



Oznaczanie wskaźników jakości wód powierzchniowych na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego

Determination the quality indicators of surface water from Ojców National Park

Jowita Dranka, Pola Stuglik, Katarzyna Wilkosz

Streszczenie: Celem przeprowadzonych badań było wykonanie podstawowych pomiarów wskaźników jakości wód, takich jak: temperatura, pH, przewodnictwo, zawartość jonów sodu oraz jonów siarczanowych i fosforanowych. Pomiarzy zostały przeprowadzone dla wód pobranych z rzeki Prądnik, Źródełka Miłości i wtórnego Źródła św. Jana umieszczonych na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego. Otrzymane dane pozwoliły na dokonanie klasyfikacji wód na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia i Rozporządzenia Ministra Środowiska Rzeczypospolitej Polskiej.

Abstract: The aim of this paper was to measure the basic water quality indicators, such as: pH, conductivity and content of sodium, sulphate and phosphate ions. The measurements were carried out for water taken from the river Prądnik, source of Love and secondary source of St. John placed on Ojców National Park. The results obtained were compared with the Regulation of the Minister of Health and with the Regulation of the Minister of Environment of the Republic of Poland. This allowed to classify water according to specified regulations.

Słowa kluczowe: wskaźniki fizykochemiczne, Ojcowski Park Narodowy, rzeka Prądnik, Źródełko Miłości, Źródełko św. Jana

Wprowadzenie

Jakość wód jest miarą ich przydatności do spożycia i wykorzystania. Do jej określania służą wskaźniki, które można podzielić na fizyczne, chemiczne, biologiczne i bakteriologiczne. Wskaźniki te decydują o możliwości użycia wody i jej przydatności do określonego celu.

Do wskaźników fizycznych zaliczamy temperaturę oraz właściwości organoleptyczne (barwa, zapach, smak, mętność).

Wskaźniki chemiczne jakości wód pozwalają na jej ocenę pod kątem najważniejszych zanieczyszczeń chemicznych i umożliwiają

stwierdzenie czy woda zawiera domieszki dyskwalifikujące ją do celów konsumpcyjnych lub czy badana woda może zostać użyta do innych celów. Na podstawie analizy wskaźników chemicznych można również określić jakie procesy uzdatniania należy zastosować, aby otrzymać wodę zgodną jakościowo z wymogami użytkowników. Do najważniejszych wskaźników chemicznych jakości wód zaliczamy: odczyn (kwasowy, zasadowy, obojętny), twardość (zawartość rozpuszczonych soli magnezu i wapnia), zasadowość, utlenialność, zawartość związków azotu, zawartość chlorków, fluoru, siarczanów, jonów żelaza i magnezu, zawartość

gazów rozpuszczalnych w wodzie (dwutlenek węgla, tlen, siarkowodór) oraz zawartość pierwiastków śladowych oraz substancji trujących.

Wskaźniki biologiczne jakości wód mają za zadanie ocenę stanu ekologicznego wody (np. ilość chlorofilu, która jest miarą obfitości fitoplanktonu lub wskaźniki okrzemkowe będące miarą kondycji fitobentosu). Wskaźniki stosowane przy ocenie wód pitnych to przede wszystkim analiza obecności mikroorganizmów (bakterie z grupy *coli*, których obecność świadczyć może o zanieczyszczeniu wody ściekami) [1].

Ocenę jakości wód powierzchniowych i podziemnych reguluje Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 roku, w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. Nr 32, poz. 284) oraz Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 roku, w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej (Dz. U. Nr 82, poz. 937).

Ojcowski Park Narodowy został utworzony w 1956 roku (wówczas był to szósty park narodowy w Polsce) po zatwierdzeniu projektu przez Państwową Radę Ochrony Przyrody, Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 14 stycznia 1956 r. [2]. Ojcowski Park Narodowy znajduje się na terenie województwa małopolskiego, w powiecie ziemskim krakowskim, w południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej w odległości 20 km na północny-zachód od Krakowa. Zajmuje powierzchnię 2134,62 ha (ok. 21 km²) i jest najmniejszym parkiem narodowym w Polsce. Wody zajmują 1% powierzchni Parku i są to głównie rzeka Prądnik i Sąspówka, a także różne źródła (np. Źródło Miłości, Źródło św. Jana, Źródło Harcerza) oraz stawy

Rzeka Prądnik o łącznej długości ok. 33 km i powierzchni 190 km² swoje źródło ma w miejscowości Sołuszowa. Rzeka uchodzi do Wisły w Krakowie w okolicy Dąbia pod nazwą Białucha [3]. W granicach Ojcowskiego Parku Narodowego leży 21,4 km² dorzecza Prądnika, które jest typowym obszarem krasowym o małej ilości stale odnawialnych potoków i dolin [2].

