5)

Tabela 43
Wyniki analizy skupień dla próbek pobranych z Potoku Siedlickiego (6, 6a) w latach 2004–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach						
		8 zmiennych				11 zmiennych		
		I	II	III	IV	I	II	III
2004	18	8	5	1	4	15	3	
2005	24	9	12	1	2	15	6	3
2006	24	8	5	5	6	12	11	1
2007	24	11	3	5	5	10	12	2
Łącznie	90	36 (40%) 20 (6) 16 (6a)	25 (28%) 7 (6) 18 (6a)	12 (13%) 10 (6) 2 (6a)	17 (19%) 8 (6) 9 (6a)	52 (58%) 25 (6) 27 (6a)	32 (36%) 17 (6) 15 (6a)	6 (7%) 5 (6) 1(6a)

Tabela 44
Wyniki analizy skupień dla próbek pobranych z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) w latach 2004–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach								
		8 zmiennych						11 zmiennych		
		I	II	III	IV	V	VI	I	II	III
2004	18	3	4		4	2	5	15	2	1
2005	24	2		1	4	7	10	15	2	7
2006	24	5	5		7	1	6	15		9
2007	24	8	4		5	1	6	12	6	6
Łącznie	90	18(20%) 12 (7) 6 (7a)	13(14%) 10 (7) 3 (7a)	1 (1%) 1 (7)	20(22%) 9 (7) 11 (7a)	11(12%) 2 (7) 9 (7a)	27(30%) 11 (7) 16 (7a)	57(63%) 26 (7) 31 (7a)	10(11%) 5 (7) 5 (7a)	23(26%) 14 (7) 9 (a)

Tabela 45
Wyniki analizy skupień dla próbek pobranych z Potoku Oruńskiego (8, 8a) w latach 2004–2007

Rok badań	Liczba próbek w danym roku	Liczba próbek w kolejnych skupieniach						
		8 zmiennych				11 zmiennych		
		I	II	III	IV	I	II	III
2004	18	9	6	1	2	13		5
2005	24	12	8		4	15	2	7
2006	24	9	5		10	6	8	10
2007	24	13	6		5	16	1	7
Łącznie	90	43 (48%) 25 (8) 18 (8a)	25 (28%) 8 (8) 17 (8a)	1 (1%) 1 (8)	21 (23%) 11 (8) 10 (8a)	50 (56%) 19 (8) 31 (8a)	11 (12%) 5 (8) 6 (8a)	29 (32%) 21 (8) 8 (8a)

5.2 Analiza głównych składowych (PCA)

Zwiększenie liczby zmiennych rozpatrywanych w analizie głównych składowych (PCA) o trzy kolejne parametry: stężenie chlorków (Cl^-), przewodność elektrolityczna (EC) oraz odczyn wody (pH) nie zmieniło w sposób istotny zakresu zmienności opisywanej przez pierwsze trzy składowe główne (PC1–PC3). Dotyczy to PCA przeprowadzonej zarówno dla poszczególnych lat badań (Tabela 46) jak i ośmiu badanych cieków. Zwiększenie liczby zmiennych nie przyczyniło się zatem do poprawy wyników uzyskiwanych w PCA, mimo, że dodatkowe parametry wydają się mieć dość wysokie wartości ładunków ze składowymi głównymi. W przypadku PCA przeprowadzonej dla ośmiu cieków, rozrzut obserwacji na płaszczyźnie pierwszych dwóch składowych głównych (PC1 i PC2) uwzględniający osiem zmiennych był bardzo zbliżony do wykresu rozrzutu rozpatrującego jedenaście zmiennych. Jedynym wyjątkiem okazał się ciek Martwa Wisła (3, 3a), w którym zwiększenie liczby zmiennych uwydatniło różnicę we właściwościach fizykochemicznych wody pomiędzy dwoma punktami pomiarowymi 3 i 3a i spowodowało rozmieszczenie próbek z obydwu punktów pomiarowych w różnych częściach wykresu rozrzutu (Rys. 30, 31).

Tabela 46

Wyniki obliczeń analizy głównych składowych (PCA) w latach 2004–2007 przy uwzględnieniu jedenastu parametrów fizykochemicznych wody

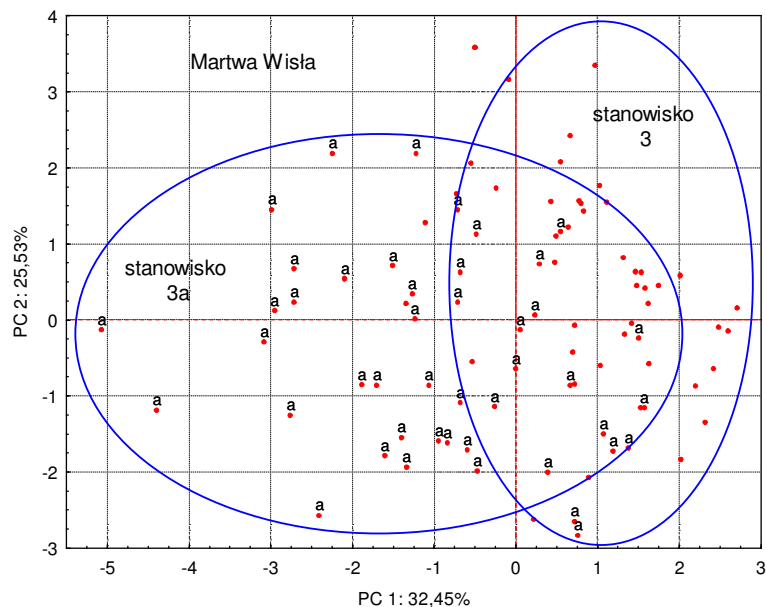
Rok badań	Wymiar macierzy danych (przypadki × zmienne)	Składowe główne									
		PC1		PC2		PC3		PC4		PC5	
		zmiennosc [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci i własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne	zmiennosc* [%]	wartosci własne
2004	135×8	26,5	2,91	19,12 (45,6)	2,10	15,7 (61,3)	1,72	14,1 (75,3)	1,55	8,13 (83,5)	0,89
2005	180×8	30,2	3,33	19,6 (49,8)	2,16	14,5 (64,3)	1,59	13,5 (77,8)	1,48	6,8 (84,6)	0,75
2006	180×8	39,8	4,38	18,8 (58,6)	2,07	14,2 (72,8)	1,56	8,39 (81,2)	0,92	5,19 (86,4)	0,57
2007	180×8	28,5	3,14	19,7 (48,3)	2,17	16,4 (64,7)	1,81	13,5 (78,2)	1,49	7,46 (85,7)	0,82

* w nawiasach podano zmienność skumulowaną

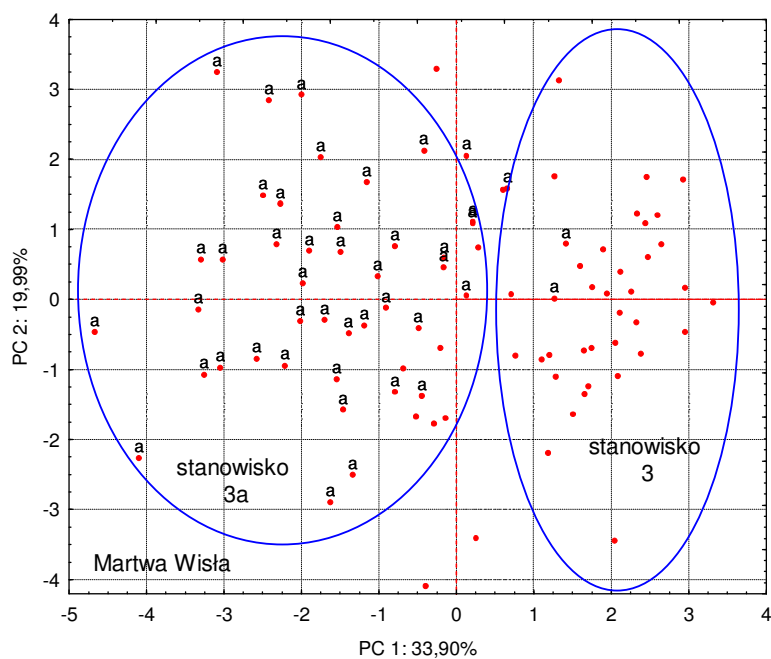
Tabela 47

Ładunki czynnikowe jedenastu zmiennych uwzględnianych w analizie głównych składowych (PCA) z pierwszymi składowymi głównymi (PC1, PC2, PC3, PC4) (2004–2007)

Rok badań	Składowe główne (PC)	TSS	DO	T	OS	BZT ₅	ChZT	TP	TN	Cl ⁻	EC	pH
		[mg/l]	[mg O ₂ /l]	[°C]	[%]	[mg O ₂ /l]	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[μS·cm ⁻¹]	
2004	1	-0,01	0,71	-0,36	0,66	0,03	-0,45	-0,63	0,03	-0,73	-0,74	0,39
	2	-0,11	-0,61	0,28	-0,63	-0,47	-0,22	-0,31	0,16	-0,58	-0,56	-0,46
	3	0,64	-0,26	0,31	-0,14	0,52	0,66	-0,21	0,12	-0,25	-0,23	0,51
	4	0,01	-0,18	0,72	0,22	-0,19	-0,35	-0,03	-0,80	0,03	0,04	0,38
2005	1	-0,13	0,53	-0,23	0,54	-0,58	-0,73	-0,78	-0,17	-0,75	-0,78	0,10
	2	-0,38	-0,78	0,41	-0,73	-0,27	-0,12	-0,30	0,15	-0,36	-0,25	-0,56
	3	-0,52	0,01	0,25	0,20	-0,46	-0,42	0,17	-0,64	0,45	0,42	-0,17
	4	-0,40	0,30	-0,76	-0,15	-0,33	0,07	0,11	0,52	0,13	0,16	-0,44
2006	1	-0,13	0,84	-0,61	0,73	-0,70	-0,82	-0,63	-0,65	-0,50	-0,51	0,52
	2	0,17	-0,37	0,25	-0,32	0,17	0,02	-0,49	0,34	-0,81	-0,82	-0,11
	3	-0,75	-0,19	-0,24	-0,44	-0,54	-0,29	-0,11	0,14	0,06	0,05	-0,56
	4	-0,45	-0,26	0,64	0,11	0,03	-0,08	-0,06	-0,39	0,01	0,01	0,27
2007	1	-0,31	0,57	-0,19	0,60	-0,63	-0,64	-0,82	-0,28	-0,58	-0,62	0,23
	2	-0,03	0,72	-0,80	0,38	-0,34	0,14	0,23	0,44	0,47	0,50	-0,11
	3	-0,27	0,10	0,47	0,46	0,12	-0,24	0,06	-0,64	0,57	0,50	0,46
	4	0,69	0,35	-0,02	0,43	0,54	0,37	0,07	-0,07	-0,21	-0,25	0,40



Rys. 30 Rozrzut próbek pobranych z Martwej Wisły w latach 2004–2007 przy uwzględnieniu 8 parametrów fizykochemicznych wody na płaszczyźnie PC1 vs PC2



Rys. 31 Rozrzut próbek pobranych z Martwej Wisły w latach 2004–2007 przy uwzględnieniu 11 parametrów fizykochemicznych wody na płaszczyźnie PC1 vs PC2

3. Podsumowanie

Zastosowanie analizy skupień (CA) oraz analizy głównych składowych (PCA) w interpretacji wieloletnich wyników badań monitoringowych umożliwiło określenie przydatności tego typu wielowymiarowych technik statystycznych w analizie dużych zbiorów danych środowiskowych.

