

Barbara Wiśniowska-Kielian, Marcin Niemiec

DYNAMIKA ZAWARTOŚCI KATIONÓW ALKALICZNYCH W WODACH RZEKI DUNAJEC W SEZONIE WEGETACYJNYM

**Katedra Chemii Rolnej
Akademia Rolnicza im. Hugona Kołłątaja w Krakowie**

WSTĘP

Kationy zasadowe: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ występują powszechnie w wodach powierzchniowych, głównie w postaci rozpuszczonych soli: chlorków, azotanów, siarczanów, wodorowęglanów i węglanów. W wodach naturalnych ich źródłem są minerały, a zakres ich stężeń waha się w szerokich granicach (ALLAN 1998).

Rzeka Dunajec jest największym dopływem górnej Wisły, o całkowitej długości 251 km i powierzchni zlewni 6804 km², która odznacza się bardzo dużą zmiennością budowy geologicznej, ukształtowania terenu, sposobu zagospodarowania i nasilenia antropopresji. Obserwuje się na tym terenie duże zróżnicowanie rocznej sumy opadów (700–2000 mm) i występowanie opadów nawalnych. Słabo przepuszczalne podłoże w górskiej części zlewni sprzyja odpływowi powierzchniowemu wody opadowej, co wywołuje gwałtowne wezbrania cieków, a małe zdolności retencyjne są przyczyną głębokich niżówek w okresach bezdeszczowych. Obszar dorzecza podlega silnej erozji, co prowa-

dzi do intensywnego zamulaniu zbiorników zaporowych (MAZURKIEWICZ-BORON 2002). Poniżej zespołu zbiorników Rożnów-Czchów zlewnia zmienia charakter na nizinny, co wpływa na zmniejszenie intensywności erozji. W użytkowaniu terenu dominują użytki rolne oraz tereny zabudowane. Następuje wzbogacenie wód w seston, który doprowadzają dopływy z gmin Czchów, Zakliczyn, Pleśna, Gromnik, Wojnicz i największy – Biała Tarnowska, który wnosi do Dunajca duży ładunek zanieczyszczeń przemysłowych i komunalnych z Tarnowa oraz miejscowości położonych w dolinie Białej. Poniżej Tarnowa, aż do Ujścia Jezuickiego, Dunajec przepływa przez tereny stanowiące zlewnię Wisły i obszar sąsiadujący z rzeką nie wywiera większego wpływu na jakość jej wód.

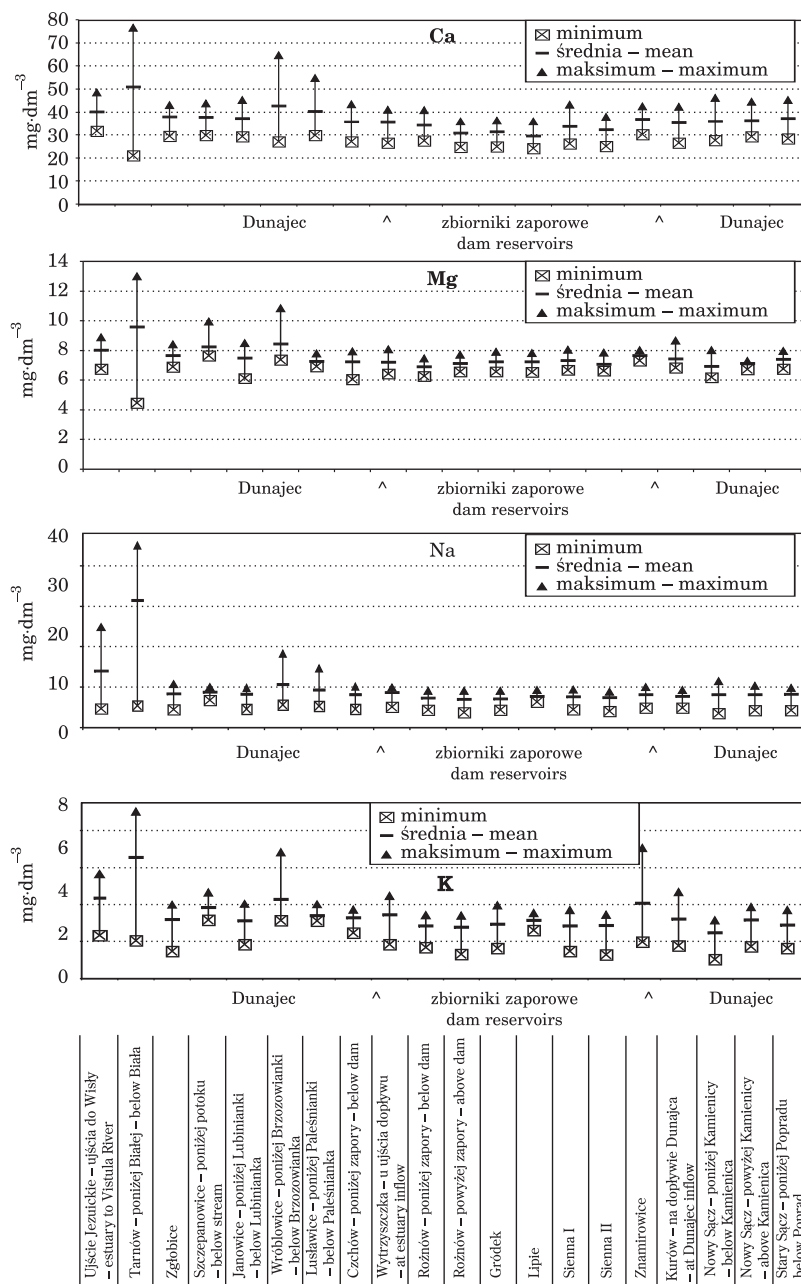
Celem badań było prześledzenie dynamiki zawartości wapnia, magnezu, sodu i potasu w wodach rzeki Dunajec w ciągu sezonu wegetacyjnego.

