

STANISŁAW MAŁEK, ALEKSANDER ASTEL, KATARZYNA KRAKOWIAN,
JUSTYNA OPAŁACZ

Ocena jakości wód źródlanych w rejonie Skrzycznego i Baraniej Góry

Quality assessment of spring water from the area of Skrzyczne and Barania Góra mountains

ABSTRACT

Małek S., Astel A., Krakowian K., Opałacz J. 2010. Ocena jakości wód źródlanych w rejonie Skrzycznego i Baraniej Góry. Sylwan 154 (7): 499-505.

The study was carried out in the year 2009 on northern, southern and western slopes of Skrzyczne and Głębczański and Roztoczański stream catchments on Barania Góra in the Beskid Śląski Mountains. Water samples were collected from springs during snowmelt (May 1st-3rd). Data set consisting of conductivity, water pH, concentrations of major anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), major cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) and metals (Al, Fe, Mn, Zn) was produced. Waters were then classified according to Polish standards. Water class depended strongly on chemical composition of melting snow. It was found that water from most sampling points in springs was not potable – 39 out of collected 48 samples on Skrzyczne and 51 out of 57 samples collected on Barania Góra were beyond the first class according to Polish standard from the year 2008. The main reason for that was too low pH and high NO₃⁻ concentration. Chemical composition of spring waters depended also on plant cover and local properties of drainage areas. Statistically significant difference was observed between spruce and beech stands. Springs located in beech stands characterised higher concentrations of Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and higher PEW and additionally on Barania Góra higher pH as well. This dependence should be considered while planning stand composition in springs neighbourhood.

KEY WORDS

springs, water quality, Beskid Śląski, snowmelt, spruce stands

ADDRESSES

Stanisław Małek⁽¹⁾ – e-mail: rlmalek@cyf-kr.edu.pl

Aleksander Astel⁽²⁾

Katarzyna Krakowian⁽¹⁾

Justyna Opałacz⁽¹⁾

⁽¹⁾ Katedra Ekologii Lasu, Uniwersytet Rolniczy; Al. 29 Listopada 46; 31-425 Kraków

⁽²⁾ Zakład Chemii Środowiskowej, Akademia Pomorska; ul. Arciszewskiego 22B; 76-200 Słupsk

Wstęp

Temat zasobów wód oraz ich jakości stał się przedmiotem zainteresowania społeczności międzynarodowej [Rezolucja... 2007] m.in. z powodu coraz wyraźniejszych zagrożeń występowania ich deficytu. Wśród tych zagrożeń wymienić można obniżanie się poziomu wód gruntowych, zanieczyszczenie rzek u źródeł czy susze. Narzędziem pomocnym w ochronie jakości wód są lasy. Jakość wód na badanym terenie i jej zależność od drzewostanu zostały już częściowo opisane [Małek, Gawęda 2006; Astel i in. 2008; Małek, Krakowian 2009a, b]. Niniejsza praca obejmuje dwa masywy górskie różniące się m.in. budową geologiczną i przeważającym typem

źródeł. Ocena jakości wód źródłanych w rejonie Skrzycznego i Baraniej Góry wykonana została w okresie tajania śniegu z próbą znalezienia różnic pomiędzy tymi masywami wraz z ewentualnym wpływem warunków przyrodniczych w ich bezpośrednim sąsiedztwie (typ źródła, podłoże geologiczne i glebowe, siedlisko, pokrywa roślinna, wysokość nad poziomem morza i ukształtowanie terenu).

