

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Wykorzystanie atomowej spektrometrii absorpcyjnej w ocenie wpływu zanieczyszczeń antropogenicznych na stan wybranych elementów środowiska naturalnego na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego

*The use of atomic absorption spectrometry in the assessment of the influence of anthropogenic pollutants on quality of the selected elements of the natural environment in the Ojcowski Park Narodowy area*

Ewelina Leńczyk, Adriana Pączek, Witold Reczyński

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** Celem pracy było określenie stanu czystości wód powierzchniowych Ojcowskiego Parku Narodowego oraz ocena wpływu zanieczyszczeń antropogenicznych na środowisko wodne. Wytypowano 15 punktów pomiarowych (potoki Prądnik i Sąsówka, staw i źródła) uwzględniających zarówno warunki środowiskowe jak i możliwy wpływ działalności człowieka. Pobrano próbki jesienią i wiosną, w trakcie poboru próbek wody oznaczono pH, przewodnictwo i temperaturę, a w laboratorium stężenia siarczanów i fosforanów oraz wybranych metali. W oparciu o uzyskane dane, analiza chemometryczna pozwoliła na określenie jakości wód powierzchniowych na obszarze Ojcowskiego Parku Narodowego.

**ABSTRACT:** The purpose of this project was to determine the quality of the surface waters of the Ojcowski National Park and to evaluate the impact of anthropogenic pollutants on the aquatic environment. 15 measurement points were selected (Prądnik and Sąsówka, pond and source streams), taking into account both the environmental conditions and the possible impact of human activity. Samples were taken in the autumn and spring, pH, conductivity and temperature were measured during the water sampling, whereas the concentrations of sulphates and phosphates and selected metals were measured in the laboratory. Based on the obtained data, the chemometric analysis allowed to determine the quality of surface waters in the area of the Ojcowski National Park.

---

**Słowa kluczowe:** Ojcowski Park Narodowy, zanieczyszczenia antropogeniczne, ochrona środowiska, chemometria

## 1. Wstęp

### 1.1 Charakterystyka Ojcowskiego Parku Narodowego

W dzisiejszych czasach środowisko naturalne poddane jest presji człowieka powodującej wzrost różnego typu fizycznych, chemicznych czy biologicznych zanieczyszczeń środowiskowych. Dlatego tak ważnym elementem, jest monitoring środowiskowy badający stan czystości poszczególnych elementów. Szczególnymi obszarami wymagającymi ochrony są Parki Narodowe stanowiące dziedzictwo krajobrazowe. Jednym z nich jest powstały w 1956 roku Ojcowski Park Narodowy (OPN) o bogatej krasowej rzeźbie i uzdrowiskowych właściwości zauważonych już w XIX wieku.

Ojcowski Park Narodowy położony jest w południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Jest on przykładem najmniejszego polskiego Parku Narodowego o powierzchni 2145,62 ha [1]. Dodatkowo wokół Parku znajduje się warstwa ochronna zwana otuliną o

powierzchni 6777 ha [1]. Badany teren znajduje się na terenie dwóch wapiennych dolin: górnego odcinka Doliny Prądnika oraz dolnego odcinka Doliny Sąspowskiej. Dodatkowo teren Parku wzbogacają dna mniejszych suchych dolin zwanych wąwozami czy też zalesione fragmenty wierzchowiny jurajskiej [1, 2].

Zlewnia Prądnika leży na obszarze Wyżyny Olkuskiej należącej do jednego z mezoregionów Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, na którym mieści się Ojcowski Park Narodowy. Prądnik jest lewobrzeżnym dopływem Wisły, a swoje źródło bierze we wsi Sułoszowa, która stanowi dla niego potencjalne źródło zanieczyszczeń. Dodatkowo Prądnik przepływa przez Wolę Kalinowską, Ojców, Prądnik Korzkiewski, Januszowice, Trojanowice, Pękowice, Zielonki oraz zamieszkałe dzielnice Krakowa, a jego długość wynosi 33,4 km [2]. Przez obszar Parku ciek płynie na długości 12 km o 7,8 promilowym [1] spadku [1, 2]. Na terenie zlewni Prądnika występują trzy poziomy wodonośne o różnolitej wydajności, zasięgu przestrzennym czy wykorzystaniu zasobów wodnych do zaspokojenia potrzeb ludzkich:

- zbiorniki wód w utworach czwartorzędowych
- zbiorniki wód w marglach kredowych
- zbiorniki wód w wapieniach jurajskich[1, 5]

Sąspówka, jest prawobrzeżnym dopływem Prądnika o długości 5,4 km [1], zasilającym jego wody na terenie OPN. Powierzchnia zlewni wynosi 13,6 km [1], a jej spadek osiąga 21,8 promila [1]. Rzeka swój początek bierze w odnowionym źródle w okolicy kościoła we Sąspowie, na terenie którego dodatkowo zasilana jest przez wody czterech małych źródeł. Na terenie Parku, powyżej ujścia do Prądnika ciek rozdziela się na dwie odnogi: jedna zasila stawy rybne, druga natomiast płynie do ujścia [1].

Na terenie Parku obserwuje się zróżnicowanie rocznych sum opadów ze względu na ukształtowanie obszaru. Dla zboczy z północnej strony oraz wierzchowiny notuje się opady na poziomie 824 – 830 mm [3], natomiast dla den dolin suma opadów jest mniejsza. Różnice w opadach widać również na przykładzie szerokiej Dolny Prądnika – 773,7 mm [3] oraz Doliny Sąspowskiej – 748,7 mm [3]. W ciągu roku opady lenie dostarczają aż 40% [3] rocznych opadów [1, 3].

W przestrzeni Wyżyny Ojcowskiej wieją dwa typy wiatrów: wiatry zachodnie na terenie Ojcowa oraz słabsze wiatry wiejące równoległe do osi den dolin. Występują również liczne zjawiska ciszy wpływające na inwersje termiczne [1].

Bogactwo krajobrazu OPN sprawia, że jest on chętnie odwiedzany przez turystów i znajduje się w czołówce Parków Narodowych pod względem natężenia ruchu turystycznego. Charakterystyczną cechą ruchu turystycznego OPN jest jego sezonowość. Okres największego zainteresowania przypada na maj, czerwiec, wrzesień oraz październik (70% [4] zwiedzających), a najpopularniejszą formą użytkowania turystycznego jest turystyka krajoobrazowa [4].

W budowie geologicznej OPN przeważają wapienie jury górnej, na powierzchni przejawiające się w postaci charakterystycznych wytworów skalanych (wapienie: skaliste, uławiczone, płytowe) . Na całym terenie wapienie górnourajskie znajdują się pod cienką powierzchnią młodszych osadów, głównie czwartorzędowych (czerwonych rezydualnych glin, pokładów lessowych, aluwiów, deluwiów i martwic wapiennych) [1, 5].

Bogata rzeźba terenu, zmienne uwilgotnienie oraz różnorodne podłoże na obszarze OPN mają wpływ na zróżnicowanie gleb oraz występowanie obok siebie obszarów o różnych typach gleb. W przeważającej części tereny Parku zajmują gleby wytworzone na lessach oraz gleby utworzone na lessach leżących na wapieniach, stanowiące ponad 66% [1] powierzchni. Pozostałą powierzchnie Parku zajmują w 18% [1] gleby powstałe na zwietrzelinie wapieni jurajskich, 12% [1] stanowią gleby utworzone na pyłach i glinach deluwialnych pokrywających wapienie, natomiast gleby powstałe na osadach rzecznych występują na terenach obejmujących 4% [1] powierzchni Parku.

## 1.2. Własności i skład chemiczny wody

### 1.2.1. Fizyko - chemiczne cechy wody

Cechy wód obecnych w środowisku przyrodniczym są związane z uwarunkowaniami naturalnymi i sztucznymi oraz wynikają z oddziaływania człowieka na środowisko.

Jedną z własności wody jest jej temperatura, której zmiany rejestruje się w szerokim zakresie. Dla klimatu umiarkowanego oscyluje ona w granicach od zera do trzydziestu kilku stopni Celsjusza [6]. Temperatura wód płynących charakteryzuje się jednorodnością i jest proporcjonalna do prędkości przepływu. Zwiększona temperatura wody ma niekorzystny wpływ na toksyczność obecnych w niej metali ciężkich, pestycydów oraz powoduje spadek odporności organizmów wodnych na toksyny. Ponadto zwiększenie temperatury wód powierzchniowych przyspiesza zachodzące w nich procesy chemiczne i biochemiczne oraz powoduje obniżenie zdolności rozpuszczania tlenu czy też wzrost procesu nityfikacji [6, 7].