MATERIAŁ I METODY

Badania prowadzono w 2003 r. Próbkę wody pobrano z 8 punktów na zbiornikach zaporowych oraz z 12 punktów na rzece Dunajec, na odcinku od ujścia do Wisły (Ujście Jezuickie) do dopływu Popradu (poniżej Starego Sącza): dwukrotnie wiosną (w kwietniu i czerwcu) i latem (w lipcu i we wrześniu) oraz jeden raz jesienią (w listopadzie). Punkty badawcze wyznaczono poniżej dopływów i punktowych źródeł zanieczyszczeń oraz na dopływie i odpływie ze zbiorników zaporowych (rys. 1). Próbkę wody utrwalano stężonym HNO_3 w miejscu pobrania (ELBANOWSKA i in. 1999), zagęszczano dziesięciokrotnie i oznaczono w nich zawartość Ca, Mg, K i Na metodą ICP-EAS w aparacie JY 238 ULTRACE Jobin Yvon Emission.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartości kationów w wodach badanego odcinka Dunajca wahały się w szerokich zakresach: 21,05–76,55 mg Ca, 3,54–44,95 mg Na, 4,46–13,00 mg Mg i 1,04–9,02 mg $\text{k} \cdot \text{dm}^{-3}$. Rozkład ich stężeń w zależności od lokalizacji punktów badawczych był podobny (rys. 1). Największe stężenia tych kationów obserwowano w Dunajcu poniżej ujścia Białej Tarnowskiej (Tarnów). Okresowo wysokie ich zawartości stwierdzano w Szczepanowicach, Wróblowicach i Lusławicach. Wskazuje to na udział punktowych antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń we wzbogacaniu wód w te kationy przez ścieki komunalno-bytowe i przemysłowe z ośrodka miejsko-przemysłowego w Tarnowie, mniejszych dopływów z rejonów słabo skanalizowanych (gmina Zakliczyn) i ze źródeł rolniczych (CHELMICKI 2001).



Rys. 1. Zakres i średnie stężenie kationów zasadowych w wodach rzeki Dunajec z pięciu terminów poboru

Fig. 1. Range and mean alkaline cations concentration in Dunajec River waters of five sampling dates

Średnio więcej Ca, Na, Mg i K zawierały wody Dunajca pobrane poniżej zbiorników zaporowych na odcinku Ujście Jezuićkie-Czchów niż z punktów powyżej zbiorników na odcinku Kurów-Stary Sącz, a najmniej pobrane z samych zbiorników, przy czym różnice te były najmniejsze w przypadku potasu. Niższe zawartości tych kationów są wynikiem działania zbiorników zaporowych jak specyficzne oczyszczalnie, które w zasadniczy sposób modyfikują zawartość substancji rozpuszczonych oraz zawieszonych w wodzie (GOŁDYN 2000, MAZURKIEWICZ-BOROŃ 2002). Ma to wpływ na jakość wody w cieku, ponieważ zmniejsza się stężenie metali na skutek wytrącania trudno rozpuszczalnych soli oraz wiązania z materią organiczną. W wyniku tego wody zrzutowe ze zbiorników zawierają ich z reguły znacznie mniej aniżeli wody do nich dopływające.