Analiza skupień (CA), a przede wszystkim analiza głównych składowych (PCA) wskazują na ekstremalne właściwości fizykochemiczne próbek wody pobranych z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) oraz Rozwójki (4). Potok Jelitkowski (7, 7a) okazał się być ciekim najczystszym, a Rozwójka (4) ciekim najbardziej obciążonym zanieczyszczeniami. Takie same wnioski wysunięto jednak analizując wyłącznie podstawowe statystyki opisowe (średnia arytmetyczna, mediana) dla poszczególnych lat badań (Tabele 4–11). Wydaje się, że analizy wielowymiarowe nie tylko stanowią potwierdzenie informacji zawartych w statystykach podstawowych. Wniosły one zdecydowanie więcej informacji o strukturze danych. Wykazały, że to próbki pobrane z Rozwójki (4) zdecydowanie bardziej odbiegają od wszystkich innych wyników oraz charakteryzuje je bardziej zwarta struktura niż najczystsze próbki pobrane z Potoku Jelitkowskiego (7, 7a). To sytuacja przeciwna niż opisana w pracach Simeonova i wsp. (2002), w których to najbardziej zanieczyszczone próbki charakteryzowała większa zmienność niż próbki czyste. Za wykorzystaniem analiz wielowymiarowych przemawia ponadto prostota i łatwość użycia, nie wymagająca przeprowadzenia wielu pracochłonnych obliczeń statystycznych.

Wyjątkowe właściwości fizykochemiczne wody dwóch cieków, Potoku Jelitkowskiego (7, 7a) oraz Rozwójki (4), wskazują, że o jakości wody decyduje sposób zagospodarowania terenu, po którym płynie ciek oraz jego cechy hydrologiczne (przekrój zwilżony i prędkość przepływu). Najmniejsze zanieczyszczenie wody w Potoku Jelitkowskim (7, 7a) można tłumaczyć tym, że płynie on przez obszar Trójmiejskiego Parku Narodowego w Lasach Oliwskich, w znacznym oddaleniu od potencjalnych źródeł zanieczyszczeń, terenów zurbanizowanych, rozwiniętych rolniczo oraz większych szlaków komunikacyjnych Trójmiasta. Na obszarach zielonych (lasy, parki, pasy zieleni) przez które płynie Potok Jelitkowski (7, 7a) wzrasta infiltracja wód roztopowych i opadowych w głąb gleby, co w naturalny sposób oczyszcza wodę, zmniejsza spływ powierzchniowy i zapobiega wymywaniu zanieczyszczeń do potoku (Chełmicki, 2001). W przypadku Rozwójki (4) najgorsza jakość wody może być spowodowana nie tylko dopływem ścieków oczyszczonych

z pobliskiej Rafinerii Gdańskiej Grupy LOTOS S.A. oraz sąsiedztwem drogi krajowej nr 7, o dużym natężeniu ruchu drogowego przy skąpej roślinności. Do tak znacznego poziomu zanieczyszczenia wody w Rozwójce (4) mógł przyczynić się przede wszystkim fakt, że charakteryzowała się ona małym przepływem wody, a czasami wręcz całkowitym brakiem przepływu, co uniemożliwiało odprowadzenie zanieczyszczeń wodami Martwej Wisły (3, 3a) do Zatoki Gdańskiej, a także dodatkowo zmniejszało turbulencję, a zatem dyfuzję tlenu z atmosfery do wody (Allan, 1998; Chełmicki, 2001).

Próbki wody pobrane z sześciu pozostałych cieków, rozpatrywane w poszczególnych latach badań przy zastosowaniu analizy skupień (CA) zostały dość dobrze zróżnicowane, jednakże skład bądź liczba skupień były różne w każdym roku i trudno wskazać tu jakiegokolwiek prawidłowości. Jedynie próbki pobrane w roku 2000 nie utworzyły w analizie skupień (CA) odrębnych klasterów, a jedyne odrębne skupienie tworzyło pięć próbek o podwyższonej zawartości zawiesin ogólnych (TSS). Podobne wyniki opisali Simeonov i wsp. (2000b). Również w analizie głównych składowych (PCA) dla poszczególnych lat badań nie zaobserwowano grupowania się w podobnych obszarach wykresów rozrzutu PC1 vs PC2 próbek pochodzących z jednego ciekę, ani tych pobranych w górnych czy ujściowych odcinkach cieków.

Tak nieznaczne różnice w składzie próbek stanowią pewne zaskoczenie, biorąc pod uwagę istotne różnice właściwości hydrologicznych badanych cieków (Tabela 2). Próbki pobrane np. z Martwej Wisły (3, 3a), ujściowego odcinka największej rzeki w Polsce, Wisły, o ogromnym przepływie wody, płynącej przez cały kraj i przyjmującej znaczne ilości zanieczyszczeń punktowych (ścieki), obszarowych (rolnictwo i miasta) i liniowych (linie komunikacyjne, dopływy rzek i kanałów) powinny wyraźnie różnić się składem i właściwościami od próbek pobranych z małych potoków, o lokalnym zasięgu (np. potoki: Siedlicki, Jelitkowski, Oruński) i raczej mniejszym dopływie zanieczyszczeń. Fakt, że próbki pobrane z Martwej Wisły (3, 3a) oraz Motławy (5, 5a) nie odbiegają w sposób istotny od wszystkich innych, może potwierdzać przypuszczenie, że rzeki przenoszące duże masy wody, takie jak Martwa Wisła (3, 3a) lub Motława (5, 5a), mają znaczną zdolność samooczyszczania, są zdecydowanie bardziej odporne na dopływy zanieczyszczeń oraz innych cieków, mają stabilniejszy skład. Prawdopodobnie to właśnie spowodowało, że próbki wody pobrane w punkcie 3a, zlokalizowanym w pobliżu hałdy fosfogipsów w Wiślince różnią się istotnie właściwościami fizykochemicznymi od próbek w punkcie 3, jedynie jeśli w technikach chemometrycznych uwzględnimy dodatkowe parametry wody (Chełmiński 2001; Kannel i wsp., 2007; Shrestra i Kazama, 2007). Wskazuje to, że woda Martwej Wisły (3, 3a) przepływając w

okolicy miejsca składowania fosfogipsów (stanowisko 3a) zdecydowanie zwiększa wyłącznie swoje przewodnictwo elektrolityczne (EC) oraz stężenie jonów Cl^- .

Podobne wyniki uzyskano stosując analizę skupień (CA) dla próbek pobranych z kolejnych cieków w całym okresie badawczym. Za cieki o najmniejszej różnicy właściwości fizykochemicznych wody pomiędzy dwoma stanowiskami pomiarowymi uznano właśnie Motławę (5, 5a) i Martwą Wisłę (3, 3a) oraz Potok Oruński (8, 8a). Z kolei cieki o największych rozbieżnościach właściwości fizykochemicznych wody na dwóch stanowiskach to Kanał Raduni (2, 2a). Wydaje się, że za ten stan odpowiedzialne mogą być nie tylko okresowo mały przepływ wody oraz niski stan wody w Kanale, ale przede wszystkim dopływ wód Potoku Oruńskiego (2, 2a) i Potoku Siedlickiego (6, 6a), które mogą zasadniczo zmieniać właściwości wody w Kanale Raduni na stanowisku 2. Co ciekawe analiza głównych składowych (PCA) przeprowadzona dla poszczególnych cieków wskazała dwa inne cieki, Potok Jelitkowski (7, 7a) i Martwą Wisłę (3, 3a), jako te o największej różnicy w jakości wody. Rozbieżności w wynikach można tłumaczyć tym, że analiza składowych głównych (PCA) wprowadza znaczne uproszczenia w strukturze danych, gdyż nie uwzględnia ona całej zmienności w nich zawartej.

Badane próbki wody, oprócz tych pobranych z cieków Rozwójka (4) i Potok Jelitkowski (7, 7a) raczej słabo różnicują się w zależności od miejsca pobrania, jednak wydaje się, że za czynnik istotnie je różnicujący można uznać miesiąc pobrania. Wyraźnie zostało to zauważone na dendrogramach opracowanych dla próbek pobranych w latach 2002–2004, na dendrogramach wykonanych dla poszczególnych cieków oraz na wszystkich wykresach rzutu próbek w płaszczyźnie PC1 vs PC2 sporządzonych w analizie głównych składowych (PCA), zarówno dla poszczególnych lat badań jak i dla poszczególnych cieków. Probki pobrane w okresie wiosenno-letnim, mniej więcej od maja do września różnią się w sposób istotny od próbek z okresu uznanego umownie za jesienno-zimowy, od października do kwietnia. Wytłumaczeniem może być fakt, że przy wyższych, wiosenno-letnich temperaturach, zmniejsza się rozpuszczalność tlenu w wodzie i obniża jego stężenie (DO) oraz nasycenie (OS). Wiosną i latem wzrasta także intensywność procesów rozkładu materii organicznej, co dodatkowo obniża stężenie tlenu (DO) i jego nasycenie (OS), a podwyższa wartości chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT i BZT_5). Potwierdzają to dendrogramy prezentujące zależności pomiędzy badanymi zmiennymi. Nasycenie tlenem (OS) i stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) w każdym przypadku należą do dwóch odrębnych skupień i skupiają się w odległości 100% odległości maksymalnej. Taką samą zależność przedstawili Simeonov i wsp., 2000b).

Również w analizie głównych składowych (PCA) obie pary zmiennych znajdują się w przeciwległych częściach wykresów rzutu zmiennych na płaszczyznę PC1 vs PC2, jedne

skorelowane dodatnio, a drugie ujemnie z dwoma pierwszymi składowymi głównymi (PC1 i PC2). Tak wyraźny podział próbek ze względu na miesiąc poboru wody w analizie głównych składowych (PCA) spowodowany był tym, że obie pary zmiennych, stężenie tlenu (DO) z nasyceniem tlenem (OS) oraz chemiczne i biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT i BZT₅), mają najwyższe wartości ładunków czynnikowych z dwoma pierwszymi składowymi (PC1 i PC2), a zatem najsilniej decydują o rozkładzie próbek w płaszczyźnie PC1 vs PC2.