Przewodnictwo zależy od zawartości jonów w wodzie, pH wody oraz jej temperatury. Często pomiar przewodnictwa wykorzystywany jest jako wskaźnik zanieczyszczenia wód. Dla wód powierzchniowych przewodność mieści się w przedziale 50 – 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [7], natomiast wartość dla ścieków może dochodzić do kilku tysięcy  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [7]. Dlatego też wartości przewodności przewyższające wartości 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [6] stanowią informacje o możliwym zanieczyszczeniu środowiska wodnego [6, 7].

Wody naturalne cechują się odczynem z przedziału pH 6 – 8,5 [8], który zależy od ilości rozpuszczonego w wodach dwutlenku węgla, zawartości kwasów organicznych oraz rozpuszczonych soli. Ponadto na pH ma wpływ rodzaj podłoża glebowego poprzez związki o zasadowym lub kwasowym charakterze. Występowanie naturalnej kwasowości wód powierzchniowych jest wynikiem wymywania z gleb słabych kwasów organicznych, powstających z przemian substancji organicznych. Natomiast odczyn zasadowy jest wynikiem obecności w wodach wodorowęglanów, ortoboranów, ortokrzemianów, ortofosforanów (V) oraz metali ziem alkalicznych [9].

### 1.2.2. Makropierwiastki, metale ciężkie oraz jony zawarte w wodach.

Skład wód powierzchniowych zależy od substancji mineralnych, które znajdują się w zewnętrznej warstwie litosfery, zwietrzelinach, glebach cechujących się znaczną rozpuszczalnością. Obieg wody w skałach i glebie sprawia, że wody powierzchniowe i podziemne przejmują stopniowo cechy chemiczne otaczającego je środowiska. Zawartość poszczególnych składników wód naturalnych często nie stanowi zanieczyszczeń, dopiero znaczna ich koncentracja powoduje, że wody można uznać za zanieczyszczone [7].

Sód jest pierwiastkiem powszechnie występującym w wodach. Najczęściej spotykany jest w postaci związków: NaCl,  $\text{NaNO}_3$ , gdyż w wolnej postaci nie występuje. Ponadto sole sodowe budują skały z grupy skaleni np. albit czy hialit [7]. W wodach sód głównie występuje jako kation  $\text{Na}^+$ . Stężenie sodu w wodach powierzchniowych waha się w granicach od kilku do kilkudziesięciu mg/l [7]. W gospodarstwach domowych sodu używa się w postaci soli kuchennej. Ponadto znalazł on również zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu np.: papierniczym, szklarskim, chemicznym, spożywczym. Sole sodowe wykorzystywane są również w produkcji pigmentów, barwinków piorących czy wełny szklanej. W okresach zimowych chlorek sodowy stosowany jest w celach usuwania śniegu oraz lodu z dróg. Zwiększona ilość sodu w wodach wykorzystywanych w przemyśle może powodować tworzenie się kamienia, uszkadzającego instalacje. Natomiast duże stężenie sodu w wodach stosowanych do nawadniania powoduje zmiany przepuszczalności gleby oraz wpływa na strukturę gleb, poprzez zastępowanie sodem wapnia i magnezu zawartego w glebach, przyczyniając się do nieprawidłowego wzrostu roślin

Potas w przyrodzie funkcjonuje w postaci soli: bromkowych, chlorkowych, azotanowych; oraz minerałów: ortoklaz, mikroklinu czy leucytu. Cechą minerałów zawierających potas, w

odróżnieniu od minerałów sodowych, jest znaczna odporność na wymywanie, co powoduje że stężenie tego pierwiastka w wodach jest znacznie niższe niż w przypadku sodu. W wodach występuje w postaci kationu  $K^+$ , a jego stężenie w wodach wynosi około kilka mg/l [7]. Powszechnie sole potasu znalazły zastosowanie w środkach do nawożenia gleb, gdyż potas jest istotnym pierwiastkiem w procesie wzrostu roślin; stosuje się je również przy produkcji materiałów wybuchowych, zapalek, szkła czy też w lecznictwie i fotografii. Zwiększona ilość potasu w wodach może być związana ze spływami z pól uprawnych, nawożonych solami potasowymi lub z zanieczyszczeniami pochodzącymi ze ścieków przemysłowych [6, 7].

Pierwiastkiem powszechnie występującym w glebach i skałach w postaci minerałów: anortytu, kalcytu czy dolomitu jest wapń. W wodach powierzchniowych generalnie występuje w postaci jonu  $Ca^{2+}$ , a jego stężenie mieści się w szerokim zakresie od kilku do nawet kilkuset mg/l [7]. Jego obecność w wodach związana jest głównie z procesami wymywania skał czy gleby [16]. Posiada on szerokie spektrum zastosowań w: budownictwie (tynki i zaprawa murarska), uzdatnianiu wody, korekcie pH kwaśnych wód powierzchniowych, neutralizacji kwaśnych ścieków, browarnictwie, przemyśle papierniczym, rafinacji cukru, garbarstwie, w produkcji stopów [7]. Wapń w głównej mierze decyduje o twardości wody, dlatego też jego zwiększone stężenie ma niekorzystne działanie dla wód wykorzystywanych przemysłowo czy w gospodarstwach domowych, gdyż powoduje powstawanie kamienia kotłowego.

Magnez jest pierwiastkiem występującym w środowisku w postaci dolomitu czy magnezytu oraz stanowi główny element chlorofilu. Jego występowanie w wodach, podobnie jak w przypadku wapnia związane jest z procesami ługowania skał. W wodach głównie występuje w postaci jonów  $Mg^{2+}$ . Ilość magnezu w wodach powierzchniowych jest niższa niż dla wapnia, a jego stężenie nie przekracza 40 mg/l [7]. Ponadto, podobnie jak wapń, magnez jest pierwiastkiem przyczyniającym się do twardości wody.

Kolejnym pierwiastkiem rozlegle występującym w środowisku naturalnym jest miedź. Wchodzi m.in. w skład kuprytu, chalkopirytu, malachitu, ponadto występuje również w stanie wolnym oraz w postaci chlorków i arsenków. W wodach naturalnych miedź funkcjonuje w postaci jonów  $Cu^{2+}$  oraz kompleksów. Jej zawartość w wodach mieści się w przedziale 1 – 2  $\mu\text{g/l}$  [10]. Powszechnie miedź wykorzystuje się przy produkcji stopów z cynkiem, niklem i cyną, w przemyśle chemicznym używana jest jako katalizator, a w przemyśle elektrotechnicznym jako: przewody, generatory, wymienniki ciepła oraz w budownictwie. Dodatkowo sole miedzi stosuje się w pigmentach, fungicydach czy jako biotyt do eliminacji zakwitów w zbiornikach wodnych. Tymczasem źródłem miedzi w wodach mogą być wody kopalniane oraz procesy korozyjne przewodów, elementów z niej wykonanych oraz ścieki przemysłowe. Toksyczność tego pierwiastka w wodach silnie zależy od pH wód oraz twardości – dla wód miękkich obserwuje się większą toksyczność. Miedź łatwo ulega bioakumulacji przez drobne wodne organizmy oraz absorbuje się w osadach dennych, a na szybkość tego procesu wpływa pH, typ osadu, obecność ligandów oraz tlenków żelaza i manganu [7, 11].

Chrom nie występuje często w środowisku, przykładem minerału zawierającego ten pierwiastek jest chromit. W środowisku wodnym rozpuszczona forma chromu w krótkim czasie ulega bioakumulacji oraz wytrąceniu w formie wodorotlenków. Jego stężenie w wodach wynosi maksymalnie: 20  $\mu\text{g/l}$  [7], a najczęściej występującą formą jest:  $Cr^{3+}$  i  $Cr^{6+}$ . Znalazł on zastosowanie przy produkcji stopów z żelazem, pigmentów, farb, preparatów grzybobójczych, cegły ogniotrwałej, sacharyny, klejów, żeli, pokrywania powierzchni metalowych, w przemyśle tekstylnym, garbarskim, oraz jako katalizator. A w środowisku głównym jego źródłem jest spalanie węgla. W niewielkich ilościach chrom stanowi pierwiastek niezbędny dla roślin i zwierząt, dopiero jego zwiększone stężenie ma toksyczne oddziaływanie na faunę i florę.