Tabela 1
Table 1

Parametry statystyczne zawartości kationów zasadowych w wodach rzeki Dunajec w kolejnych terminach poboru
Statistical parameters of alkaline cations contents in Dunajec River waters in successive dates of sampling

Pierwiastek Element	Parametr Parameter	Jednostka Unit	Termin poboru – Sampling date				
			kwiecień April	czerwiec June	lipiec July	wrzesień September	listopad November
Ca	zakres	mg · dm ⁻³	21.05	31.35	24.65	24.15	32.75
	range		40.90	76.55	64.65	36.05	58.65
	średnia mean		32.99	43.14	39.01	28.44	39.35
	V*	%	13.7	20.4	27.3	11.3	16.5
Mg	zakres	mg · dm ⁻³	4.46	7.20	6.69	6.19	6.89
	range		9.96	13.00	11.95	8.36	10.25
	średnia mean		6.83	8.05	8.08	7.10	7.65
	V	%	14.6	15.4	15.7	7.8	9.3
Na	zakres	mg · dm ⁻³	3.54	7.59	6.39	7.04	8.79
	range		6.81	34.50	44.95	30.20	42.30
	średnia mean		4.72	9.98	11.00	10.15	11.94
	V	%	15.6	58.1	77.2	59.6	61.7
K	zakres	mg · dm ⁻³	1.04	2.61	2.52	2.79	2.70
	range		4.67	7.77	7.13	6.79	9.02
	średnia mean		2.05	3.80	3.58	3.72	3.94
	V*	%	43.0	28.0	36.2	25.1	38.6

* względne odchylenie standardowe – relative standard deviation

Dynamika stężeń badanych kationów zasadowych w wodach Dunajca w okresie wegetacji była zróżnicowana. Zawartość magnezu i potasu zależała w mniejszym stopniu od terminu pobrania próbek niż stężenie wapnia i sodu (tab. 1). Średnio najwięcej Ca zawierały wody w czerwcu, Mg w czerwcu i lipcu, a Na w listopadzie. Najmniej Ca stwierdzono w nich we wrześniu, a Mg i Na w kwietniu. Stężenie K było dość wyrównane, ale najmniej tego kationu zawierały wody w kwietniu, a najwięcej w listopadzie. Jednak w poszczególnych terminach poboru wykazano większą zmienność zawartości potasu i sodu niż wapnia i magnezu. Podobną dynamikę stężeń obserwowali RAJDA i in. (2002), prowadząc badania ciekłu Krakowica k. Andrychowa, ale stwierdzali prawie dwa razy więcej wapnia oraz nieco mniej magnezu niż w wodach Dunajca.

Naturalne wody rzeczne Europy zawierają najwięcej wapnia ($3\text{--}110 \text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$) i znacznie mniej magnezu ($0,1\text{--}24 \text{ mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) (DOJLIDO 1995). Ich stężenie molowe stanowi co najmniej połowę ogółu kationów w wodach (ALLAN 1998). Zawartość tych pierwiastków w wodach Dunajca mieściła się w tych zakresach. Podobne stężenia stwierdzali GAŁCZYŃSKA i in. (2004) w ciekach na terenie zlewni jeziora Świdwie oraz KOC i SZYPEREK (2001) w wodach cieków i zbiorników wodnych zlewni rolniczej. Wody cieków Europy zawierają średnio $16,5 \text{ mg Na}$ i $1,8 \text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$, a nie podlegające antropopresji $3,2 \text{ mg Na}$ i $1,1 \text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$ (DOJLIDO 1995, ALLAN 1998). KANOWNIK i POJANOWSKI (2002) stwierdzali podobne stężenia sodu w wodach odpływających z rolniczo-leśnej zlewni górskiej, znacznie mniejsze ŻMUDA i in. (2001) w wodach odpływających ze zlewni rolniczej, natomiast RAJDA i in. (2002) notowali średnio o ok. 50% więcej sodu w wodach odpływowych ze zlewni zurbanizowanej.