Wyniki uzyskane w analizie głównych składowych (PCA) dla kolejnych cieków w całym okresie badawczym wskazują, że w ciągu ośmiu lat badań jakość wody w przypadku każdego cieku ulegała pewnym zmianom. Cały okres badań został podzielony na dwa etapy: lata od 2000 do 2002 oraz od 2004 do 2007, a rok 2003 w przypadku większości cieków uznany został za pośredni. Za taki podział odpowiedzialne może być zmniejszanie się, począwszy od roku 2002, zawartości materii organicznej w wodzie, powodujące obniżenie wartości chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT, BZT₅) oraz obserwowany w niektórych ciekach już od roku 2003 wzrost stężenia azotu całkowitego (TN). Za odmienny podział próbek wody w przypadku Potoku Oruńskiego (8, 8a), lata 2000–2004 i 2005–2007, odpowiedzialny był znaczny wzrost stężenia azotu całkowitego (TN) przy spadku chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT, BZT₅) zapoczątkowany w roku 2005.

Uzyskane wyniki pozwalają przypuszczać, że w przypadku zastosowania metod chemometrycznych w ocenie jakości wody kilku cieków na podstawie wieloletnich badań monitoringowych, więcej użytecznych i cennych informacji uzyskuje się wówczas, gdy techniki chemometryczne zastosowane są dla poszczególnych cieków w całym okresie badawczym, a nie dla wszystkich cieków w kolejnych latach badań. Wynika to z tego, że badane cieki różnicuje przede wszystkim czas, a nie miejsce pobrania.

W pracy wykazano, że obydwie metody chemometryczne są niezwykle przydatne w interpretacji wyników badań monitoringowych środowiska. Wydaje się, że w przypadku tak ogromnej bazy danych, analiza głównych składowych lepiej od analizy skupień opisuje wewnętrzną strukturę wyników i zapewnia przyjaźniejszą wizualizację danych pomiarowych poprzez rozmieszczenie próbek w przestrzeni dwuwymiarowej, a nie jak w przypadku analizy skupień na jednej osi.

V I . W N I O S K I

- W efekcie ośmioletnich badań monitoringowych jakości wód powierzchniowych ośmiu cieków (Strzyża, Kanał Raduni, Martwa Wisła, Rozwójka, Motława, Potok Siedlicki, Potok Jelitkowski, Potok Oruński), zlokalizowanych na obszarze Gminy Gdańsk wykazano, że wyznaczone dla wszystkich próbek wód pobranych z dwóch stanowisk badawczych podstawowe parametry fizykochemiczne pozwalają na wstępne zróżnicowanie cieków ze względu na stopień zanieczyszczenia wody.
- Szczegółowa analiza zmienności badanych parametrów wykazała, że w większości cieków wraz z upływem lat zmniejszało się stężenie zanieczyszczeń organicznych utleniających przez mikroorganizmy oraz silny utleniacz (czyli obniżała się roczna wartość biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowanie tlenu), natomiast wzrastało średnie roczne stężenie substancji biogenicznych, tj. fosforu całkowitego i azotu całkowitego.
- Parametrem fizykochemicznym, który wykazywał najwięcej krańcowo rozbieżnych obserwacji okazało się stężenie zawiesin ogólnych. Przyczyną skrajnie różnych zawartości zawiesin ogólnych mógł być zarówno gwałtowny przepływ wody w cieku, jak i wyjątkowo intensywna produkcja rolna w chwili poboru próbek. Dużą zmiennością wyników charakteryzowało się także stężenie jonów chlorkowych i przewodnictwo elektrolityczne wody, spowodowane przypuszczalnie dopływem ścieków lub w niektórych przypadkach, napływem wody morskiej.
- Zastosowanie do interpretacji wyników chemometrycznych technik eksploracji danych, analizy skupień (CA) i analizy głównych składowych (PCA) potwierdziło przypuszczenie, iż obie techniki znacznie upraszczają analizę wielowymiarowych wyników wieloletnich badań monitoringowych. Analiza skupień pozwala wskazać pewne prawidłowości i analogie w zmienności wyników na przestrzeni ośmiu lat badań. Umożliwia wydzielenie w każdym roku badań kilku skupień próbek o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych wody. Z kolei analiza głównych składowych ułatwia identyfikację próbek wód w sposób wyraźny odbiegających zmiennością od próbek pobranych z pozostałych cieków, lokalizując je w peryferyjnych częściach wykresu rozrzutu. Stanowi także dobre narzędzie klasyfikujące próbki wody z punktu widzenia sezonowej zmienności ich składu oraz umożliwia identyfikację wkładu kolejnych parametrów fizykochemicznych w strukturę wyników w całym zbiorze danych.
- Szczegółowa analiza wyników CA i PCA wykazała, że cieki Rozwójka oraz Potok Jelitkowski wyróżniają się sposób istotny właściwościami fizykochemicznymi wody od pozostałych cieków. Rozwójka okazała się najbardziej zanieczyszczonym ciekiem, natomiast Potok Jelitkowski – najmniej obciążonym zanieczyszczeniami. Próbki pobrane

z Potoku Jelitkowskiego charakteryzowały się ponadto mniej zwartą strukturą danych niż próbki pochodzące z Rozwójki i w mniejszym stopniu odbiegały właściwościami od wszystkich pozostałych próbek wód.

- Analiza chemometryczna wykazała, iż analizowane próbki wody powierzchniowej zdecydowanie lepiej różnicują się w odniesieniu do czasu niż miejsca ich poboru, a ponadto, że o jakości wody w cieku decyduje zarówno sposób zagospodarowania terenu, po którym płynie ciek, jak i jego cechy hydrologiczne. Potwierdzają to wyniki badań rzek Martwej Wisły i Motławy, które przenosząc duże masy wody mają większą zdolność do samooczyszczania i w związku z tym są bardziej odporne na dopływ zanieczyszczeń z zewnątrz.
- Na zmienność wyników w kolejnych latach badań wpływają przede wszystkim warunki tlenowe panujące w wodzie (DO i OS) oraz biochemiczne i chemiczne zapotrzebowanie tlenu. Najmniejszy wpływ na zmienność wyników miały z kolei zawartość zawiesin ogólnych oraz stężenie azotu i fosforu całkowitego.
- Pary zmiennych najbardziej ze sobą skorelowanych tworzyły nasycenie tlenem ze stężeniem tlenu oraz chemiczne i biochemiczne zapotrzebowanie tlenu. W przypadku rozpatrywania zmienności parametrów fizykochemicznych w obrębie pojedynczego cieku, parę zmiennych skorelowanych tworzyły również azot i fosfor organiczny.
- Dodatkowe parametry fizykochemiczne wody (Cl⁻, EC, pH) wyraźnie różnicują próbki pobrane z cieków pozostających pod wpływem napływających do nich okresowo wód morskich. Przy uwzględnieniu 11 parametrów fizykochemicznych wody, trzy ciek Martwa Wisła, Motława oraz Strzyża wykazują zdecydowanie różne właściwości fizykochemiczne pomiędzy dwoma punktami pomiarowymi, jednym w górnym biegu cieku, natomiast drugim w pobliżu ujścia. Jest to skutkiem okresowego napływu wód morskich.
- Cały okres badawczy w odniesieniu do składu i właściwości wody dzieli się na dwa etapy, lata od 2000 do 2002 oraz od 2004 do 2007, rok 2003 uznano za przejściowy.

VII. L I T E R A T U R A

- **Aguilera A., Manrubia S. C., Gómez F., Rodríguez N., Amils R., 2006**, *Eukaryotic community distribution and its relationship to water physicochemical parameters in an extreme acidic environment, Río Tinto (Southwestern Spain)*, Applied and Environmental Microbiology, 72: 5325–5330.
- **Ahipathy M. V., Puttaiah E. T., 2006**, *Ecological characteristics of Vrishabhavathy River in Bangalore (India)*, Environmental Geology, 49: 1217–1222.
- **Allan J. D., 1998**, *Ekologia wód płynących*, PWN, Warszawa.
- **Almeida C. A., Quintar S., González P., Mallea M. A., 2007**, *Influence of urbanization and tourist activities on the water quality of the Potrero de los Funes River (San Luis – Argentina)*, Environmental Monitoring and Assessment, 133: 459–465.
- **APHA, 2005**, *Standard methods for the examination of water & wastewater*, American Health Association, American Water Works, Water Environment Federation, Wyd. 21, Waszyngton.
- **Astel K., Astel A., 2006**, *Bioindykacja+chemometria=?*, [w:] Wątroba J., [red.]: Statystyka i data mining w badaniach naukowych, Wyd. StatSoft Polska, Kraków.
- **Astel A., Biziuk M., Przyjazny A., Namieśnik J., 2006**, *Chemometrics in monitoring spatial and temporal variations in drinking water quality*, Water Research, 40: 1706–1716.
- **Astel A., Mazerski J., Polkowska Ż., Namieśnik J., 2004**, *Application of PCA and time series analysis in studies of precipitation in Tricity (Poland)*, Advances in Environmental Research, 8: 337–349.
- **Astel A., Tsakovski S., Barbieri P., Simeonov V., 2007**, *Comparison of self-organizing maps classification approach with cluster and principal components analysis for large environmental data sets*, Water Research, 41: 4566–4578.
- **Attrill M. J., Power M., 2000**, *Modelling the effect of drought on estuarine water quality*, Water Research, 34: 1594–1594.
- **Ausili A., Mecozzi M., Gabellini M., Ciuffa G., Mellara F., 1998**, *Physicochemical characteristics and multivariate analysis of contaminated harbour sediments*, Water Science and Technology, 37: 131–139.
- **Ayoko G. A., Singh K., Balarea S., Kokot S., 2007**, *Exploratory multivariate modeling and prediction of the physico-chemical properties of surface water and groundwater*, Journal of Hydrology, 336: 115–124.
- **Baird D., Ulanowicz R. E., Boynton W. R., 1995**, *Seasonal nitrogen dynamics in Chesapeake Bay: a network approach*, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 41: 137–162.
- **Banaszak J., Wiśniewski H., 2005**, *Podstawy ekologii*, Wyd. Adam Marszałek, Toruń.
- **Banaszuk P., Wysocka-Czubaszek A., 2005**, *Phosphorus dynamics and fluxes in a lowland river: The Narew Anastomosing River System, NE Poland*, Ecological Engineering, 25: 429–441.
- **Bellos D., Sawidis T., 2005**, *Chemical pollution monitoring of the River Pinios (Thessalia – Greece)*, Journal of Environmental Management, 76: 282–292.
- **Bengraïne K., Marhaba T. F., 2003**, *Using principal component analysis to monitor spatial and temporal changes in water quality*, Journal of Hazardous Materials, B100: 179–195.
- **Berzas Nevado J. J., García Bermejo L. F., Martín-Álvarez P. J., Martín-Doimeadios R. C. R., 2004**, *Quality assessment and chemometric evaluation of a fluvio-lacustrine system: Ruidera Pools Natural Park (Spain)*, Water, Air and Soil Pollution, 155: 269–289.
- **Best M. A., Wither A. W., Coates S., 2007**, *Dissolved oxygen as a physico-chemical supporting element in the Water Framework Directive*, Marine Pollution Bulletin, 55: 53–

64.