Wody źródeł leżących na terenie OPN odznaczają się dużą czystością i niską temperaturą, która ulega małym wahaniom (zwłaszcza w okresie letnim, od 8,5°C do 10°C). W Prądniku występują pewne gatunki roślin charakterystyczne dla wód silnie zanieczyszczonych, co stanowi duże zagrożenie.

Źródła występujące na terenie OPN są naturalnymi wypływami wód podziemnych, które układają się w trzech piętrach wodonośnych: piętro w wapieniach jurajskich (szerokie rozprzestrzenienie i duże zasoby wód), piętro kredowe (występuje tylko w okolicach Skąty, ma niewielkie znaczenie) oraz piętro czwartorzędowe (najwyższe, o najmniejszym znaczeniu). Wody źródlane na terenie OPN są z reguły czyste, jednak ostatnie badania wykazują na stopniowe zagrożenie źródeł położonych w rejonie zwiększonej penetracji ludzkiej, np. Źródło Miłości przy Bramie Krakowskiej [2].

Na uwagę zasługuje również Źródło św. Jana (związane prawdopodobnie ze św. Janem Nepomucenem), które znajduje się przy Kaplicy „Na Wodzie” p. w. św. Józefa Rzemieślnika (Robotnika). Do 1933 roku było ono głównym ujęciem wody pitnej Ojcowa [4]. Jego temperatura wynosi ok. 9°C. Nieco dalej od Kaplicy „Na Wodzie” znajduje się wtórne źródło św. Jana, w którym znajduje się ujście nadmiaru wody z głównego ujęcia. Temperatura wtórnego Źródła św. Jana jest nieco wyższa i wynosi 9,7°C.



Rysunek 1: Miejsce pobrania wody nr 1- Źródełko Miłości.

Pobrano po dwie próbki wody- jedną do butelki plastikowej PET (oznaczanie siarczanów i fosforanów), drugą do butelki wykonanej z polietylenu (oznaczanie jonów sodu) z trzech miejsc: Źródełko Miłości przy Bramie Krakowskiej ($50^{\circ}11'44,55''N$ $19^{\circ}49'48,05''E$), rzeka Prądnik ($50^{\circ}12'37,53''N$ $19^{\circ}49'50,36''E$), wtórne Źródełko św. Jana ($50^{\circ}12'37,53''N$ $19^{\circ}49'50,36''E$). Miejsca poboru zostały udokumentowane na fotografiach przedstawionych na Rysunku 1, 2 i 3.

Opis doświadczeń

Wykonano pomiary temperatury, pH oraz przewodnictwa dla wszystkich pobranych próbek wody. Do pomiarów pH i temperatury wykorzystano pH-metr CP-505 (ELMETRON) z elektrodą EPS-1 i dołączonym czujnikiem temperatury. Pomiary przewodnictwa próbek wody wykonano za pomocą konduktometru BASIC 30 (CRISON) z celką konduktometryczną 50 71. Otrzymane wartości zestawiono w Tabeli 1. Niepewności pomiarowe dla temperatury, pH



Rysunek 2: Miejsce pobrania wody nr 2- rzeka Prądnik.



Rysunek 3: Miejsce pobrania wody nr 3- wtórne Źródło św. Jana.

i przewodnictwa oszacowano, biorąc pod uwagę dokładność przyrządów pomiarowych.

W celu oznaczenia zawartości siarczanów wykonano test fotometryczny (Sulfate Cell Test 1.00617.0001 MERCK Niemcy) za pomocą spektrofotometru Spectroquant NOVA 60 (Rysunek 4 i 5). Otrzymane wyniki zestawiono poniżej w Tabeli 2.



Rysunek 4: Spektrofotometr Spectroquant NOVA 60.

W celu oznaczenia zawartości fosforanów wykonano test odczynnikowy (Phosphate Test 1.14848.0001 MERCK Niemcy) za pomocą spektrofotometru Spectroquant NOVA 60 (Rysunek 4 i 6). Otrzymane wyniki zestawiono poniżej w Tabeli 2.