Z badań IMGW (2004) prowadzonych w stacjach monitoringowych wynika, że wody opadowe na terenie Polski zawierały: $0,11\text{--}10,84 \text{ mg Na}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnio 0,91), $0,09\text{--}2,55 \text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnio 0,40), $0,11\text{--}6,32 \text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnio 1,25) oraz $0,02\text{--}0,72 \text{ mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnio 0,16). Ich zawartość w opadach, w górskiej części zlewni Dunajca (zlewnia potoku Bystrzanka, Stacja Bazowa Szymbark), jest zbliżona lub niższa od średnich (KRUSZYK 2005). Zatem wody Dunajca zawierały ok. 17-61 razy więcej wapnia, 28-81 razy więcej magnezu, 4-49 razy więcej sodu i 3-22 razy więcej potasu niż wody opadowe.

MAZUREK i ZWOLIŃSKI (2001) oceniali chemizm wód opadowych, roztworów glebowych oraz wód powierzchniowych zależnie od różnych czynników naturalnych i antropogenicznych, które różnicują regionalnie ich jakość. Wody opadowe w badanym rejonie zawierały $0,74 \text{ mg Ca}$, $0,24 \text{ mg Mg}$, $0,184 \text{ mg Na}$ oraz $0,117 \text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$, a roztwory glebowe na głębokościach 30, 60 i 120 cm p.p.t. ok. $4 \text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wody odpływu śródglebowego na stoku zawierały ok. 15 mg Ca i $3,0 \text{ mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a wody rzeczne ok. 40 mg Ca , $7,0 \text{ mg Mg}$, 12 mg Na i $7,5 \text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zatem zaznacza się oddziaływanie odpływu powierzchniowego i gruntowego z terenu zlewni na jakość wód, a jednocześnie dodatkowo ładunek tych kationów pochodzący

ze ścieków komunalnych. Potwierdza to DOJLIDO (1995), który obserwował znaczne zróżnicowanie jakości wód zależnie od nasilenia antropopresji: wody Wisły w rejonie Warszawy zawierały średnio 90 mg Na, Bugu 22 mg Na, a Narwi 10 mg Na·dm⁻³. Badania RAJDY i in. (1995) w mikrozelewni rolniczej na Pogórzu Wielickim wykazały podobne zawartości potasu.

Średnie zawartości potasu w wodach Dunajca były prawie 4 razy wyższe niż w odwadniającej zlewnię górską Trybskiej Rzece (KANOWNIK, PIJANOWSKI 2002), większe niż z zalesionej zlewni rzeki Hutki (LIBERACKI 2004) i z terenu zlewni zurbanizowanej. Pewne jego ilości mogą dostać się do wód ze spływem powierzchniowym z gruntów intensywnie nawożonych (ZBIERSKA 2002). Badany teren zlewni Dunajca ma charakter wiejski, o mało intensywnym rolnictwie, stąd małe różnice stężeń K w poszczególnych punktach pomiarowych świadczące o niewielkim wpływie na jego zawartość w wodzie. Nawet małe przepływy w okresie lata nie powodowały zwiększenia koncentracji potasu ze względu na zaawansowanie roślinności i zwiększone pobieranie oraz ograniczoną erozję. Zdaniem ALLANA (1998), stężenie potasu wzrasta ze wzrostem natężenia przepływu. Niższe stężenia sodu i potasu w wodach pobranych wczesną wiosną można tłumaczyć mniejszą ich ilością traconą z zamrożonej gleby, a także większą masą wody odpływającej z terenu zlewni, co powoduje ich rozcieńczenie.

Duże stężenia Ca i Mg nie oddziałują toksycznie na organizmy żywe, ale powodują zwiększenie twardości wody, obniżając jej jakość gospodarczą. Sód i potas są niezbędne dla wszystkich żywych organizmów, przy czym sód w dużych stężeniach może być szkodliwy dla ludzi i zwierząt (DOJLIDO 1995). *Rozporządzenie Ministra Zdrowia* (2002) nie wyznacza limitów zawartości Ca i K w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi, a dopuszcza zawartość Na i Mg odpowiednio do 200 i 30 mg·dm⁻³. Wszystkie badane wody spełniały to kryterium. *Rozporządzenie Ministra Środowiska* (2004) dotyczące klasyfikacji stanu wód powierzchniowych zalicza Ca i Mg do wskaźników zasolenia. W wodach I klasy, o najwyższej jakości, dopuszczalna ich zawartość wynosi do 25 mg Mg i 50 mg Ca·dm⁻³. *Rozporządzenie* to nie wyznacza limitów dla K i Na, a dla wód podziemnych tej klasy dopuszcza zawartość do 60 mg Na i 10 mg K·dm⁻³. Wszystkie próbki spełniały kryterium zawartości magnezu, sodu i potasu dla wód I klasy. Pod względem zawartości wapnia spełniało je 95% próbek, zaś pozostałe można zaliczyć do II klasy wód dobrej jakości.