Obiekt i metodyka badań

Badania wód źródeł przeprowadzono w okresie 1-3 maja 2009 roku w warunkach zalegania pokrywy śnieżnej w przygrzbietowych i zacienionych obszarach na stokach Skrzycznego (piaskowiec godulski) i Baraniej Góry (łatwiej wietrzejący piaskowiec istebniański) w Beskidzie Śląskim. Na Skrzycznym badania objęły obszar zlewni Czynrej i Zimnika oraz źródła Żylicy i potoku bez nazwy spływającego z Małego Skrzycznego do przysiółka Malinów. Pobrano 48 próbek, w tym dwie kontrolne z wodą pochodzącą z roztopiającego się śniegu. Na Baraniej Górze pobrano wodę ze źródeł zlewni potoku Głębczańskiego i Roztaczego (57 próbek). Prace laboratoryjne wykonano w laboratorium KEL Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie. Zmierzono odczyn próbek (pH-metr Eijkelkamp 18.37), przewodność elektrolityczną (konduktometr Eijkelkamp EC 18.34), stężenie jonów Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (chromatograf jonowy Dionex -320) oraz stężenie jonów Al, Fe, Mn i Zn (ICP OS).. Sporządzono klasyfikację jakości wód ze względu na badane własności według Rozporządzeń Ministra Środowiska [2004, 2008]. Wyniki poddano analizie statystycznej, która została wykonana osobno dla źródeł z rejonu Skrzycznego i Baraniej Góry. Obejmowała ona obliczenie podstawowych charakterystyk statystycznych dla analizowanych zmiennych: średniej, mediany, maksimum, minimum, odchylenia standardowego i skośności. Następnie dane zestandaryzowano i wykonano analizę podobieństwa zmiennych i obiektów (próbek) metodą Warda używając kwadratowej odległości euklidesowej. Za pomocą testu Kruskala-Wallisa sprawdzono istotność statystyczną różnic między wyodrębnionymi grupami. Interpretując wyniki brano pod uwagę zależność chemizmu wody od warunków środowiskowych, takich jak typ źródła, podłoże geologiczne i glebowe, siedlisko, pokrywa roślinna, wysokość nad poziomem morza i ukształtowanie terenu [Astel i in. 2008].

Wyniki

Wyniki klasyfikacji jakości źródeł według Rozporządzenia z 2004 roku przedstawiają tabele 1 i 2. W I klasie jakości znalazło się 16 źródeł na Skrzycznym oraz 9 źródeł na Baraniej Górze. Wyraźnie zaznacza się obniżenie jakości wód do klasy II i III przez wysokie stężenie azotanów (odpowiednio 5-15 i 15-25 mg/l) oraz do klasy IV i wód pozaklasowych przez niski odczyn (odpowiednio pH 5,5-6 i poniżej 5,5). Ponadto w jednym ze źródeł na Skrzycznym wystąpiło stężenie Al przekraczające normę dla I klasy jakości (1,17 mg/l). Na Baraniej Górze stężenie Al, Mn, Zn i Fe przekroczyło normę dla I klasy łącznie w dziewięciu źródłach. Maksymalna koncentracja tych pierwiastków wynosi odpowiednio 0,50 mg/l, 7,4 mg/l, 0,03 mg/l i 0,16 mg/l. Według Rozporządzenia z 2008 roku (tab. 3) w I klasie jakości znalazło się 9 źródeł na Skrzycznym i 6 źródeł na Baraniej Górze. Rozporządzenie to nie rozgranicza klasy III, IV i V dla pH poniżej 6 oraz dla stężenia azotanów powyżej 5 mg/l, stąd w tabelach źródła o takich własnościach znajdują się w rubryce III klasy jakości. Brak jest również ustaleń dla metali ciężkich, żelaza i glinu.

Analiza statystyczna doprowadziła do wyodrębnienia grup (ryc. 1 i 2), dla których średnie wartości badanych właściwości chemicznych zawierają tabele 4 i 5. W analizie pominięto stężenie Al, Fe, Mn i Zn z powodu zbyt małej liczby próbek ważnych (wykonane oznaczenia bliskie zeru, w granicach błęd pomiaru).

Tabela 1.