Oznaczenie zawartości jonów sodu wykonano metodą fotometrii płomieniowej przy użyciu spektrometru PERKIN ELMER 3110 (Rysunek 7). Pomiary przeprowadzono w płomieniu acetylen-powietrze, przy długości fali

589,0 nm i szerokości szczeliny 0,20 nm. Stężenia jonów sodu dla badanych próbek wyznaczono metodą krzywej wzorcowej.

Otrzymane wyniki zestawiono poniżej w Tabeli 2. Niepewności pomiarowe w przypadku oznaczania zawartości jonów sodowych oszacowano za pomocą odchylenia standardowego podanego przez oprogramowanie spektrometru.



Rysunek 5: Odczynniki stosowane w Phosphate Test.



Rysunek 7: Kuwety do Sulfate Cell Test.



Rysunek 6: Spektrometr PERKIN ELMER 3110.

Wyniki i dyskusja

Tabela 1: Otrzymane wyniki pomiarów temperatury, pH i przewodnictwa.

próbka	temperatura [°C]	pH	przewodnictwo [μS/cm]
Źródełko Miłości	15,6±0,1	7,37±0,002	620±0,005
rzeka Prądnik	17,2±0,1	7,94±0,002	656±0,005
Źródełko św. Jana	16,9±0,1	7,34±0,002	601±0,005

Tabela 2: Zestawienie otrzymanych wyników dla oznaczeń jonów siarczanowych, fosforanowych i sodowych.

próbka	siarczany [mg/L]	fosforany [mg/L]	jony sodowe [mg/L]
rzeka Prądnik	28 < 50	0,31	8,484±0,071
Źródełko Miłości	13 < 50	0,03 < 0,05	2,766±0,005
Źródełko św. Jana	7 < 50	0,04 < 0,05	2,714±0,022

Podczas pobierania próbek wody określono ich parametry organoleptyczne, takie jak barwa i zapach. Próbkę wody ze źródełek nie posiadały żadnego charakterystycznego zapachu, natomiast próbka wody z rzeki Prądnik charakteryzowała się lekko gnilnym zapachem. W przypadku badania barwy i klarowności stwierdzono, że wody z obu źródełek były bezbarwne i klarowne, jednak woda pobrana z rzeki Prądnik miała barwę zielonkawą i lekko mętną. Woda pobrana z wszystkich trzech miejsc na terenie OPN nie zawierała szczątków organizmów żywych, plam olejowych ani zawiesiny.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 roku, w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej (Dz. U. Nr 82, poz. 937) odczyn wody zdatnej do picia powinien zawierać się w granicach 6,5 – 9,5 pH, natomiast największe dopuszczalne przewodnictwo dla takiej wody to 2500 μS/cm. Zarówno poziom pH zbadanych próbek wody pochodzących z Ojcowskiego PN, jak i przewodnictwo spełniają warunki fizykochemiczne opisane w Załączniku 2 Rozporządzenia Ministra Zdrowia, jakim powinna odpowiadać woda do picia, a także warunki wody klasy I wód powierzchniowych (rzeka Prądnik) i podziemnych (Źródełko Miłości i Źródełko św. Jana) zgodnie z Rozporządzeniem Ministra

Środowiska z dnia 11 lutego 2004 roku, w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. Nr 32, poz. 284). Otrzymane wyniki pomiarów pH świadczą o bliskim obojętnego odczynie wody.

Pomiary temperatury wody dla wszystkich próbek wykazują, że zmierzone wartości (powyżej 15°C) są znacznie wyższe od wartości notowanych dla poszczególnych miejsc poboru (8,5 do 10°C). Różnica ta wynika z faktu, iż pomiary wykonywane były nie w miejscu poboru próbek, a dopiero w laboratorium. Próbkę w atmosferze laboratorium (powyżej 20°C) uległy ogrzaniu, co spowodowało, że zmierzona wartość temperatury była wyższa niż w momencie poboru próbek.

Wyniki zawartości siarczanów w badanej wodzie otrzymane metodą fotometryczną wykazują zróżnicowane stężenia siarczanów w zależności od miejsca poboru próbki. Najmniejszą zawartość siarczanów, jedynie 7 mg/L wykazano w wodzie pobranej ze Źródełka św. Jana. Stężenia siarczanów w próbkach pobranych z rzeki Prądnik (28 mg/L) i Źródełka Miłości (13 mg/L) są nieco większe, jednak nadal mieszczą się w granicach zawartości siarczanów w wodzie zdatnej do picia, która zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia nie może wynosić więcej niż 250 mg/L. Wszystkie oznaczone stężenia mieszczą się w granicach

zawartości siarczanów dla klasy I wód powierzchniowych (rzeka Prądnik) i podziemnych (Źródełko Miłości i Źródełko św. Jana) zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska.