Naturalnym źródłem siarczanów w środowisku są produkty rozpuszczania gipsu i anhydrytu oraz oksydacji pirytu, czy innych ewaporytów. Ponadto powstają one w procesach rozkładu organizmów. W wodach podziemnych obecność siarczanów związana jest z utlenianiem siarki pochodzenia antropogenicznego m.in. z spalania paliw kopalnianych, wytopu metali z rud

siarczkowych czy utleniania siarki organicznej w ściekach, glebie, składowiskach. Jony siarczanowe, podobnie jak jony chlorkowe nie ulegają sorpcji w podziemnym środowisku, dlatego też zawartość siarczanów w wodach stanowi wskaźnik przenikania zanieczyszczeń do wód podziemnych. Występowanie w wodach jonów siarczanowych nie stanowi przyczyny eutrofizacji tych zbiorników, ma jednak niekorzystny wpływ na wzrost zasolenia wód podziemnych, co powoduje obniżenie jakości wody pitnej [6, 12].

Zawartość fosforanów w wodach waha się od miligrama do kilku miligramów [7]. Wyższe ilości tego jonu stanowią już o zanieczyszczeniu środowiska wodnego. Głównym źródłem fosforanów w wodach są:

- spływy wód z obszarów rolniczych silnie nawożonych oraz tych gdzie występuje intensywne hodowla zwierząt
- ścieki bytowe
- ścieki przemysłowe pochodzące z produkcji nawozów fosforowych, zapalek i maczki rybnej
- dopływy z gorzelnii.

Zbyt duża koncentracja fosforanów w wodach przyczynia się do eutrofizacji zbiorników wodnych, wiązania mikroelementów niezbędnych dla wzrostu roślin oraz zwolnienia przemian materii roślin [9, 12, 13].

### 1.3. Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń wód

Współistnienie człowieka w przyrodzie niesie ze sobą wiele niebezpieczeństw dla środowiska naturalnego. Rozwój cywilizacji, chęć urbanizacji nowych dziewiczych terenów powoduje zwiększenie ingerencji człowieka w środowisko naturalne. Staje się to przyczyną pojawiania się antropogenicznych zanieczyszczeń mających niekorzystny wpływ na środowisko. Zasięg tego oddziaływania wpływa na wszystkie składowe ekosfery, natomiast na potrzeby tej pracy skupiono się wyłącznie na negatywnych oddziaływaniach człowieka na środowisko wodne.

Źródła zanieczyszczeń środowiska wodnego można podzielić na trzy główne kategorie określające specyficzny zasięg danego typu skażenia. Do każdej z grup można zakwalifikować przykłady niekorzystnej ingerencji człowieka na środowisko wodne. Wyróżnia się następujące źródła zanieczyszczeń:

- obszarowe:
  - opady atmosferyczne:
    - kwaśne deszcze
    - metale ciężkie i pyły
  - rolnictwo i leśnictwo
    - nawozy i środki ochrony roślin
  - wysypiska i składowiska
- punktowe:
  - zrzuty ścieków
  - wycieki z przewodów i zbiorników
- liniowe:
  - linie komunikacyjne [6]

Mianem źródeł obszarowych określa się pochodzenie zanieczyszczeń obejmujących duży obszar. W częstych przypadkach stanowią one zespół zagęszczonych w dużym obszarze źródeł punktowych i liniowych. Skupienie zanieczyszczeń obszarowych jest niewielkie. Dopiero stopniowa akumulacja skażeń powoduje zaawansowaną degradację wód. Dlatego stanowią one duże zagrożenie, ze względu na trudności w kontrolowaniu postępujących zanieczyszczeń i degradacji.

Źródła punktowe to kolejna grupa typów zanieczyszczeń wód, których koncentracja skażenia występuje w danym punkcie.

Kolejna grupa to liniowe zanieczyszczenia. Są to przykłady zanieczyszczeń występujących wzdłuż linii. Podobnie jak w przypadku źródeł obszarowych składają się na nie układy źródeł punktowych [6].

## 2. Metodyka

### 2.1. Charakterystyka miejsc poboru

W całym procesie analitycznym istotnym etapem jest pobór próbek gdyż stanowi on źródło wielu błędów rzutujących na wynik całej analizy. Dlatego wytypowano 15 miejsc pomiarowych na terenie OPN, dla których stwierdzono możliwość wystąpienia zagrożenia zanieczyszczeniami antropogenicznymi (m.in. drogi, gospodarstwa, miejsca użytku turystycznego). Większość próbek pobrana została z Prądnika w celu określenia wpływu działalności człowieka na jakość wód, część próbek pobrano z Sąspówki by również określić jakość wód oraz jej wpływ na Prądnik poprzez dopływ. Ponadto zbadano wodę ze źródeł oraz stawu przy Zamku. Charakterystyki wytypowanych miejsc poboru zamieszczono w tabeli (Tab. 1). W celu określenia wpływu pór roku na możliwe zanieczyszczenia wód próbki pobrano jesienią i wiosną. Dnia 18.11.2016 pogoda była słoneczna, bezwietrzna, temperatura umiarkowana, odczuwalna była spora wilgotność powietrza ze względu na kilkudniowe opady. Natomiast dnia 4.05.2017 teren był podmokły, ze względu na spore opady poprzedzające dzień poboru, powietrze cechowała duża wilgotność, temperatura powietrza była umiarkowana, występowało duże zachmurzenie, opady jednak nie wystąpiły podczas poboru. Dodatkowo na mapie (Rys. 1) OPN zaznaczono numery oznaczające miejsca poboru próbek.

**Tab. 1.** Charakterystyka miejsc poboru próbek.

Nr miejsca poboru	Nazwa ciekul/ nazwa miejsca	Charakterystyka
1	Sąspówka/ Sąspów 19°46` E 50°13` N	Granica wsi z OPN, w okolicy znajdowały się domy mieszkańców. Potok rwąco przepływał po płaskim terenie oraz płytkim korycie o szerokości 120cm. Dno piaszczyste z licznymi kamieniami. W najbliższym otoczeniu znajdowały się drzewa oraz krzewy, droga gruntowa oraz wzniesienie porośnięte lasem. W niektórych miejscach zaobserwowano nieliczne śmieci. Woda przejrzysta dla próbek pobranych jesienią i wiosną.
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem 19°46` E 50°14` N	Woda pobrana została z rzeki do której doprowadzano wodę prawdopodobnie ze stawów zamkowych. Potok dość szeroki około 350cm, o głębszym korycie (40cm) i spokojnym nurcie. Dno o ciemnym zabarwieniu z nielicznymi kamieniami. W najbliższej okolicy znajdował się Zamek uczęszczany przez turystów. Po jednej stronie potoku znajdowała się droga wojewódzka 773, a po drugiej stronie liczne drzewa oraz wzniesienie. Dodatkowo w pobliżu występowały szlaki turystyczne. Woda przejrzysta dla próbek jesiennych, natomiast dla wiosennych zaobserwowano znaczne zmętnienie oraz brunatne zabarwienie cieku, utrudniające zaobserwowanie dna. Przy drugim poborze zanotowano znaczne zaśmiecienie terenu.
3	Staw przy Zamku / Piaskowa Skała 19°46` E 50°14` N	Na niewielkim wzniesieniu, przy stawie znajdował się Zamek oraz skały wapienne porośnięte trawą. Po drugiej stronie natomiast znajdowała się droga wojewódzka 773 oraz szlaki turystyczne. Tafla zbiornika w dużej mierze pokryta roślinnością wodną (lilie wodne oraz rzęsa wodna). W stawie zaobserwowano pojedyncze egzemplarze śmieci. Pobrana woda