- **Biłozor S., 2000**, *Charakterystyka jakościowa wód naturalnych*, [w:] Nawrocki J. i Biłozor S. [red.]: *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, PWN, Warszawa.
- **Borůvka L., Vacek O., Jehlička J., 2005**, *Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils*, *Geoderma*, 128: 289–300.
- **Bowes M. J., House W. A., Hodgkinson R. A., 2003**, *Phosphorus dynamics along a river continuum*, *The Science of the Total Environment*, 313: 199–212.
- **Brogueira M. J., Cabeçadas G., 2006**, *Identification of similar environmental areas in Tagus estuary by using multivariate analysis*, *Ecological Indicators*, 6: 508–515.
- **Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N., Dell’Atti A., Di Leo A., Maci A., 2006**, *Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy)*, *Marine Chemistry*, 99: 227–235.
- **Cash K. J., Gibbons W. N., Munkittrick K. R., Brown S. B., Carey J., 2000**, *Fish health in the Peace, Athabasca and Slave river systems*, *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, 8: 77–86.
- **Castañe P. M., Rovedatti M. G., Topalián M. L., Salibián A., 2006**, *Spatial and temporal trends of physicochemical parameters in the water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina)*, *Environmental Monitoring and Assessment*, 117: 135–144.
- **Cattell, R. B., 1966**, *The scree test for the number of factors*, *Multivariate Behavioral Research*, 1: 245–276, [w:] StatSoft Polska: Statistica-StatSoft Inc. 1984–2005, Internetowy Podręcznik Statystyki dostępny pod adresem: <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html> (10.02.2007).
- **Chang H., 2005**, *Spatial and temporal variations of water quality in the Han River and its tributaries, Seoul, Korea, 1993–2002*, *Water, Air, and Soil Pollution*, 161: 267–284.
- **Chelmiński W., 2001**, *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, PWN, Warszawa.
- **Chen K., Jiao J. J., Huang J., Huang R., 2007**, *Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China*, *Environmental Pollution*, 147: 771–780.
- **Chen T.-B., Zheng Y.-M., Lei M., Huang Z.-C., Wu H.-T., Chen H., Fan K.-K., Yu K., Wu X., Tian Q.-Z., 2005**, *Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China*, *Chemosphere*, 60: 542–551.
- **Christie O. H. J., 1995**, *Introduction to multivariate methodology, an alternative way?*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 29: 177–188.
- **Compton J., Mallinson D., Glenn C. R., Filippelli G., Föllmi K., Shields G., Zanin Y., 2000**, *Variations in the global phosphorus cycle*, *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*, SEPM (Society for Sedimentary Geology) Special Publication, 66: 21–33.
- **Countway R. E., Canuel E. A., Dickhut R. M., 2007**, *Sources of particulate organic matter in surface waters of the York River, VA estuary*, *Organic Geochemistry*, 38: 365–379.
- **Critto A., Carlon C., Marcomini A., 2003**, *Characterization of contaminated soil and groundwater surrounding an illegal landfill (S. Giuliano, Venice, Italy) by principal component analysis and kriging*, *Environmental Pollution*, 122: 235–244.
- **Da Silva A. M., Sacomani L. B., 2001**, *Using chemical and physical parameters to define the quality of Pardo River water (Botucatu – SP – Brasil)*, *Water Research*, 35: 1609–1616.
- **Danielsson Å., Cato I., Carman R., Rahm L., 1999**, *Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat*, *Applied Geochemistry*, 14: 689–706.
- **Dassenakis M., Scoullou M., Foufa E., Krasakopoulou E., Pavlidou A., Kloukinitou M., 1998**, *Effects of multiple source pollution on a small Mediterranean river*, *Applied Geochemistry*, 13: 197–211.
- **De Bartolomeo A., Poletti L., Sanchini G., Sebastiani B., Morozzi G., 2004**, *Relationship among parameters of lake polluted sediments evaluated by multivariate*

- statistical analysis*, Chemosphere, 55: 1323–1329.
- **Debels P., Figueroa R., Urrutia R., Barra R., Niell X., 2005**, *Evaluation of water quality in the Chillán River (Central Chile) using physicochemical parameters and a modified water quality index*, Environmental Monitoring and Assessment, 110: 301–322.
 - **Dobosz M., 2004**, *Problemy współczesnej nauki, teoria i zastosowania; Wspomagana komputerowo statystyczna analiza wyników badań*, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa.
 - **Đorđević D., Mihajlidi–Zelić A., Relić D., 2005**, *Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional and remote sources on trace elements content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area*, Atmospheric Environment, 39: 6271–6281.
 - **Downing J. A., 1997**, *Marine nitrogen: phosphorus stoichiometry and the global N:P cycle*, Biogeochemistry, 37: 237–252.
 - **Drolc A., Končan J. Z., 1996**, *Water quality modelling of the river Sava, Slovenia*, Water Research, 30: 2587–2592.
 - **Drolc A., Končan J. Z., 2002**, *Estimation of sources of total phosphorus in a river basin and assessment of alternatives for river pollution reduction*, Environment International, 28: 393–400.
 - **Duan S., Bianchi T. S., 2007**, *Particulate and dissolved amino acids in the lower Mississippi and Pearl Rivers (USA)*, Marine Chemistry, 107: 214–229.
 - **Eckschlager K., 1974**, *Błędy w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa.
 - **Einax J. W., Truckenbrodt D., Kampe O., 1998**, *River pollution data interpreted by means of chemometric methods*, Microchemical Journal, 58: 315–324.
 - **Ekpo N. M., Inyang L. E. D., 2000**, *Radioactivity, physical and chemical parameters of underground and surface waters in Qua Iboe River estuary, Nigeria*, Environmental Monitoring and Assessment, 60: 47–55.
 - **Espinosa A. J. F., Rodríguez M. T., Álvarez F. F., 2004**, *Source characterisation of fine urban particles by multivariate analysis of trace metals speciation*, Atmospheric Environment, 38: 873–886.
 - **Eyre B. D., Pepperell P., 1999**, *A spatially intensive approach to water quality monitoring in the Rous River catchment, NSW, Australia*, Journal of Environmental Management, 56: 97–118.
 - **Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L., 2001**, *Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils*, Environmental Pollution, 114: 313–324.
 - **Fattore E., Viganò L., Mariani G., Guzzi A., Benfenati E., Fanelli R., 2002**, *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in River Po sediments*, Chemosphere, 49: 749–754.
 - **Felipe–Sotelo M., Andrade J. M., Carlosena A., Tauler R., 2007**, *Temporal characterisation of river waters in urban and semi–urban areas using physico–chemical parameters and chemometric methods*, Analytica Chimica Acta, 583: 128–137.
 - **Ferreira M. M. C., Faria C. G., Paes E. T., 1999**, *Oceanographic characterization of northern São Paulo Coast: a chemometric study*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 47: 289–297.
 - **Filgueiras A. V., Lavilla I., Bendicho C., 2004**, *Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study*, The Science of the Total Environment, 330: 115–129.
 - **Fitzpatrick M. L., Long D. T., Pijanowski B. C., 2007**, *Exploring the effects of urban and agricultural land use on surface water chemistry, across a regional watershed, using multivariate statistics*, Applied Geochemistry, 22: 1825–1840.
 - **Forina M., Armanino C., Raggio V., 2002**, *Clustering with dendrograms on*

- interpretation variables*, *Analytica Chimica Acta*, 454: 13–19.
- **Fu C. Y., Fang T., Deng N. S., 2006**, *The research of phosphorus of Xiangxi River nearby the Three Gorges, China*, *Environmental Geology*, 49: 923–928.
 - **García-Barcina J. M., González-Oreja J. A., De la Sota A., 2006**, *Assessing the improvement of the Bilbao estuary water quality in response to pollution abatement measures*, *Water Research*, 40: 951–960.
 - **Geladi P., 2003**, *Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics*, *Spectrochimica Acta–Part B*, 58: 767–782.
 - **Golobočanin D. D., Škrbić B. D., Miljević N. R., 2004**, *Principal component analysis for soil contamination with PAHs*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72: 219–223.
 - **Gonçalves C., Esteves da Silva J. C. G., Alpendurada M. F., 2006**, *Chemometric interpretation of pesticide occurrence in soil samples from an intensive horticulture area in north Portugal*, *Analytica Chimica Acta*, 560: 164–171.
 - **Gong F., Wang B. T., Fung Y. S., Chau F. T., 2005**, *Chemometric characterization of the quality of the atmospheric environment in Hong Kong*, *Atmospheric Environment*, 39: 6388–6397.
 - **Guo L., Lehner J. K., White D. M., Garland D. S., 2003**, *Heterogeneity of natural organic matter from the Chena River, Alaska*, *Water Research*, 37: 1015–1022.
 - **Hannappel S., Piepho B., 1996**, *Cluster analysis of environmental data which is not interval scaled but categorical*, *Chemosphere*, 33: 335–342.
 - **Hermanowicz W., 1984**, *Chemia sanitarna*, Arkady, Warszawa.
 - **Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerbe J., 1999**, *Fizyczno–chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa.
 - **Holt M. S., 2000**, *Sources of chemical contaminants and routes into the freshwater environment*, *Food and Chemical Toxicology*, 38: S21–S27.
 - **Howel D., 2007**, *Multivariate data analysis of pollutant profiles: PCB levels across Europe*, *Chemosphere*, 67: 1300–1307.
 - **Ismail S. S., Ramadan A., 1995**, *Characterisation of Nile drinking water quality by chemical and cluster analysis*, *The Science of the Total Environment*, 173/174: 69–81.
 - **Jarvie H. P., Lycett E., Neal C., Love A., 2002**, *Patterns in nutrient concentrations and biological quality indices across the upper Thames river basin, UK*, *The Science of the Total Environment*, 282/283: 263–294.
 - **Jiang X., Jin X., Yao Y., Li L., Wu F., 2006**, *Effects of oxygen on the release and distribution of phosphorus in the sediments under the light condition*, *Environmental Pollution*, 141: 482–487.
 - **Joensen H., Grahl-Nielsen O., 2000**, *Discrimination of *Sebastes viviparus*, *Sebastes marinus* and *Sebastes mentella* from Faroe Island by chemometry of the fatty acid profile in heart and gill tissues and in the skull oil*, *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*, 126: 69–79.
 - **Jones P. D., 2006**, *Water quality and fisheries in the Mersey estuary, England: A historical perspective*, *Marine Pollution Bulletin*, 53: 144–154.
 - **Jonnalagadda S. B., Mhere G., 2001**, *Water quality of the Odzi River in the eastern highlands of Zimbabwe*, *Water Research*, 35: 2371–2376.
 - **Kamimura R. T., Bicciato S., Shimizu H., Alford J., Stephanopoulos G., 2000**, *Mining of biological data II: assessing data structure and class homogeneity by cluster analysis*, *Metabolic Engineering*, 2: 228–238.
 - **Kannel P. R., Lee S., Kanel S. R., Khan S. P., 2007**, *Chemometric application in classification and assessment of monitoring locations of an urban river system*, *Analytica Chimica Acta*, 582: 390–399.