WNIOSKI

1. Zawartość badanych kationów Ca, Mg, Na i K nie odbiegała od ich stężeń stwierdzanych w wodach rzek Europy.

2. Stężenie Mg i K zależało w mniejszym stopniu od pory roku niż poziom Ca i Na. Wody pobrane wczesną wiosną zawierały średnio mniej badanych kationów niż pobrane latem i wiosną.

3. Niższe stężenie Ca, Mg, Na i w mniejszym stopniu K wykazano w wodach zbiorników zaporowych, ale nie stwierdzono radykalnej różnicy w stosunku do ich zawartości w wodach Dunajca zasilających Zbiornik Różnowski.

4. Sposób użytkowania rolniczo-przemysłowej części zlewni, poniżej zespołu zbiorników zaporowych, wywołał lokalny wzrost stężenia kationów w wodach Dunajca w wyniku zrzutu zanieczyszczeń ze źródeł punktowych, nie powodując jednak istotnej zmiany ich poziomu w wodach poniżej tych punktów.

5. Stężenie Mg, Na i K w wodach rzeki Dunajec spełniało kryteria dla wód I klasy o najwyższej jakości, a w 95% próbek także standardy zawartości Ca. Zawartość tych kationów była odpowiednia dla wód wykorzystywanych na zaopatrzenie ludności.

PIŚMIENNICTWO

- ALLAN D.J. 1998. *Ekologia wód płynących*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, s. 1-50.
- CHELMICKI W. 2001. *Woda. Zasoby, degradacja ochrona*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, ss. 308.
- DOJLIDO J.R. 1995. *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok, s. 1-71.
- ELBANOWSKA H., ZERBE J., SIEPAK J. 1999. *Fizyczno-chemiczne badania wód*. Wyd. Nauk. UAM, Poznań, s. 97-100.
- GALCZYŃSKA M., WYBIERAŁSKI J., BACZUN K., SIWEK H. 2004. *Zmiany zawartości makro- i mikroelementów w wodach powierzchniowych w zlewni jeziora Świdwie*. Folia Univ. Agric. Stetin., Agricult., 234(93): 91-98.
- GOLDYN R. 2000. *Zmiany biologicznych i fizyczno-chemicznych cech jakości wody rzecznej pod wpływem jej piętrzenia we wstępnych, nizinnych zbiornikach zaporowych*. Wyd. Nauk. UAM, ser. Biol., ss. 184.
- IMGW 2004. *Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża*. [Online] <http://www.gios.gov.pl/chemizm/> [10.05.2006]
- KANOWNIK W., PIJANOWSKI Z. 2002. *Jakość wód powierzchniowych w górskich mikrozelewniach rolniczo-leśnych*. Acta Scient. Pol., Formatio Circumietus (Kształtowanie Środowiska), 1(1-2): 61-70.
- KOC J., SZYPEREK U. 2001. *Rola przybrzeżnych pasów roślinności w ochronie śródpolnych oczek wodnych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 477: 65-72.
- KRUSZYK R. (red.). 2005. *Stan geosystemów Polski w roku 2004*. Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego w Polsce, Poznań 2005. [Online] <http://main2.amu.edu.pl/~zmsp/stan2004/stan2004.html> 22.04.2006.
- LIBERACKI D. 2004. *Jakość wód powierzchniowych i gruntowych w małej zlewni leśnej*. Acta Scient. Pol., Formatio Circumietus (Kształtowanie Środowiska), 3(1): 87-94.
- MAZUREK M., ZWOLIŃSKI Zb. 2001. *Stan geosystemów Polski w roku 2000*. [Online] <http://main.amu.edu.pl/~zmsp/stan00/stan2000.html>, Instytut Badań Czwartorzędu i Geoekologii UAM, Poznań, [17.04.2006]
- MAZURKIEWICZ-BOROŃ G. 2002. *Czynniki kształtujące procesy eutrofizacyjne w podgórskich zbiornikach zaporowych*. Suppl. Acta Hydrobiol., 2: 68.
- RAJDA W., NATKANIEC J., BOGDAŁ A. 2002. *Jakość wody opadowej i odpływającej ze zurbanizowanej mikrozelewni podmiejskiej o zróżnicowanym użytkowaniu*. Acta Scient. Pol., Formatio Circumietus (Kształtowanie Środowiska), 1(1-2): 49-60.