Nr miejsca poboru	Nazwa ciekul/ nazwa miejsca	Charakterystyka
		charakteryzowała się zmętnieniem i lekko zielonkawym kolorem dla pomiarów jesiennych i wiosennych.
4	Prądnik / ul Młyny Wola Kalinowska 19°49` E 50°12` N	Próbkę pobrano z potoku o szybkim nurcie, płytkim korycie (20cm) i niewielkiej szerokości (150cm), spływającym z wzniesienia. Dno gliniaste, brunatne. W najbliższym otoczeniu znajdowała się wapienna skała wznosząca się przy rzece, drzewa oraz gospodarstwa domowe. W niedużej odległości biegła droga wojewódzka nr 773 oraz szlaki turystyczne. Woda z tego punktu cechowała się przejrzystością dla pomiarów jesiennych. Natomiast na wiosnę zaobserwowano duże zmętnienie, uniemożliwiające zobaczenia dna. Zabarwienie brunatne, intensywniejsze niż dla wody z punktu poboru 3. Dodatkowo na wiosnę na łące w pobliżu rzeki wypasano bydło.
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie 19°49` E 50°12` N	Przy głównej drodze znajdowała się mała drewniana kaplica. Za nią płynął Prądnik, o szerokim (200cm), głębszym korycie (40cm) i szybkim nurcie. Dno gliniaste o brunatnym zabarwieniu. Nad rzeką rosły wysokie drzewa oraz znajdowały się masywne skały wapienne tworzące ściany. Ciek znajdował się na dole wzniesienia i płynął po płaskiej powierzchni. Najbliższe otoczenie sprawiało wrażenie zadbanego. Pobrana woda cechowała się przejrzystością dla jesiennych pomiarów, natomiast dla wiosennych stwierdzono nieznaczne zmętnienie (można było zaobserwować dno) oraz zielonkawe zabarwienie ciekul. Dodatkowo przy Kaplicy biegły szlaki turystyczne.
6	Źródło Miłości 19°49` E 50°11` N	Miejsce szczególnie odwiedzane przez turystów Ojcowskiego Parku Narodowego, podobnie jak znajdująca się w pobliżu skała Brama Krakowska. W najbliższej okolicy nie zarejestrowano domostw, jedynie drogę do której dostęp mają piesi oraz mieszkańcy. Dodatkowo przy Źródle Miłości biegły szlaki turystyczne. Wywierzysko znajdowało się na polanie w dolinie, natomiast powyżej źródła od strony drogi mieścił się las. Woda płynęła po skalistym dnie, głównie po skałach wapiennych oraz cechowała się dużą przejrzystością dla próbek wiosennych i jesiennych.
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości 19°49` E 50°11` N	Próbkę pobrano na polanie w dolinie z Prądnika o szerokości 100 cm, głębokości 50 cm i rwącym nurcie. W sąsiedztwie znajdowało się miejsce poboru nr 6. Dno ciekul kamienne, z licznymi skałami wapiennymi. Na wzniesieniu przy dolinie znajdowały się duże skupiska skał wapiennych. W okolicy nie zaobserwowano domów, natomiast w niedużej odległości biegła droga dostępna dla pieszych i mieszkańców oraz szlaki turystyczne. Pobrana woda charakteryzowała się brakiem przejrzystości oraz żółtawym kolorem dla pomiarów jesiennych, dla próbek wiosennych zaobserwowano dużą przejrzystość wody.
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych 19°49` E 50°12` N	Miejsce poboru mieściło się poniżej stawów rybnych, zaopatrzonej w oczyszczalnię, której wody zasilają rzekę. Po jednej stronie ciekul znajdował się las, po drugiej natomiast lokalna droga z szlakami turystycznymi. Powyżej usytuowane były domostwa. Bieg rzeki, powolny, koryto relatywnie szerokie (400cm) oraz większa głębokość (70cm). Dno piaszczyste – kamieniste. Ciek jesienią charakteryzował się przejrzystością, natomiast na wiosnę cechowało go średnie zmętnienie oraz brunatne zabarwienie utrudniające zobaczenie dna.
9	Prądnik / poniżej	Próbkę pobrano z ciekul o szerokości 200 cm oraz głębokości 40 cm o dnie

Nr miejsca poboru	Nazwa ciekunazwa miejsca	Charakterystyka
	ujścia Saspówki 19°49` E 50°12` N	kamienistym. W najbliższym otoczeniu znajdowały się domy, droga lokalna, szlaki turystyczne oraz las. Próbkę pobrano poniżej ujścia Saspówki. Woda w okresie jesiennym była przejrzysta, natomiast na wiosnę cechowało ją średnie zmętnienie oraz brunatne zabarwienie. Rzekę zasilala woda z Saspówki.
10	Prądnik / powyżej ujścia Saspówki 19°49` E 50°12` N	Miejsce najbliższego otoczenia poboru charakteryzowały cechy podobne jak dla miejsca 9, w najbliższym otoczeniu znajdowały się domy, droga lokalna, szlaki turystyczne oraz las. Szerokość ciekun: 350 cm, głębokość 70cm, nurt spokojny. Dla pomiarów jesiennych rzeka cechowała się znaczną przejrzystością, natomiast dla wiosennych dużym zmętnieniem.
11	Saspówka / przy akwedukcie 19°49` E 50°12` N	Pobrano próbke z jednej z odnóg Saspówki przy kanale doprowadzającym wodę do hodowli pstrągów, która znajdowała się zaraz obok. W górę biegu rzeki, na osobistej posesji znajdowało się źródło. Okolica mocno uczęszczana przez turystów, bogata w punkty turystyczne, jak wspomniana hodowla pstrągów, sklepy, restauracje oraz domy mieszkalne. Przy brzegu znajdowało się wzniesienie z licznymi skałami wapiennymi oraz szlak turystyczny biegnący wzdłuż ciekun. Szerokość rzeki 50 cm, głębokość 40 cm, nurt umiarkowany. Woda charakteryzowała się dużą przejrzystością zarówno dla próbek jesiennych i wiosennych.
12	Saspówka / przy kamiennym mostku 19°49` E 50°12` N	Próbke pobrano powyżej ujścia Saspówki do Prądnika. W najbliższym otoczeniu znajdował się las, mocno zarośnięty teren przez lokalną roślinność kamienny mostek oraz szlaki turystyczne. Rzeką płynęła w wąwozie, spływała z znacznego wzniesienia od lasu, a jej koryto było mocno porośnięte roślinnością. Dno ciekun piaszczyste, szerokość 50 cm, głębokość 30 cm, nurt szybki. Woda przejrzysta zarówno dla pomiarów jesiennych oraz wiosennych.
13	Saspówka / w lesie 19°49` E 50°12` N	Okolica miejsca poboru próbki najmniej narażona na działalność człowieka; woda pobrana z lasu w wąwozie. Na wzniesieniu, wzdłuż wąwozu biegł szlak turystyczny. Głębokość ciekun, bardzo mała 20cm, szerokość niewielka 100cm, nurt mały, na dnie zaobserwowano charakterystyczne miejscowe jasnobrązowe, miedziane zabarwienie, dno piaszczysto - kamieniste. Woda cechowała się dużą przejrzystością dla jesiennych i wiosennych pomiarów.
14	Źródło Harcerza 19°48` E 50°12` N	Dopływ prawobrzeżny Saspówki, usytuowany w lesie, w wąwozie, w pobliżu punktu poboru nr 13. Również miejsce mało narażone na działalność człowieka, z dala od domostw, infrastruktury. W pobliżu biegł szlak turystyczny. Nurt ciekun szybki i rwący. Szerokość i głębokość nieznaczną. Woda ze źródła spływa z wzniesienia pokrytego skałami, z licznymi skałami wapiennymi. Woda bardzo przejrzysta dla pomiarów jesiennych i wiosennych.
15	Prądnik / przy hotelu 19°49` E 50°12` N	Wodę pobrano z odcinka rzeki przy hotelu. Ciekun o szerokości 400 cm, głębokość 100cm W najbliższej okolicy dodatkowo znajdował się las, oraz okazałe skały wapienne. W pobliżu miejsca poboru biegły również szlaki turystyczne. Środowisko rzeki zanieczyszczone, zaobserwowano liczne śmieci, duże zmętnienie wody oraz brunatne zabarwienie uniemożliwiające określenie jej dna. Takie same warunki wystąpiły w czasie jesiennych oraz wiosennych pomiarów.





Rys. 1. Mapa Ojcowskiego Parku Narodowego [14].

## 2.1. Pobór próbek i opis pomiaru parametrów określonych w miejscu poboru

Po wybraniu miejsc poboru kolejno przystąpiono do szeregu czynności mających na celu reprezentatywne pobranie próbek. Na metrowym wysięgniku teleskopowym zamocowano plastikową butelkę pozwalającą na pobranie próbek z głębi rzek, a nie z jej brzegów. Wodę pobierano poniżej lustra wody, pośrodku jej nurtu. Po poborze próbki przeniesiono do zlewki w której dokonano pomiarów pH, temperatury oraz przewodnictwa. W pierwszej kolejności określono temperaturę oraz przewodnictwo za pomocą konduktometru (Hach company, box 389, Loveland, colo, USA) wyposażonego w termoparę, pH wody określono za pomocą papierków wskaźnikowych (firmy Machery – Nagel) i dołączonej do zestawu skali pH. Parametry sprawdzone na miejscu zamieszczono w tabelach (Tab. 7 - 8) w rozdziale „Wyniki i dyskusja” niniejszej pracy. Następnie próbki umieszczono w plastikowych, wcześniej opisanych probówkach i przetransportowano do laboratorium. Do czasu pomiaru przechowywano je w zamrażarce. Dodatkowo próbki pobrane wiosną przed badaniem przefiltrowano (sączki celulozowe 389, firmy Munktell, Szwecja) ze względu na duże zmętnienie wody oraz obecne w niej zanieczyszczenia.