- **Karaer F., Küçükballı A., 2006**, *Monitoring of water quality and assessment of organic pollution load in the Nilüfer stream, Turkey*, Environmental Monitoring and Assessment, 114: 391–417.
- **Kendall M., Hamilton R. S., Watt J., Williams I. D., 2001**, *Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London*, Atmospheric Environment, 35: 2483–2495.
- **King J. R., Jackson D. A., 1999**, *Variable selection in large environmental data sets using principal component analysis*, Environmetrics, 10: 67–77.
- **Korol R., Kolanek A., Strońska M., 2005**, *Trends in water quality variations in the Odra River the day before implementation of the Water Framework Directive*, Limnologica, 35: 151–159.
- **Koronacki J., Ćwik J., 2005**, *Statystyczne systemy uczące się*, WNT, Warszawa.
- **Kowalkowski T., Zbytniewski R., Szpejna J., Buszewski B., 2006**, *Application of chemometrics in river water classification*, Water Research, 40: 744–752.
- **Kruawal K., Sacher F., Werner A., Müller J., Knepper T. P., 2005**, *Chemical water quality in Thailand and its impacts on the drinking water production in Thailand*, The Science of the Total Environment, 340: 57–70.
- **Lambrakis N., Antonakos A., Panagopoulos G., 2004**, *The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research*, Water Research, 38: 1862–1872.
- **Lampert W., Sommer U., 2001**, *Ekologia wód śródlądowych*, PWN, Warszawa.
- **Landajo A., Arana G., de Diego A., Etxebarria N., Zuloaga O., Amouroux D., 2004**, *Analysis of heavy metal distribution in superficial estuarine sediments (estuary of Bilbao, Basque Country) by open-focused microwave-assisted extraction and ICP-OES*, Chemosphere, 56: 1033–1041.
- **Lane R. R., Day J. W., Justic D., Reyes E., Marx B., Day J. N., Hyfield E., 2004**, *Changes in stoichiometric Si, N and P ratios of Mississippi River water diverted through coastal wetlands to the Gulf of Mexico*, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 60: 1–10.
- **Laryushkin–Zheleznyi B. V., Novikov A. V., 2005**, *On the distribution of mineral nitrogen forms in polluted river reaches in urban territories*, Water Resources, 32: 537–544.
- **Lehman J., Swinton K., Bortnick S., Hamilton C., Baldrige E., Eder B., Cox B., 2004**, *Spatio-temporal characterization of tropospheric ozone across the eastern United States*, Atmospheric Environment, 38: 4357–4369.
- **Lengyel A., Héberger K., Paksy L., Bánhidi O., Rajkó R., 2004**, *Prediction of ozone concentration in ambient air using multivariate methods*, Chemosphere, 57: 889–896.
- **Li F., Yuasa A., Muraki Y., Matsui Y., 2005**, *Impacts of a heavy storm of rain upon dissolved and particulate organic C, N and P in the main river of a vegetation-rich basin area in Japan*, The Science of the Total Environment, 345: 99–113.
- **Librando V., Magazzù G., Puglisi A., 1995**, *Multivariate micropollutants analysis in marine waters*, Water Science and Technology, 32: 341–348.
- **Lobbés J. M., Fitznar H. P., Kattner G., 2000**, *Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 64: 2973–2983.
- **Loska K., Wiechuła D., 2003**, *Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir*, Chemosphere, 51: 723–733.
- **Lovchinov V., Tsakovski S., 2006**, *Multivariate statistical approaches as applied to environmental physics studies*, Central European Journal of Physics, 4: 277–298.
- **Lu Y., Allen H. E., 2001**, *Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters*, The Science of the Total Environment, 277: 119–132.
- **Lucho–Constantino C. A., Álvarez–Suárez M., Beltrán–Hernández R. I., Prieto–**

- García F., Poggi-Varaldo H. M., 2005**, *A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater*, *Environment International*, 31: 313–323.
- **Łomnicki A., 1995**, *Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników*, PWN, Warszawa.
 - **Maher W., Krikowa F., Wruck D., Louie H., Nguyen T., Huang W. Y., 2002**, *Determination of total phosphorus and nitrogen in turbid waters by oxidation with alkaline potassium peroxodisulfate and low pressure microwave digestion, autoclave heating or the use of closed vessels in a hot water bath: comparison with Kjeldahl digestion*, *Analytica Chimica Acta*, 463: 283–293.
 - **Maher W., Woo L., 1998**, *Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus*, *Analytica Chimica Acta*, 375: 5–47.
 - **Marengo E., Gennaro M. C., Giacosa D., Abrigo C., Saini G., Avignone M. T., 1995**, *How chemometrics can helpfully assist in evaluating environmental data. Lagoon water*, *Analytica Chimica Acta*, 317: 53–63.
 - **Markich S. J., Brown P. L., 1998**, *Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury–Nepean River, south-eastern Australia*, *The Science of the Total Environment*, 217: 201–230.
 - **Martinelli L. A., Krusche A. V., Victoria R. L., De Camargo P. B., Bernardes M., Ferraz E. S., De Moraes J. M., Ballester V., 1999**, *Effects of sewage on the chemical composition of Piracicaba River, Brasil*, *Water, Air, and Soil Pollution*, 110: 67–79.
 - **Massoud M. A., El-Fidel M., Scrimshaw M. D., Lester J. N., 2006**, *Factors influencing development of management strategies for the Abou Ali River in Lebanon II: seasonal and annual variation*, *The Science of the Total Environment*, 362: 31–41.
 - **McDonald S., Bishop A. G., Prenzler P. D., Robards K., 2004**, *Analytical chemistry of freshwater humic substances*, *Analytica Chimica Acta*, 527: 105–124.
 - **Mendiguchía C., Moreno C., Galindo-Riaño D., García-Vargas M., 2004**, *Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water. A case study: Guadalquivir River (Spain)*, *Analytica Chimica Acta*, 515: 143–149.
 - **Meybeck M., 1982**, *Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world major rivers*, *American Journal of Science*, 282: 401–450.
 - **Micó C., Recatalá L., Peris M., Sánchez J., 2006**, *Assessing heavy metal sources in agricultural soils of a European Mediterranean area by multivariate analysis*, *Chemosphere*, 65: 863–872.
 - **Milovanovic M., 2007**, *Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios/Vardar River, Southeastern Europe*, *Desalination*, 213: 159–173.
 - **Moatar F., Miquel J., Poirel A., 2001**, *A quality-control method for physical and chemical monitoring data. Application to dissolved oxygen levels in the river Loire (France)*, *Journal of Hydrology*, 252: 25–36.
 - **Moberg L., Karlberg B., Sørensen K., Källqvist T., 2002**, *Assessment of phytoplankton class abundance using absorption spectra and chemometrics*, *Talanta*, 56: 153–160.
 - **Montes-Botella C., Tenorio M. D., 2003**, *Water characterization and seasonal heavy metal distribution in the Odiel River (Huelva, Spain) by means of principal component analysis*, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45: 436–444.
 - **Moreda-Piñeiro A., Seco-Gesto E. M., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera P., 2006**, *Characterization of surface marine sediments from Ría de Arousa estuary according to extractable humic matter content*, *Chemosphere*, 64: 866–873.
 - **Nagano T., Yanase N., Tsuduki K., Nagao S., 2003**, *Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate*, *Environment International*, 28: 649–658.

- **Neal C., House W. A., Jarvie H. P., Neal M., Hill L., Wickham H., 2006**, *The water quality of the River Dun and the Kennet and Avon Canal*, Journal of Hydrology, 330: 155–170.
- **Ngoye E., Machiwa J. F., 2004**, *The influence of land–use patterns in the Ruvu River watershed on water quality in the river system*, Physics and Chemistry of the Earth, 29: 1161–1166.
- **Nguyen H. L., Leermakers M., Elskens M., De Ridder F., Doan T. H., Baeyens W., 2005**, *Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton*, The Science of the Total Environment, 341: 211–226.
- **Nobukawa T., Sanukida S., 2002**, *Contributions of genotoxic precursors from tributary rivers and sewage effluents to the Yodo River in Japan*, Water Research, 36: 989–995.
- **Ntengwe F. W., 2006**, *Pollutant loads and water quality in streams of heavily populated and industrialized towns*, Physics and Chemistry of the Earth, 31: 832–839.
- **O’Farrell I., Lombardo R. J., De Tezanos Pinto P., Loez C., 2002**, *The assessment of water quality in the Lower Luján River (Buenos Aires, Argentina): phytoplankton and algal bioassays*, Environmental Pollution, 120: 207–218.
- **Oguchi T., Jarvie H. P., Neal C., 2000**, *River water quality in the Humber catchment: an introduction using GIS–based mapping and analysis*, The Science of the Total Environment, 251/252: 9–26.
- **Osán J., de Hoog J., Worobiec A., Ro C.–U., Oh K.–Y., Szalóki I., Van Grieken R., 2001**, *Application of chemometric methods for classification of atmospheric particles based on thin–window electron probe microanalysis data*, Analytica Chimica Acta, 446: 211–222.
- **Ouyang Y., 2005**, *Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis*, Water Research, 39: 2621–2635.
- **Ouyang Y., Nkedi–Kizza P., Wu Q. T., Shinde D., Huang C. H., 2006**, *Assessment of seasonal variations in surface water quality*, Water Research, 40: 3800–3810.
- **Palupi K., Sumengen S., Inswiasri S., Agustina L., Nunik S. A., Sunarya W., Quraisyn A., 1995**, *River water quality study in the vicinity of Jakarta*, Water Science and Technology, 31: 17–25.
- **Panda U. C., Sundaray S. K., Rath P., Nayak B. B., Bhatta D., 2006**, *Application of factor and cluster analysis for characterization of river and estuarine water systems – A case study: Mahanadi River (India)*, Journal of Hydrology, 331: 434–445.
- **Pantsar–Kallio M., Mujunen S.–P., Hatzimihalis G., Koutoufides P., Minkkinen P., Wilkie P. J., Connor M. A., 1999**, *Multivariate data analysis of key pollutants in sewage samples: a case study*, Analytica Chimica Acta, 393: 181–191.
- **Paranhos R., Pereira A. P., Mayr L. M., 1998**, *Diel variability of water quality in a tropical polluted bay*, Environmental Monitoring and Assessment, 50: 131 – 141.
- **Parinet B., Lhote A., Legube B., 2004**, *Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management – application to a tropical lake system*, Ecological Modelling, 178: 295–311.
- **Parr L. B., Mason C. F., 2003**, *Long–term trends in water quality and their impact on macroinvertebrate assemblages in eutrophic lowland rivers*, Water Research, 37: 2969–2979.
- **Parsons T. R., Maita Y., Lalli C. M., 1985**, *A manual of chemical and biological methods for seawater analysis*, Pergamon Press, Oxford.
- **Pekka L., Ingri J., Widerlund A., Mokrovarova O., Riabtseva M., Öhlander B., 2004**, *Geochemistry of the Kola River, northwestern Russia*, Applied Geochemistry, 19: 1975–1995.
- **Peña R. M., García S., Herrero C., Losada M., Vázquez A., Lucas T., 2002**, *Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain*, Atmospheric Environment, 36: 5277–5288.
- **Perona E., Bonilla I., Mateo P., 1999**, *Spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river*, The Science of the Total Environment, 241: 75–90.