Stężenia fosforanów w badanej wodzie pochodzącej ze Źródełka Miłości i Źródełka św. Jana są niewielkie (odpowiednio 0,03 i 0,04 mg/L) i spełniają wymagania zawarte w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia. Wartości te klasyfikują wodę pobraną w tych punktach do klasy I wód podziemnych zgodnie z wytycznymi z Rozporządzenia Ministra Środowiska. Znacznie większa zawartość fosforanów (0,31 mg/L) została wykryta w wodzie pobranej z rzeki Prądnik. Stężenie to jednak nie przekracza normy dla wody pitnej, która wynosi 5 mg/L. Przekracza ono jednak normę dla zawartości fosforanów w klasie I wód powierzchniowych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska klasyfikuje ono wodę pochodzącą z rzeki Prądnik do klasy II wód powierzchniowych. Dodatkowo warto również wspomnieć, że stężenie fosforanów, przy którym dochodzi do eutrofizacji wynosi 0,25 mg/L [5]. Zawartość fosforanów w rzece Prądnik przekracza podaną wartość, dlatego można wnioskować o możliwym zagrożeniu eutrofizacją.

Pomiar stężenia jonów sodowych w badanej wodzie przeprowadzony metodą fotometrii płomieniowej wykazał podobne stężenie jonów sodowych dla próbek pochodzących ze Źródełka Miłości oraz Źródełka św. Jana (odpowiednio 2,766 i 2,714 mg/L), które są zdecydowanie niższe od dopuszczalnego stężenia dla wody zdatnej do picia, które wynosi 200 mg/L. Woda pobrana z rzeki Prądnik wykazała nieco większą zawartość jonów sodowych (8,484 mg/L), jednak nadal daleką od maksymalnego dopuszczalnego stężenia. Badanie to wykazało, że woda pobrana we wszystkich trzech punktach na terenie Ojcowskiego PN jest wodą ubogą w jony sodowe.

Najwyższe stężenia zarówno siarczanów, fosforanów oraz jonów sodowych występowały w próbce pobranej z rzeki Prądnik.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły zaklasyfikować wody ze Źródełka Miłości i Źródełka św. Jana do I klasy wód podziemnych,

zaś wodę z rzeki Prądnik do I klasy wód powierzchniowych ze względu na zawartość sodu i siarczanów, oraz do II klasy wód powierzchniowych ze względu na zawartość fosforanów. Wyższe stężenie fosforanów w rzece Prądnik w stosunku do badanych źródeł podziemnych, może być spowodowane obecnością pól uprawnych, gdzie fosforany mogą dostawać się poprzez stosowanie nawozów sztucznych bogatych w fosfor. Innym źródłem fosforanów w badanej rzece mogą być również ścieki bytowo-gospodarcze pochodzące z gospodarstw domowych położonych na terenie miejscowości Ojców.

Wykonane badania wody nie są jednak pełną analizą jej zdatności do picia, na którą składa się również wiele innych czynników, które nie zostały uwzględnione w powyższym artykule. Dlatego na ich podstawie nie można w pełni ocenić zdatności do picia wód pochodzących z badanych źródeł i rzeki Prądnik.

Literatura

- [1] Wskaźniki używane przy określaniu jakości wód:
http://www.proekologia.pl/e107_plugins/content/content.php?content.443 [dostęp: 2,11.2015]
- [2] strona Ojcowskiego Parku Narodowego
<http://www.ojcowskiparknarodowy.pl/> [dostęp: 2.11.2015]
- [3] R. Gradka, P. Kotlarz; *Aspekt geodezyjno-prawny pomiaru rzeki w warunkach Ojcowskiego Parku Narodowego*; Polska Akademia Nauk, Nr I/IV/2013, s. 311-320
- [4] M. Baścik; *Źródła w krajobrazie okolic Krakowa*; Wyd. Oddział Krakowski PTTK im. ks. Karola Wojtyły; Kraków 2009, s. 27-40
- [5] A. Bogdał, W. Kanownik, M. Wiśnios, *Zmiany wartości i stężeń fizykochemicznych wskaźników jakościowych wód rzeki Prądnik-Białucha (Wyżyna Krakowsko-Częstochowska)*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 8, 358–361 (2012).