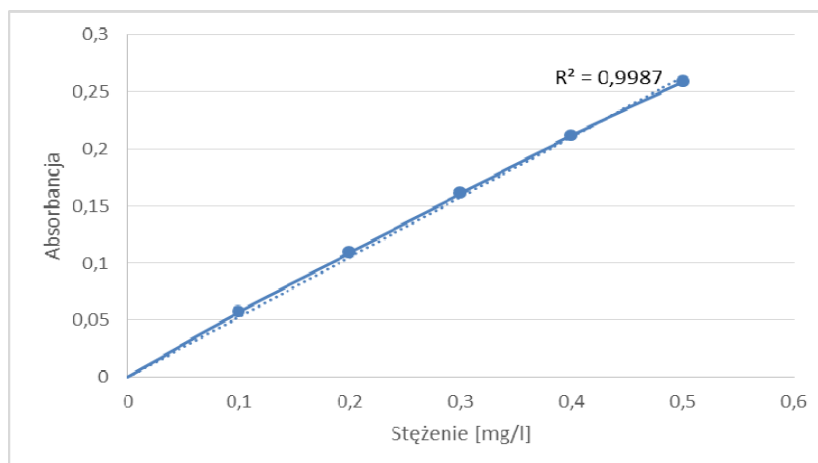
## 2.2. Pomiar wybranych parametrów próbek wody

### 2.2.1. Oznaczenie ilościowe metali

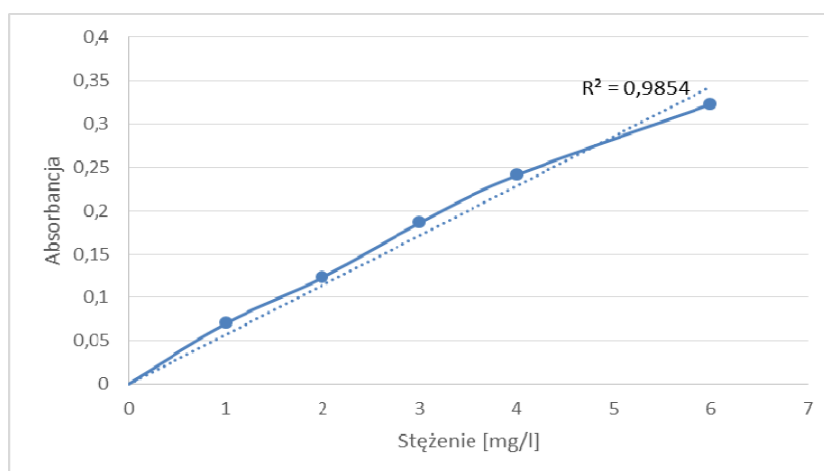
Do ilościowego oznaczenia metali zawartych w próbkach wody pobranych jesienią oraz wiosną wybrano absorpcyjną spektrometrię atomową (ASA) wykorzystując spektrometr firmy Perkin Elmer, model 3110 prod. USA. Do ilościowego oznaczenia metali Ca, Mg, Fe, Zn, Mn wybrano metodę ASA z techniką płomieniową, a parametry pomiaru oznaczanych pierwiastków zamieszczono w tabeli (Tab. 2). Na rysunkach (Rys. 2-3) przedstawiono przykładowe krzywe kalibracji oznaczanych pierwiastków. Otrzymane wyniki stężeń badanych metali zamieszczono w rozdziale „Wyniki i dyskusja” niniejszej pracy w tabelach (Tab.11-12 ). Stężenie pierwiastków Zn, Fe, Mn było poniżej granicy oznaczalności dlatego nie zamieszczono dla nich wyników w tabelach (Tab. 11-12) oraz wykresów krzywej kalibracji.

**Tab. 2.** Parametry pomiaru oznaczanych pierwiastków metodą ASA techniką płomieniową.

Pierwiastek	Rodzaj lampy	Szerokość szczeliny [nm]	Długość fali [nm]
Ca	HCL	0,7	422,7
Mg	HCL	0,7	285,2
Zn	HCL	0,7	213,9
Mn	HCL	0,2	279,5
Fe	HCL	0,2	248,3



**Rys. 1.** Przykładowa krzywa kalibracji oznaczania ilościowego Mg metodą ASA, techniką płomieniową.

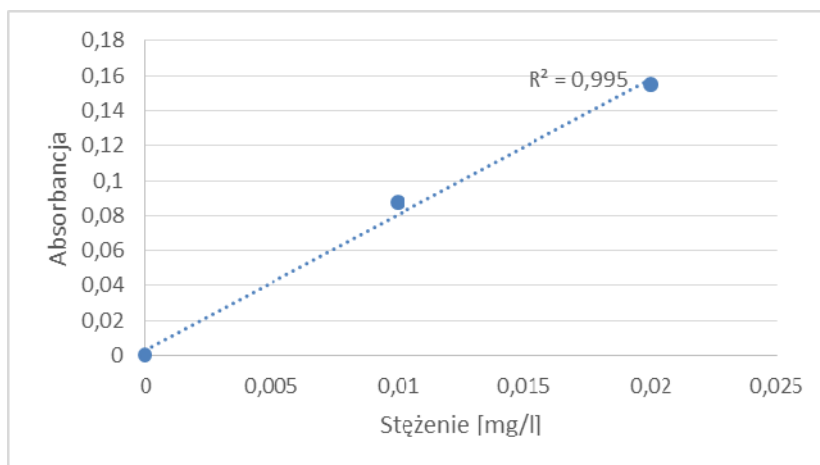


**Rys. 2.** Przykładowa krzywa kalibracji oznaczenia ilościowego Ca metodą ASA, techniką płomieniową.

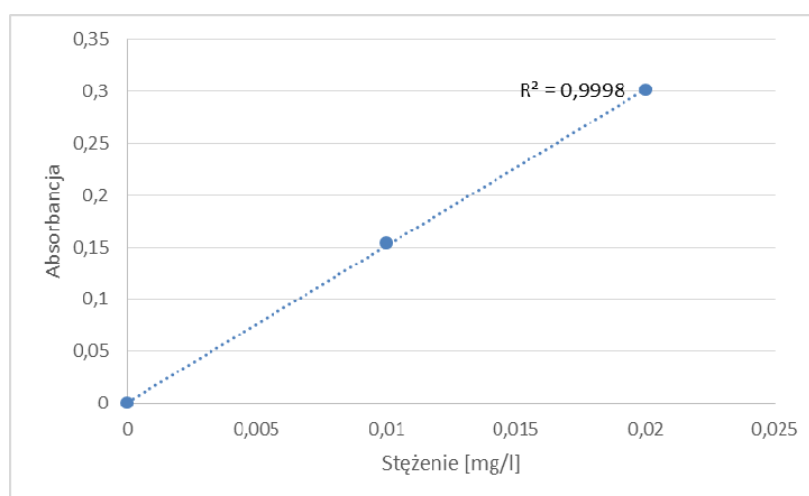
Pierwiastki Cu, Cd, Cr oraz Pb oznaczono metodą ASA techniką elektrotermiczną z wykorzystaniem kuwety grafitowej HGA - 600 (Perkin Elmer, USA), parametry pomiaru zamieszczono w tabeli (Tab. 3). Dla pomiarów jesiennych nie uzyskano wyników, gdyż stężenie metali zawartych w próbkach było niższe niż granica oznaczalności. Dla próbek wiosennych otrzymano jedynie wyniki dla Cu oraz Cr. Na rysunkach (Rys. 4-5) przedstawiono krzywe kalibracji dla oznaczanych metali. W tabeli (Tab. 4) zamieszczono plan pracy kuwety dla oznaczanych pierwiastków. Otrzymane wyniki stężeń badanych pierwiastków zamieszczono w tabeli (Tab. 13) w rozdziale „Wyniki i dyskusja” niniejszej pracy.