- **Pesce S. F., Wunderlin D. A., 2000**, *Use of water quality indices to verify the impact of Cordoba city (Argentina) on Suquia River*, Water Research, 34: 2915–2926.
- **Peterson R. E., Tyler B. J., 2003**, *Surface composition of atmospheric aerosol: individual particle characterization by TOF–SIMS*, Applied Surface Science, 203/204: 751–756.
- **Pisarevsky A. M., Polozova I. P., Hockridge P. M., 2005**, *Environmental problems of chemistry and technology, chemical oxygen demand*, Russian Journal of Applied Chemistry, 78: 101–107.
- **Poissant L., Koprivnjak J.–F., Matthieu R., 1997**, *Some persistent organic pollutants and heavy metals in the atmosphere over a St. Lawrence River Valley site (Villeroy) in 1992*, Chemosphere, 34: 567–585.
- **Polkowska Ż., Astel A., Walna B., Małek S., Mądrzycka K., Górecki T., Siepak J., Namieśnik J., 2005**, *Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland*, Atmospheric Environment, 39: 837–855.
- **Qu W., Kelderman P., 2001**, *Heavy metal contents in the Delft canal sediments and suspended solids of the River Rhine: multivariate analysis for source tracing*, Chemosphere, 45: 919–925.
- **Quinn N. W. T., Jacobs K., Chen C. W., Stringfellow W. T., 2005**, *Elements of a decision support system for real–time management of dissolved oxygen in the San Joaquin River Deep Water Ship Channel*, Environmental Modelling & Software, 20: 1495–1504.
- **Ragno G., De Luca M., Ioele G., 2007**, *An application of cluster analysis and multivariate classification methods to spring water monitoring data*, Microchemical Journal, 87: 119–127.
- **Reghunath R., Sreedhara Murthy T. R., Raghavan B. R., 2002**, *The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India*, Water Research, 36: 2437–2442.
- **Reisenhofer E., Adami G., Barbieri P., 1998**, *Using chemical and physical parameters to define the quality of karstic freshwaters (Timavo River, North–Eastern Italy): a chemometric approach*, Water Research, 32: 1193–1203.
- **Rojčková–Padrtová R., Maršálek B., Holoubek I., 1998**, *Evaluation of alternative and standard toxicity assays for screening of environmental samples: selection of an optimal test battery*, Chemosphere, 37: 495–507.
- **Sakai H., Iiyama S., Toko K., 2000**, *Evaluation of water quality and pollution using multichannel sensors*, Sensors and Actuators, B 66: 251–255.
- **Sánchez E., Colmenarejo M. F., Vicente J., Rubio A., García M. G., Travieso L., Borja R., 2007**, *Use of water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution*, Ecological Indicators, 7: 315–328.
- **Saunders D. L., Kalff J., 2001**, *Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers*, Hydrobiologia, 443: 205–212.
- **Sharma S., 1996**, *Applied multivariate techniques*, Wiley, New York, [w:] Reghunath R., Sreedhara Murthy T. R., Raghavan B. R., 2002, *The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India*, Water Research, 36: 2437–2442.
- **Shrestha S., Kazama F., 2007**, *Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan*, Environmental Modelling & Software, 22: 464–475.
- **Silva A., 2003**, *Morphometric variation among sardine (Sardina pilchardus) populations from the northeastern Atlantic and the western Mediterranean*, Journal of Marine Science, 60: 1352–1360.
- **Simeonov V., Massart D. L., Andreev G., Tsakovski S., 2000a**, *Assessment of metal pollution based on multivariate statistical modeling of ‘hot spot’ sediments from the Black*

- Sea*, Chemosphere, 41: 1411–1417.
- **Simeonov V., Stefanov S., Tsakovski S., 2000b**, *Environmental treatment of water quality survey data from Yantra River, Bulgaria*, Mikrochimica Acta, 134: 15–21.
 - **Simeonov V., Sarbu C., Massart D. – L., Tsakovski S., 2001**, *Danube River water data modelling by multivariate data analysis*, Mikrochimica Acta, 137: 243–248.
 - **Simeonov V., Einax J. W., Stanimirova I., Kraft J., 2002**, *Environmetric modeling and interpretation of river water monitoring data*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 374: 898–905.
 - **Simeonov V., Kalina M., Tsakovski S., Puxbaum H., 2003a**, *Multivariate statistical study of simultaneously monitored cloud water, aerosol and rainwater data from different elevation levels in an alpine valley (Achenkirch, Tyrol, Austria)*, Talanta, 61: 519–528.
 - **Simeonov V., Stratis J. A., Samara C., Zachariadis G., Voutsas D., Anthemidis A., Sofoniou M., Kouimtzis Th., 2003b**, *Assessment of the surface water quality in Northern Greece*, Water Research, 37: 4119–4124.
 - **Simeonov V., 2003c**, *Environmetric strategies to classify interpret and model risk assessment and quality of environmental systems*, Clean Technologies Environmental Policy, 5: 190–199.
 - **Simeonov V., Tsakovski S., Lavric T., Simeonova P., Puxbaum H., 2004**, *Multivariate statistical assessment of air quality: a case study*, Mikrochimica Acta, 148: 293–298.
 - **Simeonov V., Wolska L., Kuczyńska A., Gurwin J., Tsakovski S., Protasowicki M., Namieśnik J., 2007**, *Sediment–quality assessment by intelligent data analysis*, Trends in Analytical Chemistry, 26: 323–331.
 - **Simeonova P., Simeonov V., 2007**, *Chemometrics to evaluate the quality of water sources for human consumption*, Mikrochimica Acta, 156: 315–320.
 - **Singh K. P., Malik A., Mohan D., Sinha S., 2004**, *Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India) – a case study*, Water Research, 38: 3980–3992.
 - **Singh K. P., Malik A., Singh V. K., 2005a**, *Chemometric analysis of hydro–chemical data of an alluvial river – A case study*, Water, Air and Soil Pollution, 170: 383–404.
 - **Singh K. P., Malik A., Singh V. K., Mohan D., Sinha S., 2005b**, *Chemometric analysis of groundwater quality data of alluvial aquifer of Gangetic plain, North India*, Analytica Chimica Acta, 550: 82–91.
 - **Soares H. M. V. M., Boaventura R. A. R., Machado A. A. S. C., Esteves da Silva J. C. G., 1999**, *Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data*, Environmental Pollution, 105: 311–323.
 - **Spanos Th., Simeonov V., Andreev G., 2002**, *Environmetric modeling of emission sources for dry and wet precipitation from an urban area*, Talanta, 58: 367–375.
 - **Štambuk – Giljanović N., 1999**, *Water quality evaluation by index in Dalmatia*, Water Research, 33: 3423–3440.
 - **Stanisz A., 2006**, *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny, Tom I. Statystyki podstawowe*, StatSoft Polska, Kraków.
 - **Stanisz A., 2007**, *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny, Tom III. Analizy wielowymiarowe*, StatSoft Polska, Kraków.
 - **Starmach K., Wróbel S., Pasternak K., 1979**, *Hydrobiologia, limnologia*, PWN, Warszawa.
 - **Swaine M. D., Adomako J., Ameka G., de Graft–Johnston K. A. A., Cheek M., 2006**, *Forest river plants and water quality in Ghana*, Aquatic Botany, 85: 299–308.
 - **Tabachnik B. G., Fidell L., 1996**, *Using Multivariate Statistics*, Harper&Row, New York, [w:] Stanisz A., 2006, *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny, Tom I. Statystyki podstawowe*, StatSoft Polska, Kraków.
 - **Thanasoulis N. C., Piliouris E. T., Kotti M.-S. E., Evmiridis N. P., 2002**, *Application of multivariate chemometrics in forensic soil discrimination based on the UV-VIS spectrum of the acid fraction of humus*, Forensic Science International, 130: 73–82.