Klasyfikacja wód źródeł na Skrzycznym według Rozporządzenia... [2004]

Classification of spring waters on Mt. Skrzyczne according to Rozporządzenie... [2004]

Klasa	I	II	III	IV	Pozaklasowe
Liczba źródeł	16	26	1	1	4
Liczba źródeł/ czynniki ograniczające		25/NO ₃ ⁻ 1/NO ₃ ⁻ , pH	1/NO ₃ ⁻	1/pH, dodatkowo: 1/NO ₃ ⁻ (II klasa)	1/pH, dodatkowo: 1/Al, NO ₃ ⁻ (II klasa)

Tabela 2.

Klasyfikacja wód źródeł na Baraniej Górze według Rozporządzenia... [2004]

Classification of spring waters on Mt. Barania Góra according to Rozporządzenie... [2004]

Klasa	I	II	III	IV	Pozaklasowe
Liczba źródeł	9	24	2	7	15
Liczba źródeł/ czynniki ograniczające	9/NO ₃ ⁻ 7/pH 8/pH, NO ₃ ⁻	2/NO ₃ ⁻	6/pH, dodatkowo: 1/Fe (II klasa)	2/NO ₃ ⁻ (II klasa) 1/Mn, dodatkowo: 1/pH (II klasa)	16/pH, dodatkowo: 6/NO ₃ ⁻ (II klasa) 1/NO ₃ ⁻ i Al. (II klasa) 1/NO ₃ ⁻ i Fe (II klasa) 1/NO ₃ ⁻ i Fe (II klasa), Al (IV klasa) 1 źródło/Al (II klasa) 1/Al (III klasa), Mn i Fe (II klasa) 1/Mn w (III klasa) 1/Mn i Zn (II klasa)

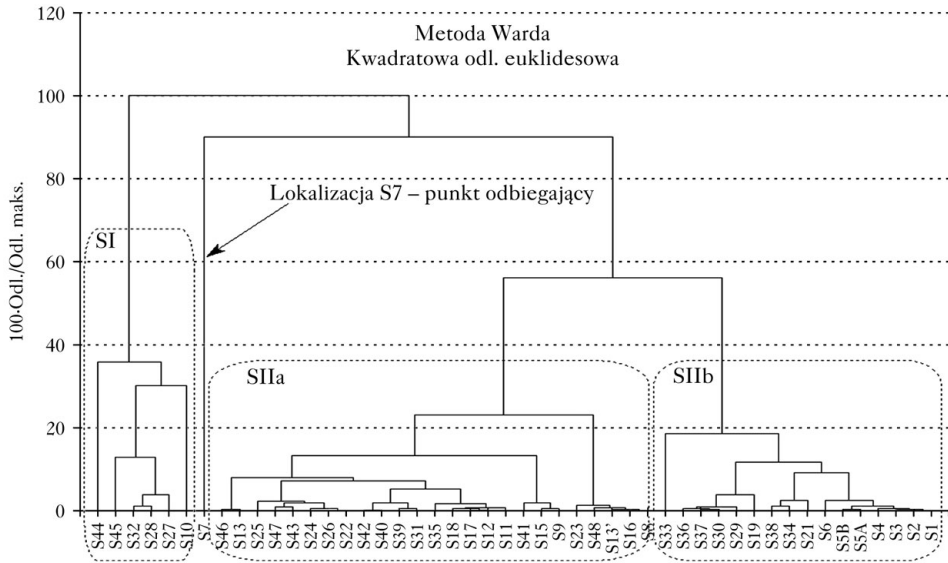
Tabela 3.