**Tab. 3.** Parametry pomiaru oznaczanych pierwiastków metodą ASA, techniką elektrotermiczną.

Pierwiastek	Rodzaj lampy	Szerokość szczeliny [nm]	Długość fali [nm]
Cu	HCL	0,7	324,8
Cd	HCL	0,7	228,8
Cr	HCL	0,7	357,9
Pb	EDL	0,7	282,3



Rys. 3. Krzywa kalibracji ilościowego oznaczenia Cu metodą ASA, techniką elektrotermiczną.



Rys. 4. Krzywa kalibracji ilościowego oznaczenia Cr metodą ASA, techniką elektrotermiczną.

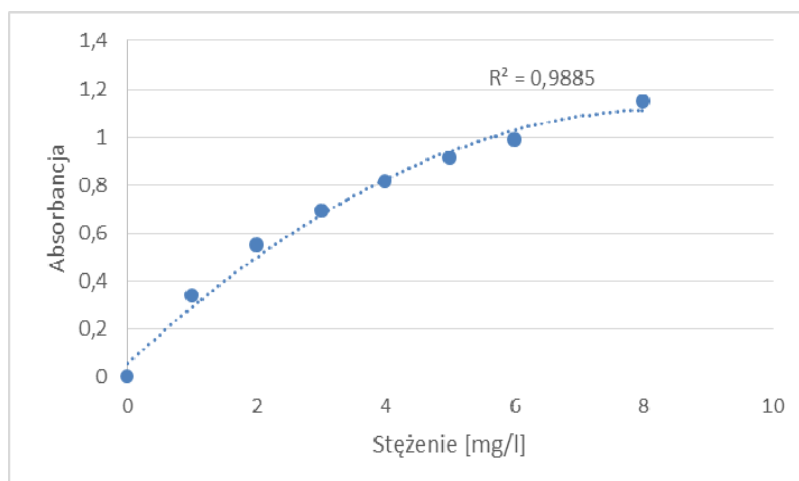
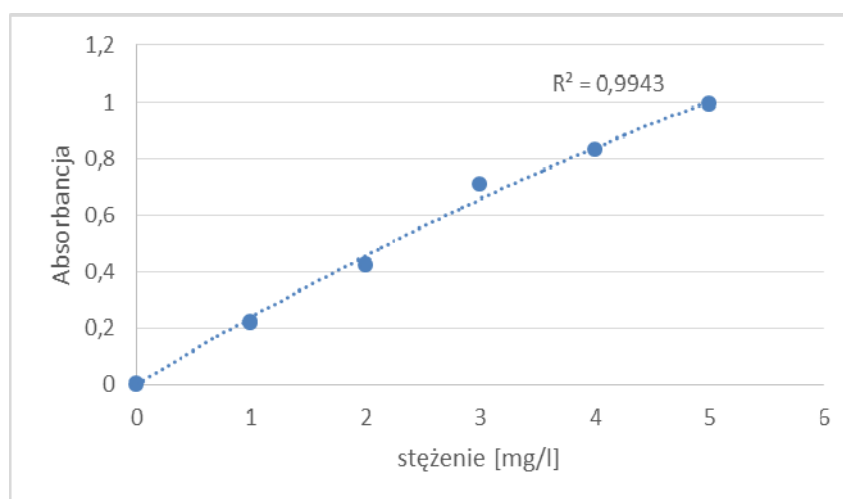
Tab. 4. Parametry pracy kowety grafitowej.

Pierwiastek	Odparowanie rozpuszczalnika		Rozkład termiczny próbki		Atomizacja		Czyszczenie kowety	
	Temp. [°C]	Czas [s]	Temp. [°C]	Czas [s]	Temp. [°C]	Czas [s]	Temp. [°C]	Czas [s]
Cr	120	50	1200	40	2350	6	2600	5
Cu	120	60	900	30	2300	5	2600	5

Ilościowego oznaczenia K oraz Na dokonano metodą fotometrii płomieniowej wykorzystując aparaturę jak w przypadku pomiarów metodą ASA techniką płomieniową. Parametry pomiaru oznaczanych pierwiastków zamieszczono w tabeli (Tab. 5), natomiast rysunki (Rys. 6-7) przedstawiają przykładowe krzywe kalibracji oznaczanych metali. Wyniki uzyskanego oznaczenia zamieszczono w tabelach (Tab. 11-12) w rozdziale „Wyniki i dyskusja” niniejszej pracy.

**Tab. 5.** Parametry pomiaru oznaczanych pierwiastków metodą fotometrii płomieniowej.

Pierwiastek	Szerokość szczeliny [nm]	Długość fali [nm]
K	0,7	766,5
Na	0,2	589,0

**Rys. 5.** Przykładowa krzywa kalibracji oznaczenia ilościowego Na metodą fotometrii płomieniowej.**Rys. 6.** Przykładowa krzywa kalibracji oznaczenia ilościowego K metodą fotometrii płomieniowej.

### 2.2.2. Pomiar stężenia anionów

W celu ilościowego oznaczenia siarczanów i fosforanów zastosowano testy odczynnikowe, wykorzystując odpowiednie zestawy odczynników z procedurami dołączonymi do spektrofotometru NOVA 60 firmy Merck Niemcy. Dla oznaczenia fosforanów zastosowano test kuwetowy Spectroquant 1.14791.0001 Merck, Niemcy, natomiast przy oznaczeniu stężenia siarczanów wykorzystano test kuwetowy Spectroquant 1.14848.0001, Merck, Niemcy. Tożsame procedury wykonano dla pomiarów jesiennych oraz wiosennych. Otrzymane wyniki pomiaru stężenia siarczanów oraz fosforanów zamieszczono w tabelach (Tab.9-10) w rozdziale „Wyniki i dyskusja” niniejszej pracy.

### 3. Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki z analiz próbek wody pobranych jesienią oraz wiosną porównano z obowiązującymi normami środowiskowymi dotyczącymi wody, przyporządkowując wody OPN do odpowiednich klas czystości pod względem każdego z parametrów. Dla parametrów przekraczających graniczne wartości dla I klasy czystości wód zamieszczono informacje o przyporządkowaniu każdego parametru wyznaczonego dla 15 punktów pomiarowych do odpowiedniej klasy czystości. Graniczne wartości wybranych wskaźników czystości wód zamieszczono w tabeli (Tab. 6).

**Tab. 6.** Graniczne wartości wybranych wskaźników jakości wód.

Parametr/klasa	Wartość graniczna wskaźnika jakości wód dla klasy:					Literatura
	I	II	III	IV	IV	
Temperatura [°C]	≤22	≤24				[8]
Przewodnictwo [mS/cm]	1,00	1,50				[8]
pH	6-8,5	6-9				[8]
fosforany [mg/l]	≤20	≤31				[8]
siarczany [mg/l]	≤150	≤250				[8]
Ca [mg/l]	≤200	≤300	Dla wód klas III i IV granicznych wartości nie ustala się			[8]
Mg [mg/l]	≤100	≤200				[8]
Cr [mg/l]	≤ 0,05					[8]
Cu [mg/l]	≤ 0,05					[8]
Na [mg/l]	100	120	150	Nie ustala się dla klas IV i V		[15]
K [mg/l]	10	12	15			[15]

#### 3.1. Analiza parametrów określonych w miejscu poboru

Na podstawie tabeli (Tab. 6) wody OPN pobrane jesienią pod względem temperatury, przewodnictwa oraz pH zakwalifikować można do I klasy czystości. W tabeli (Tab. 7) zamieszczono uzyskane wyniki badań określonych w miejscu poboru każdej z próbek. Natomiast dla wyników uzyskanych wiosną zaobserwowano zwiększenie przewodnictwa, którego wartość przekroczyła graniczne wartości dla I klasy, dlatego wody pod względem tego parametru klasyfikuje się do II klasy czystości. Tabela (Tab. 8) przedstawia uzyskane wyniki dla próbek pobranych wiosną.