- **Tryon R. C., 1939**, *Cluster Analysis*, Edwards Brothers, Ann Arbor, [w:] StatSoft Polska: Statistica-StatSoft Inc. 1984–2005, Internetowy Podręcznik Statystyki dostępny pod adresem: <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html> (10.02.2007).
- **Tsitouridou R., Anatolaki Ch., 2007**, *On the wet and dry deposition of ionic species in the vicinity of coal-fired power plants, northwestern Greece*, *Atmospheric Research*, 83: 93–105.
- **Vaal M., van der Wal J. T., Hermens J., Hoekstra J., 1997**, *Pattern analysis of the variation in the sensitivity of aquatic species to toxicants*, *Chemosphere*, 35: 1291–1309.
- **Van Malderen H., Van Grieken R., Khodzher T., Obolkin V., Potemkin V., 1996**, *Composition of individual aerosol particles above Lake Baikal, Siberia*, *Atmospheric Environment*, 30: 1453–1465.
- **Vázquez A., Costoya M., Peña R. M., García S., Herrero C., 2003**, *A rainwater quality monitoring network: a preliminary study of the composition of rainwater in Galicia (NW Spain)*, *Chemosphere*, 51: 375–386.
- **Vega M., Pardo R., Barrado E., Debán L., 1998**, *Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis*, *Water Research*, 32: 3581–3592.
- **Weilguni H., Humpesch U. H., 1999**, *Long-term trends of physical, chemical and biological variables in the River Danube 1957–1995: A statistical approach*, *Aquatic Sciences*, 61: 234–259.
- **Wold S., Sjöström M., 1998**, *Chemometrics, present and future success*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 44: 3–14.
- **Xia X. H., Yang G. H., Huang G. H., Zhang X. Q., Yu H., Rong X., 2004**, *Nitrification in natural waters with high suspended-solid content – A case study for the Yellow River*, *Chemosphere*, 57: 1017–1029.
- **Xia X., Yang Z., Wang R., Meng L., 2005**, *Contamination of oxygen-consuming organics in the Yellow River of China*, *Environmental Monitoring and Assessment*, 110: 185–202.
- **Young K., Morse G. K., Scrimshaw M. D., Kinniburgh J. H., MacLeod C. L., Lester J. N., 1999**, *The relation between phosphorus and eutrophication in the Thames catchment, UK*, *The Science of the Total Environment*, 228: 157–183.
- **Yunus A. J. M., Nakagoshi N., 2004**, *Effects of seasonality on streamflow and water quality of the Pinang River in Penang Island, Malaysia*, *Chinese Geographical Science*, 14: 153–161.
- **Yuqing M., Jianrong C., Keming F., 2005**, *New technology for the detection of pH*, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 63: 1–9.
- **Zhang Q., Shi X., Huang B., Yu D., Öborn I., Blombäck K., Wang H., Pagella T. F., Sinclair F. L., 2007**, *Surface water quality of factory-based and vegetable-based peri-urban areas in the Yangtze River Delta region, China*, *Catena*, 69: 57–64.
- **Zhao H., Jiang D., Zhang S., Cattrall K., 2004**, *Development of a direct photochemical method for determination of chemical oxygen demand*, *Analytical Chemistry*, 76: 155–160.
- **Zhou F., Guo H., Liu Y., Jiang Y., 2007a**, *Chemometrics data analysis of marine water quality and source identification in Southern Hong Kong*, *Marine Pollution Bulletin*, 54: 745–756.
- **Zhou F., Huang G. H., Guo H., Zhang W., Hao Z., 2007b**, *Spatio-temporal patterns and source apportionment of coastal water pollution in eastern Hong Kong*, *Water Research*, 41: 3429–3439.
- **Zitko V., 2006**, *Comments on: Ouyang Y., Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis – Water Research*, 39: 2621–2635, *Water Research*, 40: 3141–3143.

VIII. STRESZCZENIE

Nowoczesne metody analityczne umożliwiają gromadzenie obszernych zbiorów wielowymiarowych wyników pomiarowych, opisujących nie tylko zawartość analitu w próbkach, ale również właściwości fizykochemiczne tych próbek. W interpretacji dużych baz danych bardzo przydatna okazuje się być chemometria. Wykorzystuje ona technikę komputerową i analizę chemiczną w powiązaniu z elementami matematyki, statystyki, rachunku prawdopodobieństwa oraz metod numerycznych do opracowania różnorodnych technik, których zadaniem jest redukcja wymiarowości problemu oraz taki sposób prezentacji i wizualizacji danych pomiarowych, aby w sposób czytelny można było zidentyfikować występujące w ich obrębie wewnętrzne zależności. W pracy wykorzystano analizę skupień i analizę głównych składowych. Analiza skupień umożliwia przedstawienie sposobu grupowania zbioru przypadków lub zmiennych w formie dendrogramu. Zaletą analizy skupień w interpretacji wyników badań jest to, że uwzględnia ona całą zmienność zawartą w danych, bez konieczności stosowania jakichkolwiek uogólnień. Analiza głównych składowych natomiast prezentuje rzut przypadków, opisanych wieloma zmiennymi, na płaszczyznę tworzoną przez kolejne składowe główne. Składowe główne to abstrakcyjne, nie skorelowane ze sobą funkcje będące liniową kombinacją oryginalnych zmiennych. Analiza składowych głównych zapewnia bardzo przyjazną oku prezentację graficzną wyników, jednak odbywa się to kosztem utraty informacji – w analizie składowych głównych uwzględniana jest jedynie część całej zmienności zawartej w danych.

Wykorzystując obydwie techniki chemometryczne, na podstawie wyników badań monitoringowych środowiska przez Zakład Ochrony Środowiska i Higieny Transportu Akademii Medycznej w Gdańsku, przeprowadzono ocenę jakości wody cieków zlokalizowanych na obszarze Gminy Gdańsk. Jakość wód powierzchniowych odgrywa wyjątkową rolę, gdyż ich zasoby stanowią jedno z zasadniczych źródeł wody pitnej w Polsce.

Analizie poddano wodę ośmiu cieków: Strzyża, Kanał Raduni, Martwa Wisła, Rozwójka, Motława, Potok Siedlicki, Potok Jelitkowski, Potok Oruński. Badane cieki płyną przez obszary zróżnicowane nie tylko pod względem przyrodniczym, ale także pod względem sposobu zagospodarowania terenu. Cieki wykazują również odmienne właściwości hydrologiczne.

Badania prowadzono w okresie od stycznia 2000 roku do grudnia 2007. Z każdego cieku pobierano raz w miesiącu dwie próbki, w górnym biegu i w odcinku ujściowym. Wyjątek stanowił ciek Rozwójka, z którego próbki pobierano wyłącznie na jednym stanowisku, zlokalizowanym niedaleko Rafinerii Gdańskiej Grupy LOTOS S.A.

We wszystkich próbkach oznaczono osiem parametrów charakteryzujących jakość wód – zawartość zawiesin ogólnych, stężenie tlenu rozpuszczonego, temperaturę wody, nasycenie tlenem, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, chemiczne zapotrzebowanie tlenu oraz stężenie fosforu i azotu całkowitego. Od kwietnia 2004 roku we wszystkich próbkach oznaczano trzy dodatkowe parametry: stężenie chlorków Cl^- , przewodnictwo elektrolityczne oraz odczyn wody. Analizę chemometryczną przeprowadzono dla wszystkich cieków w poszczególnych latach oraz dla kolejnych cieków w całym okresie badawczym.

Wyniki analizy skupień zastosowanej dla poszczególnych lat wykazały, że rok 2000 charakteryzował się najmniejszym zróżnicowaniem, próbki wody zostały wówczas podzielone jedynie na dwa skupienia. Za taki podział wyników odpowiedzialna była wyjątkowo wysoka zawartość materii zawieszanej zaobserwowana w kilku próbkach pobranych z cieku Strzyża oraz potoków: Siedlickiego i Oruńskiego. Znaczną liczbę skupień – pięć wyodrębniono w latach 2002 i 2004, natomiast najwięcej, sześć w roku 2003. Tak duża liczba skupień była prawdopodobnie wynikiem występowania największych różnic w zmienności badanych parametrów fizykochemicznych w tych latach. W roku 2006 zmienność analizowanych parametrów była najmniejsza, skupiały się one w odległości 30% odległości maksymalnej, jednak w roku tym wyodrębniono dość dużo, bo aż cztery skupienia próbek.

Analiza skupień przeprowadzona dla próbek pobranych z danego cieku w ośmioletnim okresie badawczym wykazała, że najmniejszym zróżnicowaniem wyników charakteryzowały się cieki Rozwójka i Strzyża tworzące odpowiednio dwa i trzy skupienia próbek. Najwięcej, po pięć skupień wydzielono natomiast dla próbek pobranych z Potoków Jelitkowskiego i Oruńskiego.

Szczegółowa analiza diagramów drzewkowych wskazała również, że o przynależności próbki do skupienia może decydować miesiąc, w którym została ona pobrana. Zauważono grupowanie się próbek w dwóch okresach ciepłym wiosenno–letnim od maja do września oraz chłodnym jesienno–zimowym od października do kwietnia. Najmniejsze różnice w składzie wody pomiędzy dwoma stanowiskami pomiarowymi w obrębie jednego cieku przy uwzględnieniu ośmiu zmiennych zaobserwowano dla największych cieków: Motława, Martwa Wisła oraz Potok Oruński. Uznano, że stanowi to dowód na to, że rzeki przenoszące znaczne masy wody (Motława, Martwa Wisła) mają stabilniejszy skład poprzez większą zdolność do samooczyszczania i są zdecydowanie bardziej odporne na dopływy zanieczyszczeń oraz wody innych cieków. Największe różnice w składzie wody pomiędzy dwoma stanowiskami pomiarowymi zlokalizowanymi wzdłuż biegu jednego cieku wykryto w przypadku Kanału Raduni. Uznano, że za ten stan odpowiedzialne mogą być okresowo mały przepływ wody w cieku i niski stan wody,

ale także dopływ wód z Potoku Oruńskiego i Potoku Siedlickiego, które mogą zasadniczo zmieniać właściwości wody w miejscu ujścia Kanału Raduni do Motławy.

Dendrogramy sporządzone dla poszczególnych zmiennych wskazały, że zmienność nasycenia tlenem oraz stężenia tlenu rozpuszczonego wyraźnie odbiegają od zmienności wszystkich pozostałych parametrów wody, a zmienność chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu jest zbliżona do zmienności zawiesin ogólnych, co może wskazywać na pewne obciążenie materii zawieszanej zanieczyszczeniami pochodzenia organicznego. Wspólne skupienie często tworzyła para zmiennych azot i fosfor organiczny.

Analiza głównych składowych nie tylko potwierdziła wyniki uzyskane w analizie skupień, ale również wniosła sporo nowych informacji o strukturze danych pomiarowych. Zarówno przy uwzględnieniu poszczególnych lat badań jak i kolejnych cieków zauważono, że do pełnego opisu zmienności prawie w każdym przypadku wystarczy uwzględnić trzy pierwsze główne składowe. W każdym roku badań próbki wody pobrane z dwóch cieków: Rozwójki i Potoku Jelitkowskiego w sposób wyraźny odbiegają zmiennością parametrów fizykochemicznych wody i tworzą w miarę jednolite grupy punktów zlokalizowanych w peryferyjnych częściach wykresów rzutu próbek na płaszczyznę dwóch pierwszych składowych głównych. Próbki wody pobrane z pozostałych cieków zostały słabo zróżnicowane.

Potok Jelitkowski okazał się być ciekim najczystszym, a Rozwójka ciekim najbardziej obciążonym zanieczyszczeniami, przy czym próbki pobrane z Rozwójki charakteryzuje bardziej zwarta struktura niż czystsze próbki, pobrane z Potoku Jelitkowskiego. Wyjątkowe właściwości fizykochemiczne wody dwóch cieków dowiodły, że o jakości wody decyduje sposób zagospodarowania terenu, po którym płynie ciek oraz jego cechy hydrologiczne.