Klasyfikacja wód źródeł według Rozporządzenia... [2008]

Classification of spring waters according to Rozporządzenie... [2008]

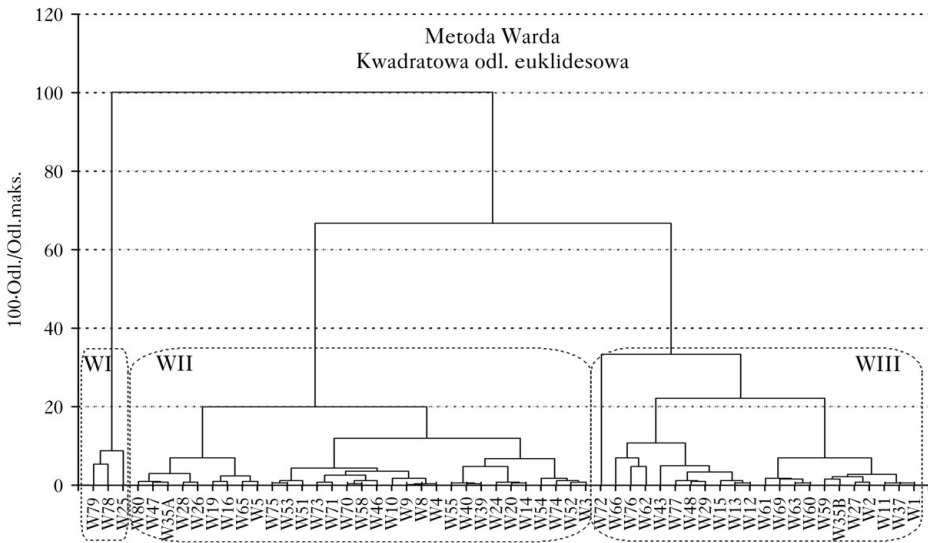
Klasa	Skrzyczne			Barania Góra		
	I	II	III	I	II	III
Liczba źródeł	9	7	32	6	12	39
Liczba źródeł/ czynniki ograniczające		7/NO ₃ ⁻	27/NO ₃ ⁻ 3/NO ₃ ⁻ , pH 2/pH dodatkowo: 2/NO ₃ ⁻ (II klasa)		12/NO ₃ ⁻	18/NO ₃ ⁻ 13/NO ₃ ⁻ , pH 8/pH dodatkowo: 3/NO ₃ ⁻ (II klasa)

Istotnie statystycznie różnice na Skrzycznym stwierdzono między grupami SIIa i SIIb (ryc. 1). Źródła z tej pierwszej cechowały niższe wartości wszystkich analizowanych parametrów z wyjątkiem pH i zawartości azotanów. Punkt odstający stwierdzono w przypadku źródło 7, które miało najwyższe pH i PEW oraz stężenie Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ i siarczanów. Grupa SI cechowała się pH poniżej 6,2. W grupie SI znajdują się dwie próbki kontrolne, w których woda pochodzi bezpośrednio z roztopionego śniegu (pH 5,72 i 5,10). Wspólny mianownik dla źródeł grupy SIIa stanowią drzewostan świerkowy, uprawa świerkowa oraz powierzchnia odsłonięta, a także wysokość powyżej 950 m n.p.m. i położenie w pobliżu grzbietów górskich. Wyjątkiem jest tu źródło 35 położone w drzewostanie bukowym na wysokości 895 m n.p.m. w połowie stoku. Drzewostan bukowy jednakże zaczyna się na wysokości źródła, a powyżej niego rozciąga się duży płat przewróconej świerczyny, na którym widoczne jest odnowienie świerka. Źródła z grupy SIIb (z wyjątkiem źródeł 29, 30 i 38) leżą w drzewostanie bukowym. Większość z nich leży na wysokości poniżej 1000 m n.p.m. Źródła 29, 30 i 38 są położone w obrębie zlepieńców poligenicznych Malinowskiej Skały. Źródło 7 leży na łące u zakończenia nartostrady z Małego Skrzycznego.



Ryc. 1.

Analiza podobieństwa źródeł na Skrzycznem
 Similarity analysis for springs from Mt. Skrzyczne



Ryc. 2.