**Tab. 7.** Parametry określone w miejscu poboru dla punktów poboru próbek jesiennych.

Lp.	Nazwa cieku / nazwa miejsca	T [°C] +/- 0,2	pH +/- 0,5	$\sigma$ [mS/cm] +/- 0,01
1	Sąspówka / Sąspów	8,2	6,5	0,49
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem	8,1	6,5	0,45
3	Staw przy Zamku / Pieskowa Skała	5,1	6,0	0,50
4	Prądnik / ul. Młyny Wola Kalinowska	7,8	6,0	0,53
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie	7,3	6,0	0,53
6	Źródło Miłości	9,2	6,0	0,42
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości	7,7	6,5	0,50
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych	8,1	6,5	0,48
9	Prądnik / poniżej ujścia Sąspówki	8,2	6,0	0,49
10	Prądnik / powyżej ujścia Sąspówki	7,7	6,0	0,51
11	Sąspówka / przy akwedukcie	7,9	6,0	0,48
12	Sąspówka / przy kamiennym mostku	7,4	6,0	0,47
13	Sąspówka / w lesie	6,8	6,0	0,46
14	Źródło Harcerza	7,2	6,0	0,47
15	Prądnik / przy hotelu	8,2	6,0	0,50

Z analizy tabeli (Tab. 7) wynika, że najwyższą temperaturę zmierzono dla Stawu przy Zamku w Pieskowej Skale (5,1 °C). Może to być związane ze stratyfikacją termiczną wód stojących, czyli tworzeniu się warstw wodnych zbiornika różniących się temperaturą. Zjawisko to związane jest z występującymi porami roku. Woda ze stawu została pobrana poniżej lustra wody, czyli z warstwy powierzchniowej o niższej temperaturze związanej z niższą temperaturą panującą jesienią [16]. Najwyższą natomiast temperaturę zanotowano dla Źródła Miłości (9,2°C). Nieznacznie zwiększoną wartość przewodnictwa zauważono dla próbek pobranych z Prądnika w stosunku do próbek pobranych z Sąspówki. Jednak są to wartości oscylujące w granicach przewodnictwa ogólnie występującego w Polskich rzekach.

Dodatkowo nie zaobserwowano spadku ani wzrostu oznaczanych parametrów wraz z biegiem Sąspówki oraz Prądnika dla temperatury oraz pH. Rozkład przewodnictwa dla Prądnika do ujścia Sąspówki przejawia tendencje spadkową. Ta zależność zmienia się po dopływie Sąspówki, a wartość przewodnictwa nieznacznie się obniża. Dla Sąspówki obserwuje się ogólny spadek wartości przewodnictwa z wyjątkiem punktu poboru nr 13 (charakterystyka Tab. 1) dla którego przewodnictwo jest najniższe dla całego przebiegu Sąspówki, może to być wynikiem lokalizacji próbki, znajdującej się w lesie.

**Tab. 8.** Parametry określone w miejscu poboru dla punktów poboru próbek wiosennych.

Lp.	Nazwa cieku / nazwa miejsce	T [°C]		pH	σ[mS/cm]	Norma/ klasa
		+/- 0,2	+/- 0,5	+/- 0,01		
1	Sąspówka / Sąspów	11,2	6,5	1,35	≤ 1,5 / II	
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem	11,4	6,0	1,16	≤ 1,5 / II	
3	Staw przy Zamku / Pieskowa Skała	11,3	6,5	0,60	≤ 1,0 / I	
4	Prądnik / ul. Młyny Wola Kalinowska	12,1	6,5	0,58	≤ 1,0 / I	
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie	10,4	6,0	0,53	≤ 1,0 / I	
6	Źródło Miłości	10,3	6,5	0,49	≤ 1,0 / I	
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości	10,6	6,5	0,49	≤ 1,0 / I	
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych	10,4	6,5	0,53	≤ 1,0 / I	
9	Prądnik / poniżej ujścia Sąspówki	10,5	6,0	0,51	≤ 1,0 / I	
10	Prądnik / powyżej ujścia Sąspówki	10,7	6,5	0,50	≤ 1,0 / I	
11	Sąspówka / przy akwedukcie	10,3	6,5	0,48	≤ 1,0 / I	
12	Sąspówka / przy kamiennym mostku	10,6	7,0	0,47	≤ 1,0 / I	
13	Sąspówka / w lesie	10,8	6,5	0,50	≤ 1,0 / I	
14	Źródło Harcerza	10,3	6,0	0,48	≤ 1,0 / I	
15	Prądnik / przy hotelu	10,4	6,0	0,50	≤ 1,0 / I	

Z analizy tabeli (Tab. 8) wywnioskowano, że na wiosnę obserwuje się obniżenie klasy czystości wód (II klasa) pod względem przewodnictwa. Okres wiosenny to okres wzmożonych roztopów niosących do wód zanieczyszczenia związane z zimową porą, np. pyły pochodzące z spalania węgla czy też substancji zapobiegających oblodzeniu dróg. Również wiosna to czas nawożenia pól uprawnych. Z kolei maj to okres, w którym odpływ gruntowy jest wysoki dla OPN oraz występują okresy deszczowe, z którymi związane są spływy niosące różne składniki do wód. Dodatkowo próbki pobrano po weekendzie majowym, który jest szczególnym okresem zwiększonej antropopresji turystycznej. Wszystkie te składowe mogą skutkować zwiększeniem przewodnictwa. Przekraczające wartości przewodnictwa dla I klasy czystości występują dla próbki pobranej z Sąspówki w Sąspowie oraz dla próbki wody Prądnika przy Zamku. Zwiększone przewodnictwo dla tych dwóch przypadków może być związane z działalnością człowieka w tych miejscach. Woda z poboru punktu nr 1 (charakterystyka – Tab. 1) może być narażona na zanieczyszczenia spowodowane występowaniem gospodarstw domowych w pobliżu. Zwiększone przewodnictwo dla wody z punktu poboru nr 2 (charakterystyka – Tab. 1), może być związane z zwiększonym natężeniem ruchu turystycznego, występującym z początkiem maja.

Obserwuje się ogólny spadek przewodnictwa z biegiem Prądnika oraz Sąspówki. Ponadto dopływ Sąspówki nie obniża wartości przewodnictwa dla Prądnika. Dla temperatury oraz pH nie występuje taka zależność, ponadto dopływ Sąspówki nie ma oddziaływania na zmianę wartości tych parametrów zmierzonych w Prądniku

### 3.2. Analiza anionów

Na podstawie tabeli (Tab. 6) wody OPN pobrane jesienią pod względem stężenia siarczanów zakwalifikować można do I klasy czystości, natomiast pod względem fosforanów badane wody klasyfikuje się do II klasy czystości. Szczegółowe dane zamieszczono w tabeli (Tab. 9). Natomiast na wiosnę obserwuje się obniżenie jakości wód pod względem fosforanów których stężenie przekracza



graniczne normy dla II klasy czystości. Wyniki uzyskane z pomiarów próbek wiosennych zebrano w tabeli (Tab. 10).

**Tab. 9.** Stężenie anionów dla punktów poboru próbek jesiennych.

Lp.	Nazwa cieku / nazwa miejsca	fosforany [mg/l]	SD fosforany	Norma/ klasa	siarczany [mg/l]	SD siarczany
1	Sąspówka / Sąspów	0,09	0,002	≤ 0,20 / I	22,7	0,5
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem	0,05	0,001	≤ 0,20 / I	18,7	0,4
3	Staw przy Zamku / Pieskowa Skała	0,08	0,002	≤ 0,20 / I	23,0	0,5
4	Prądnik / ul. Młyny Wola Kalinowska	0,11	0,002	≤ 0,20 / I	55,3	1,1
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie	0,15	0,003	≤ 0,20 / I	20,0	0,4
6	Źródło Miłości	0,07	0,001	≤ 0,20 / I	21,7	0,4
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości	0,15	0,003	≤ 0,20 / I	14,0	0,3
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych	0,28	0,006	≤ 0,31 / II	15,5	0,3
9	Prądnik / poniżej ujścia Sąspówki	0,24	0,005	≤ 0,31 / II	23,0	0,5
10	Prądnik / powyżej ujścia Sąspówki	0,24	0,005	≤ 0,31 / II	23,7	0,5
11	Sąspówka / przy akwedukcie	0,12	0,002	≤ 0,20 / I	21,8	0,4
12	Sąspówka / przy kamiennym mostku	0,06	0,001	≤ 0,20 / I	19,0	0,4
13	Sąspówka / w lesie	0,07	0,001	≤ 0,20 / I	22,3	0,4
14	Źródło Harcerza	0,11	0,002	≤ 0,20 / I	21,0	0,4
15	Prądnik / przy hotelu	0,08	0,002	≤ 0,20 / I	30,8	0,6

Najwyższe stężenie siarczanów obserwuje się dla wód Prądnika w Woli Kalinowskiej. Zwiększona zawartość siarczanów może być związana z obecnością gospodarstwa domowego w pobliżu miejsca poboru. Podwyższona zawartość siarczanów może być również skutkiem opadów atmosferycznych zawierających produkty spalania spalin samochodowych. W pozostałych miejscach nie obserwuje się wartości znacznie odbiegających od siebie.