Analiza głównych składowych potwierdziła wyniki analizy skupień wskazujące, że miesiąc i pora roku pobrania stanowią istotny czynnik powodujący różnicowanie próbek. Przy wyższych, wiosenno-letnich temperaturach, zmniejsza się rozpuszczalność tlenu w wodzie, obniża się zatem jego stężenie i nasycenie. Wiosną i latem wzrasta także intensywność procesów rozkładu materii organicznej, co dodatkowo obniża stężenie tlenu, a podwyższa wartości chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu.

Wyniki uzyskane w analizie głównych składowych dla kolejnych cieków w całym okresie badawczym wskazują, że w ciągu ośmiu lat badań jakość wody w przypadku każdego cieku ulegała pewnym zmianom. Cały okres badań został podzielony na dwa etapy: lata od 2000 do 2002 oraz od 2004 do 2007, a rok 2003 w przypadku większości cieków uznany został za pośredni. Za taki podział odpowiedzialne może być zmniejszanie się począwszy od roku 2002 zawartości materii organicznej w wodzie, powodujące obniżenie wartości chemicznego i

biochemicznego zapotrzebowania tlenu oraz obserwowany w niektórych ciekach już od roku 2003 wzrost stężenia azotu całkowitego.

Analiza głównych składowych umożliwiła ustalenie wpływu, jaki mają poszczególne parametry fizykochemiczne wody na ogólną zmienność wyników. Zmienne najsilniej decydujące o tej zmienności stanowiły stężenie tlenu i jego nasycenie oraz biochemiczne i chemiczne zapotrzebowanie tlenu. Najmniej na ogólną strukturę wyników wpływały zawartość zawiesin ogólnych i stężenie substancji biogenicznych.

Zwiększenie liczby badanych parametrów w roku 2004 o trzy dodatkowe, spowodowało lepszy rozdział próbek pochodzących z górnego biegu cieku od próbek z odcinków ujściowych w przypadku cieków: Strzyża, Motława i Martwa Wisła. Prawidłowość tą zanotowano zarówno w wynikach uzyskanych w analizie skupień jak i analizie głównych składowych. Jakość wody w odcinku ujściowym każdego z tych cieków jest silnie uzależniona od okresowych napływów słonawej wody morskiej z Zatoki Gdańskiej o wyższym przewodnictwie elektrolitycznym i stężeniu chlorków.

W pracy wykazano, że obydwie metody chemometryczne są niezwykle przydatne w interpretacji wyników badań monitoringowych środowiska. Wydaje się, że w przypadku tak ogromnej bazy danych, analiza głównych składowych lepiej od analizy skupień opisuje wewnętrzną strukturę wyników i zapewnia bardziej przejrzystą wizualizację danych pomiarowych poprzez rozmieszczenie próbek lub zmiennych w przestrzeni dwuwymiarowej.

Uzyskane wyniki pozwalają przypuszczać, że w przypadku zastosowania metod chemometrycznych, a w szczególności analizy skupień, w ocenie jakości wody kilku cieków na podstawie wieloletnich badań, więcej użytecznych i cennych informacji uzyskuje się wówczas, gdy techniki chemometryczne zastosowane są dla poszczególnych cieków w całym okresie badawczym, niż dla wszystkich cieków w kolejnych latach badań.

SUMMARY

Modern analytical methods generate large, multidimensional set of results which not only determine analyte content in samples but also characterize their physicochemical properties. Interpretation of such substantial data set can be handled with the use of chemometrics. Chemometrics make use of computer engineering and chemical analysis in connection with elements of mathematics, statistics, calculus of probability and numerical methods to devise various techniques which focus on reduction in the dimension of the problem and such presentation and visualization of measuring results as to legibly identify inner relationships present in the data. Two chemometric techniques were used in the paper: cluster analysis and principal component analysis. Cluster analysis provides visual presentation of the clustering method of the individual cases or variables in the form of tree-like scheme called dendrogram. The advantage of cluster analysis for the data interpretation rests on the fact that it takes into consideration the whole variation included in the variables, without any generalization. Principal component analysis displays projection of samples, described by many variables, on two-dimensional plane formed by the following principal components. Principal components are abstract, orthogonal functions, which are linear combinations of original variables. Principal component analysis provides intelligible graphic visualization of the results, however piece of information is excluded, as it does not take into account the whole variation included in the data.

Both chemometric techniques were applied to assess the quality of watercourses situated in the area of Gdańsk Municipality on the basis of the monitoring programme carried out by the Department of Environmental Protection and Hygiene of Transport, Medical Academy of Gdańsk. The quality of surface water is of exceptional importance because their resources amount to one of the main source of potable water in Poland.

Samples from eight watercourses were collected: Strzyża, Kanał Raduni, Martwa Wisła, Rozwójka, Motława, Potok Siedlicki, Potok Jelitkowski, Potok Oruński. The examined watercourses flow through areas that differ significantly, not only in natural surrounding, but also in the manner of land development. The watercourses have also different hydrological properties.

The research was performed from April 2000 to December 2007. Every watercourse was examined monthly; one sampling point was situated in the upper course of the stream or river, while the other was close to its mouth. The only exception was Rozwójka which was sampled only at one site located near Refinery of Gdańsk, LOTOS Group S.A.

Eight parameters, describing water quality were analyzed in every sample: total suspended solids content, concentration of dissolved oxygen, water temperature, oxygen saturation,

biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand, total nitrogen and phosphorus concentration. Since April 2004 three additional parameters were measured in all water samples: chlorides concentration, electrical conductivity, pH. Chemometric analysis was carried on for all watercourses each year and for every watercourse throughout the whole sampling period.

The results of cluster analysis applied for individual years established that year 2000 can be characterized as the least variable of all, water samples were then clustered into only two clusters. It was stated that such way of clustering the samples stemmed from extremely high suspended matter content measured in a few stations in Strzyża, Potok Siedlicki and Potok Jelitkowski. Considerable number of five clusters was formed in 2002 and 2004, whereas the largest, six in 2003. Large number of clusters was probably a result of the biggest difference in variation of the examined physicochemical parameters these years. In 2006 this variation was extremely small, as the variables were clustered at the distance of 30% of the maximum, however this year as much as four separate clusters were distinguished.

Cluster analysis carried out for all samples collected from one watercourse during the eight-year assessment time revealed that two watercourses Rozwójka and Strzyża exhibit the least difference of results because they form two and three clusters respectively. Most of all, five clusters were separated for samples from Potok Jelitkowski and Potok Oruński.

The detailed study of dendrograms indicated that the month of sampling can control the objects' classification to specific clusters. Grouping of samples in two periods was observed. One was warm, spring-summer period from May to September and the other was cool, autumn-winter from October to April. The smallest difference in water composition between the two sites within one watercourse, considering eight variables, was observed for the largest watercourses: Motława, Martwa Wisła and Potok Oruński. It was presumed it proves that rivers transferring considerable amounts of water (Motława, Martwa Wisła) have more stable composition due to higher ability for self-purification and are more resistant to inflow of pollutants or water from other watercourses. The biggest dissimilarity in water chemistry between two sampling points in one watercourse was detected in case of Kanał Raduni. It was attributed to seasonal small flow or low water-level in the Kanał Raduni, but also inflow of water from Potok Oruński and Potok Siedlicki, which can significantly modify properties of Kanał Raduni water at its mouth to Motława.

Dendrograms plotted for particular variables indicated that variation of oxygen saturation and dissolved oxygen concentration notably differs from variation of all other variables. Variation of chemical and biochemical oxygen demand is similar to variation of total suspended solids

content, what can indicate certain load of organic origin pollutants in the suspended matter. Besides total phosphorus and total nitrogen concentration were often found in the same cluster.

Principal component analysis not only confirmed results obtained in cluster analysis, but it also conveyed new information about the data structure. Considering both distinct years of examination and individual watercourses revealed that for a comprehensive description of the data variance in each case the three first principal components are sufficient. Each year samples collected from two watercourses Rozwójka and Potok Jelitkowski display significantly different variation of physicochemical parameters from all other samples. They constitute rather homogeneous groups of scores placed in peripheral areas of the PC1 vs PC2 plots. Samples taken from other watercourses were slightly varied.

Potok Jelitkowski turned out to be the cleanest, while Rozwójka most loaded with contaminants; in addition samples collected from Rozwójka had more firm structure than cleaner samples from Potok Jelitkowski. Distinctive physicochemical properties of those two watercourses proved that water quality is determined by means of land exploitation as well as hydrological properties of the watercourse.

Principal component analysis confirmed results of cluster analysis by indicating that a month and season of sampling account for an important factor that induce differentiation of samples. With higher temperatures during spring-summer period the solubility of oxygen in water decreases, lowering dissolved oxygen concentration and oxygen saturation. What is more, during spring-summer period the intensity of organic matter decomposition increases what further reduces oxygen concentration in water and contributes to rise in chemical and biochemical oxygen demand.

The results of principal component analysis applied for particular watercourses through the whole eight-year study indicate that the quality of water in case of every watercourse has undergone certain changes in time. The whole research period was divided into two time spans years 2000–2002 and 2004–2007. Year 2003 for most of the watercourses was regarded as intermediate. Such apportionment results from gradual decrease in organic matter content and hence drop in values of chemical and biochemical oxygen demand which has been observed since 2002. The other reason for this grouping is the increase in total nitrogen content which in some watercourses has been observed since 2003.

Principal component analysis enabled to establish influence of particular physicochemical parameters of water on overall variation of the results. Variables that had most influence on this variation are dissolved oxygen, oxygen saturation as well as biochemical and chemical oxygen

demand. Total suspended solids content and concentration of biogenic substances had the least impact on the data structure.

In case of three watercourses: Strzyża, Motława, and Martwa Wisła an inclusion of three additional parameters from 2004 improved separation of samples collected in the upper course of the river from those taken at the river mouth. This characteristic was observed in results obtained in both cluster and principal component analysis. The quality of water at the mouth of each of the three watercourses strictly depends on seasonal inflows of brackish water from Gdańsk Bay, which has higher electrical conductivity and chlorides concentration.

The paper proved that both chemometric methods are extremely useful tools for interpretation of environmental monitoring data. It seems likely that in case of such large set of data principal component analysis offers better explanation of the results' internal structure than cluster analysis and provides more comprehensible visualization of the data by stretching out scores or loadings in two-dimensional plane.

The obtained results permit to conclude that application of chemometric methods, in particular cluster analysis, for assessment of water quality of some watercourses on the grounds of long-term research, gives more useful and valuable results if those methods are applied for a particular watercourse in the whole study period than for all watercourses each year.