- RAJDA W., OSTROWSKI K., KOWALIK T., MARZEC J. 1995. *Stężenia i ładunki niektórych składników chemicznych wnoszonych z opadem i odpływających z mikrozelewni rolniczej*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie 298 (45): 45-56.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. DzU 2002, nr 203, poz. 1718, 12668-12679.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. DzU 2004, nr 32, poz. 284, 1729-1742.
- ZBIERSKA J. (red.) 2002. *Bilans biogenów w agroekosystemach Wielkopolski w aspekcie ochrony jakości wód na przykładzie Samicy Stęszewskiej*. Wyd. AR w Poznaniu, 132 ss.
- ŻMUDA R., SASIK J., SZEWRĄŃSKI S. 2001. *Odpływ wybranych składników materii ze zlewni rolniczej Wzgórz Trzebnickich*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 362, Inż. Środ., 21: 41-47.

Barbara Wiśniowska-Kielian, Marcin Niemiec

DYNAMIKA ZAWARTOŚCI KATIONÓW ALKALICZNYCH W WODACH RZEKI DUNAJEC W SEZONIE WEGETACYJNYM

Słowa kluczowe: rzeka Dunajec, woda, kationy alkaliczne, Ca, Mg, K, Na, zawartość, dynamika, ocena.

Abstrakt

Oceniano zawartość Ca, Mg, Na i K w wodach rzeki Dunajec na odcinku od ujścia do Wisły do dopływu Popradu. Próbki pobrano z 20 punktów: 8 na zbiornikach zaporowych i 12 na rzece, 2 razy wiosną i latem oraz 1 raz jesienią 2003 r.

Zawartości Ca, Mg, Na i K w wodach Dunajca nie odbiegały od ich naturalnych stężeń w rzekach Europy. Wczesną wiosną wody zawierały średnio mniej kationów, a w następujących terminach ich stężenie było wyższe i zbliżone. Stężenie Mg i K zależało w mniejszym stopniu od pory roku niż poziom Ca i Na. Niższe ich stężenie notowano w wodach zbiorników zaporowych, ale nie była to radykalna różnica w stosunku do stężenia w Dunajcu zasilającym Zbiornik Rożnowski. Sposób użytkowania rolniczo-przemysłowej części zlewni wywołał lokalny wzrost stężenia kationów w wodach Dunajca w wyniku zrzutu zanieczyszczeń ze źródeł punktowych, bez istotnej zmiany w wodach poniżej nich.

Stężenie Mg, Na i K w wodach Dunajca spełniało kryteria dla wód I klasy o najwyższej jakości, a w 95% próbek także standardy zawartości Ca. Ich zawartość była odpowiednia dla wód pitnych.

DYNAMICS OF ALKALINE CATIONS CONTENT IN DUNAJEC RIVER WATERS DURING THE VEGETATION SEASON

Key words: Dunajec River, water, alkaline cations, Ca, Mg, K, Na, concentration, dynamics, estimate.

Abstract

Alkaline cations content Ca, Mg, Na and K in waters of the Dunajec River was estimated. Water was sampled from 20 points: 8 on dam reservoirs and 12 on the river on the section from its inflow to the Vistula to the Poprad inflow. Samples were collected two times in the spring and summer and one time in the autumn 2003.

Ca, Mg, Na and K contents in Dunajec waters did not diverge from their natural concentrations in the European rivers. The lower mean cations content were observed in the early spring and in next sampling dates their concentrations were higher and similar. Mg and K content in a smaller extent depended on date of sampling than Ca and Na concentration. Lower their concentrations were noted in dam reservoirs water, but it was not radical difference in comparison with Dunajec flowing into Rożnów reservoir. The effect of method use of agricultural-industrial part of drainage area caused local increase of cations contents in Dunajec water as a result of pollutants discharge from point sources but without considerably change of water quality below those points.

Mg, Na and K concentration in Dunajec waters suite suited criteria for 1th class the highest quality waters and in 95% of samples also Ca content standards. Cations content was also adequate for drinking water.