Analiza podobieństwa źródeł na Baraniej Górze
 Similarity analysis for springs from Mt. Barania Góra

W przypadku grupy WI zaobserwowano istotnie wyższe niż w grupie WIII stężenie Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ i siarczanów oraz wyższe wartości PEW i pH. Źródła z grupy WII również wykazywały wyższe niż w grupie WIII stężenie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i siarczanów oraz wyższe wartości PEW i pH. Dodatkowo zawierały więcej jonów Cl^- . Źródła grupy WI usytuowane są w są-

Tabela 4.

Wartości średnie analizowanych cech źródeł dla wyróżnionych grup na Skrzycznym
 Mean values of analysed parameters for groups distinguished on Mt. Skrzyczne

Grupa	Liczba źródeł	pH	PEW	Aniony [mg/l]			Kationy [mg/l]			
				chlorki	azotany	siarczany	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
Pkt. odst. 7	1	8,02*	130*	1,630	2,020	23,500*	15,390*	1,634	4,361*	3,113
SI	6	4,90	39	1,527	5,415	8,393	2,807	0,535	0,674	0,791
SIa	25	7,22	47	1,282	5,019	10,476	5,315	0,359	0,997	0,856
SIb	16	7,41	73	1,737	7,501	13,016	8,181	0,614	1,502	1,046

* wartości maksymalne dla próbek na Skrzycznym

* maximum values for samples from Mt. Skrzyczne

Tabela 5.

Wartości średnie analizowanych cech źródeł dla wyróżnionych grup na Baraniej Górze
 Mean values of analysed parameters for groups distinguished on Mt. Skrzyczne

Grupa	Liczba źródeł	pH	PEW	Aniony [mg/l]			Kationy [mg/l]			
				chlorki	azotany	siarczany	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
WI	3	7,01	152	1,637	2,353	33,740	25,148	1,540	4,943	3,225
WII	31	6,01	69	1,433	7,263	13,413	10,696	0,984	1,699	2,114
WIII	22	4,81	42	1,250	4,789	10,065	4,981	0,884	0,857	1,515

siedztwie drzewostanów świerkowych z dużym udziałem buka, wzrastających na glebie bielicowej na wysokości około 900 m n.p.m. W grupie WII znajdują się źródła w wielogatunkowych drzewostanach z udziałem buka, świerka i jawora o gospodarczym typie: jodłowo-świerkowo-bukowym na glebach bielicowych i brunatnych kwaśnych bielicowych z przeważającym udziałem młak oraz źródeł skalno-rumoszowych na wysokości 900-1100 m n.p.m. Z kolei źródła w grupie WIII znajdują się drzewostanach świerkowych na glebach brunatnych kwaśnych bielicowych i bielicowych z dużą ilością materii organicznej na wysokości 1000-1100 m n.p.m.

Dyskusja

Zawyżone stężenie azotanów (tab. 1-3) są związane z zanieczyszczeniem pokrywy śnieżnej. Świadczy o tym niezależność wystąpienia przekroczeń od którejkolwiek z badanych cech środowiska, w tym wysokości nad poziomem morza i pokrywy roślinnej. Zjawisko to jest w podobny sposób tłumaczone przez innych autorów [np. Humnicki 2007]. Analizując stężenie azotanów w 2009 roku w stacjach monitoringu powietrza w Żywcu, Bielsku Białej oraz w stacjach na terenie GOP, skąd zanieczyszczenia również docierają do Beskidu Śląskiego, zauważyć można kilkakrotne przekroczenie stężenia dopuszczalnego (30 µg/m³) w okresie zimowym aż do końca kwietnia. Znaczny dopływ azotu w rejon Beskidu Śląskiego zanotowali również Małek i Astel [2007, 2008]. Brak wpływu zanieczyszczenia siarczanami na chemizm wód źródłanych związany jest z odsiarczaniem spalin przez zakłady przemysłowe mieszczące się w kategorii wysokiej emisji. Zanieczyszczenie powietrza siarczanami wywołane niską emisją nie docierają w wyższe położenia górskie [Kozak 2009]. Ponadto, jak wyjaśniają Astel i in. [2008], w początkowym okresie wegetacji zaznacza się intensywniejszy odpływ azotanów ze zlewni, który w późniejszym okresie maleje, z uwagi na przyswajanie azotanów przez roślinność.

Odczyn poniżej 6,5 (tab. 1, 3, 4) w czterech źródłach na Skrzycznym jest uwarunkowany czynnikami lokalnymi, które wymagają dokładniejszego poznania. Obecność dwóch próbek

kontrolnych w grupie SI świadczy o zakwaszającym wpływie pokrywy śnieżnej lub/i sztucznego naśnieżania. Można przypuszczać, że pH wszystkich źródeł uległo obniżeniu pod wpływem roztopów śniegu. Na Baraniej Górze natomiast odczyn poniżej 6,5 (tab. 2, 3, 5) występuje w 37 próbkach i jest związany z zaleganiem grubszej niż na Skrzycznem warstwy nadkładu organicznego. Wytwarzane w obrębie próchnicy kwasy humusowe i huminowe mają istotny wpływ na obniżenie odczynu wód [Małek, Gawęda 2006].

Stężenie glinu i żelaza przekraczające normy dla pierwszej klasy jakości (tab. 1, 2) są na badanym obszarze zjawiskiem naturalnym. Według Uziaka i in. [2004] skały fliszowe akumulują najwięcej metali ciężkich spośród badanych przez nich utworów mineralnych w pasie wschodniej Polski. Rozpuszczalność zakumulowanych w glebie metali zwiększa się w obecności kwaśnego odczynu, co tłumaczy dlaczego na Baraniej Górze znajduje się więcej źródeł o wysokich stężeniach opisywanych metali.

Wyniki grupowania zarówno na Skrzycznem, jak i Baraniej Górze ukazują zależność chemizmu źródeł również od roślinności w otoczeniu źródła, podobnie jak to opisywano w pracach Małka i Gawędy [2006], Astela i in. [2008], Małka i Krakowian [2009a, b]. Położenie źródła 7 na Skrzycznem sugeruje, że powodem jego odmiennego składu chemicznego (tab. 4) może być sztuczne naśnieżanie stoków, gdyż substancje obniżające temperaturę krystalizacji zawierają SO_4^{2-} i Na^+ . Jednak wysokie stężenie Mg^{2+} i Ca^{2+} wskazują raczej na żyzność łąk jako na sprawcę tych odchyłeń. Wielogatunkowy (jodła, buk, jawor) skład drzewostanu w bezpośrednim sąsiedztwie źródła może modyfikować chemizm jego wód w kierunku podwyższonych wartości stężenia Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ oraz siarczanów, PEW i pH.

Podsumowanie

Głównym czynnikiem powodującym nieprzydatność wód do picia w okresie roztopów śniegu jest wysokie stężenie azotanów w źródłach, a w mniejszym stopniu ich niski odczyn. O ile stężenie azotanów jest kształtowane przez opady atmosferyczne, to odczyn, choć przez nie obniżany, w głównej mierze zależy od czynników lokalnych.

Badania potwierdziły wpływ rodzaju szaty roślinnej na chemizm wód źródłanych. Wyraźnie została wyodrębniona grupa źródeł na Skrzycznem, znajdująca się na terenie drzewostanów świerkowych i upraw świerkowych bądź na terenie odsłoniętym jako uboższa w jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- oraz o niższym PEW. Na Baraniej Górze dotyczy to grupy źródeł znajdującej się w obrębie odnowień świerkowych powstałych po rozpadzie drzewostanów świerkowych, gdzie oprócz niższego stężenia wyżej wymienionych jonów i niższego PEW stwierdzono niższe pH. Pozytywny wpływ drzewostanów bukowych z pojedynczą domieszką jawora wzrastających w bezpośrednim sąsiedztwie źródeł na jakość ich wód powinien być brany pod uwagę przy zagospodarowaniu terenów źródłiskowych.

Literatura

- Astel A., Małek S., Makowska S. 2008. Effect of Environmental Conditions on Chemical Profile of Stream Water in Sanctuary Forest Area. *Water, Air, Soil, Pollut.* 195: 137-149.
- Humnicki W. 2007. *Hydrogeologia Pienin*. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa.
- Kozak J. 2009. Rozkład przestrzenny ditlenku siarki w okresie grzewczym 2005/2006 na obszarze Straconki (Bielsko-Biała). *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 38: 149-153.
- Małek S., Astel A. 2007. Source Apportionment Modeling of Bulk Precipitation Chemistry on the Dupniański Stream catchment area (Silesian Beskid – Southern Poland) within 1999-2003. *Polish Journal of Environmental Studies* 16 (3B): 308-315.
- Małek S., Astel A. 2008. Throughfall chemistry in a spruce chronosequence in southern Poland. *Environmental Pollution* 155: 517-527.
- Małek S., Gawęda T. 2006. Charakterystyka chemiczna wód powierzchniowych zlewni Potok Dupniański w Beskidzie Śląskim. *Sylwan* 150 (2): 29-36.

- Małek S., Krakowian K. 2009a. Analiza przydatności do picia wód źródeł Zimnika i Czyrnej w Beskidzie Śląskim. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 38: 245-253.
- Małek S., Krakowian K. 2009b. The effect of environmental conditions on surface water quality in the Zimnik and Czirna catchments of the Beskid Śląski. *Journal of Water And Land Development* 13a: 205-223.
- Rezolucja Warszawska 2. Lasy i Woda. 2007. V Konferencja Ministerialnego Procesu Ochrony Lasów w Europie.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. 2004. Dz. U. nr 32, poz. 284.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. 2008. Dz. U. Nr 162 poz. 1008.
- Uziak S., Melke J., Klimowicz Z. 2004. Akumulacja i migracja metali ciężkich w glebach regionów fizjograficznych Polski Wschodniej. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin – Polonia Section B Lix*. 10: 161-180.

SUMMARY

Quality assessment of spring water from the area of Skrzyczne and Barania Góra mountains

Numerous research results show that the main factors affecting spring water quality in mountain areas are environmental, i.e. the chemical composition of mother rock, species composition of a stand growing near a spring, slope exposure, slope degree and kind of spring. In the conditions of stand disintegration in the Beskid Śląski Mts. analysis was done of the springs in the area of Skrzyczne Mt and Barania Góra Mt in order to determine the quality of their water and its relation to environmental features.

The research performed in May 2009 covered 103 springs. Laboratory work was done in KEL laboratory of the University of Agriculture in Cracow. Measurements were made of: reaction of samples (pH-meter Eijkelkamp 18.37), electrolyte conductivity (conductometer Eijkelkamp EC 18.34), concentration of the ions: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- (ion chromatograph Dionex-320). Elaboration of the results included determination of the water purity class according to the Regulation of the Minister of the Environment of 20th August 2008 concerning the method of classification of the condition of uniform parts of surface waters and the Regulation of the Minister of the Environment of 11th February 2004 concerning the method of classification for the presentation of underground and surface water condition, method of monitoring and method of result interpretation and presentation of the condition of these waters taking into consideration the examined parameters.

There was a lack of an evident factor differentiating the chemistry of spring waters on the same geological deposits in respect of soil type or the general site or forest type. A multi-species composition (fir, beech, sometimes also sycamore) in the immediate neighborhood of a spring modifies water chemistry towards increased values of the concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} and increased pH in comparison with spruce monocultures. Most of the analysed springs have waters outside the classification due to their reaction and saturation with nitrogen, especially in the areas of bog-springs. The above conclusions should be taken into consideration in silviculture planning.