Zawartość fosforanów w wodach OPN w trzech miejscach powoduje obniżenie klasy czystości wód. Pierwszy przypadek stanowi punkt poboru poniżej stawów rybnych. Zwiększone stężenie fosforanów bezpośrednio może być związane z odprowadzaniem do Prądnika wody z oczyszczalni. Kolejne dwa punkty ze zwiększoną ilością fosforanów znajdują się blisko siebie. Z tą różnicą, że jeden jest przed ujściem Sąspówki do Prądnika, a drugi po. Dopływ Sąspówki nie wpływa na stężenie fosforanów gdyż ich wartość jest niezmienna. Na zwiększoną zawartość fosforanów w Prądniku może mieć fakt, że w najbliższej okolicy znajdowały się domostwa. Dla pozostałych miejsc wartości stężenia fosforanów znajdują się w I klasie czystości i są bardzo wyrównane.

Ponadto dla stężenia fosforanów zaobserwowano wzrost wartości z biegiem Prądnika, z wyjątkiem punktu poboru nr 15 (charakterystyka – Tab. 1), dla którego wartość jest znacznie niższa oraz wyższe wartości w porównaniu z wodami Sąspówki. W przypadku siarczanów zauważono spadek wartości wraz z biegiem Sąspówki oraz niższe wartości w odniesieniu do wód Prądnika. Ponadto dopływ Sąspówki obniża wartość stężenia siarczanów w Prądniku.

**Tab. 10.** Stężenie anionów dla punktów poboru próbek wiosennych.

Lp.	Nazwa ciek / nazwa miejsce	fosforany [mg/l]	SD fosforany	Norma/ klasa	siarczany [mg/l]	SD siarczany
1	Sąspówka / Sąspów	0,19	0,004	≤ 0,20 /I	47,3	0,9
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem	0,10	0,002	≤ 0,20 /I	41,3	0,8
3	Staw przy Zamku / Pieskowa Skała	0,06	0,001	≤ 0,20 /I	32,0	0,6
4	Prądnik / ul. Młyny Wola Kalinowska	0,53	0,011	> 31 / -	33,0	0,7
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie	0,16	0,003	≤ 0,20 /I	38,3	0,8
6	Źródło Miłości	0,10	0,002	≤ 0,20 /I	30,7	0,6
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości	0,18	0,004	≤ 0,20 /I	30,0	0,6
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych	0,17	0,003	≤ 0,20 /I	35,3	0,7
9	Prądnik / poniżej ujścia Sąspówki	0,16	0,003	≤ 0,20 /I	29,0	0,6
10	Prądnik / powyżej ujścia Sąspówki	0,17	0,003	≤ 0,20 /I	36,3	0,7
11	Sąspówka / przy akwedukcie	0,09	0,002	≤ 0,20 /I	29,3	0,6
12	Sąspówka / przy kamiennym mostku	0,12	0,002	≤ 0,20 /I	44,5	0,9
13	Sąspówka / w lesie	0,05	0,001	≤ 0,20 /I	37,3	0,7
14	Źródło Harcerza	0,09	0,002	≤ 0,20 /I	31,5	0,6
15	Prądnik / przy hotelu	0,19	0,004	≤ 0,20 /I	40,3	0,8

Analiza tabeli (Tab. 10) dostarcza informacji na temat zmienności stężenia badanych anionów w wybranych punktach poboru w OPN wiosną. Najwyższe stężenie siarczanów występuje w punkcie poboru nr 1 (charakterystyka – Tab. 1). Może być ono wynikiem znajdowania się w najbliższym sąsiedztwie domów mieszkalnych oraz budynków gospodarczych. Porównując wyniki jesienne oraz wiosenne zaobserwowano, że nastąpiła zmiana miejsca występowania najwyższego stężenia siarczanów. Może świadczyć o tym fakt, że wpływ poszczególnych składowych nie ma permanentnego oddziaływania na rzekę.

Na wiosnę zarejestrowano zwiększone stężenie fosforanów przekraczające normy dla II klasy w punkcie poboru nr 4 (charakterystyka – Tab. 1). Zwiększone stężenie w tym miejscu prawdopodobnie ma taką samą przyczynę jak w przypadku siarczanów – obecność domów i gospodarstw, dodatkowo wypas bydła na łące w pobliżu rzeki. Ponadto z występowaniem wiosny związane jest wiele przyczyn występowania zanieczyszczeń, wspomnianych przy analizie parametrów określonych w miejscu poboru, mogących mieć bezpośredni wpływ na wzrost fosforanów. Ponadto zaobserwowano poprawę jakości wody w punkcie poboru nr 8, 9, 10 (charakterystyka – Tab. 1) w odniesieniu do jesiennych próbek pod względem stężenia fosforanów.

W przypadku stężenia anionów nie zaobserwowano ogólnego wzrostu ani spadku wartości z biegiem Sąspówki czy Prądnika.

### 3.3. Analiza metali grupy I i II

Na podstawie tabeli (Tab. 6) wody OPN pobrane jesienią oraz wiosną pod względem metali grupy I i II zakwalifikować można do I klasy czystości. Jedynie na wiosnę zaobserwowano nieznaczne przekroczenie wartości granicznej dla I klasy dla stężenia wapnia. Szczegółowe dane zamieszczono w tabelach (Tab. 11-12).

**Tab. 11.** Stężenie metali grupy I i II dla punktów poboru próbek jesiennych.

Lp	Nazwa ciek / nazwa miejsca	Mg [mg/l]	Mg SD	Ca [mg/l]	Ca SD	Na [mg/l]	Na SD	K [mg/l]	K SD
1	Sąspówka / Sąspów	1,194	0,005	27,52	0,02	4,730	0,011	1,608	0,014
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem	1,618	0,002	22,91	0,11	4,287	0,001	1,547	0,002
3	Staw przy Zamku / Pieskowa Skała	1,763	0,002	20,54	0,07	4,460	0,108	2,008	0,009
4	Prądnik / ul. Młyny Wola Kalinowska	1,126	0,004	21,27	0,13	3,699	0,006	1,041	0,003
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie	1,845	0,013	26,75	0,10	7,426	0,110	1,950	0,004
6	Źródło Miłości	0,928	0,005	22,21	0,05	1,615	0,004	0,319	0,319
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości	0,988	0,001	20,32	0,07	3,757	0,038	0,928	0,928
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych	2,173	0,013	47,13	0,01	9,000	0,032	2,307	0,013
9	Prądnik / poniżej ujścia Sąspówki	0,956	0,005	21,23	0,01	3,172	0,038	0,788	0,001
10	Prądnik / powyżej ujścia Sąspówki	1,172	0,002	20,42	0,10	4,038	0,026	1,055	0,001
11	Sąspówka / przy akwedukcie	1,604	0,001	88,46	0,19	6,312	0,055	1,353	0,001
12	Sąspówka / przy kamiennym mostku	1,522	0,023	22,49	0,16	5,579	0,054	1,180	0,18
13	Sąspówka / w lesie	0,855	0,001	20,52	0,15	3,014	0,015	0,582	0,582
14	Źródło Harcerza	1,439	0,002	23,49	0,09	5,290	0,028	1,108	0,001
15	Prądnik / przy hotelu	1,726	0,017	24,74	0,08	6,398	0,025	1,660	0,003

Najwyższe stężenie sodu zanotowano dla punktu nr 8 (charakterystyka – Tab. 1) oraz niższe ale stosunkowo wysokie w zestawieniu z pozostałymi miejscami – dla punktu nr 5 (charakterystyka – Tab. 1). Zwiększona ilość sodu związana może być z występowaniem w tych miejscach skał czy gleb zawierających sól.

Dla wapnia wysokie stężenie zanotowano dla punktu pomiarowego nr 11 (charakterystyka – Tab. 1). Jest to punkt, w którym stężenie wapnia silnie odbiega od pozostałych wartości. Może to być związane z procesami wymywania składników z występującej ściany zbudowanej z skał wapiennych przy płynącym odnożu Sąspówki. Dodatkowo, wysokie stężenie również odcinające się na tle innych zarejestrowano dla punktu nr 8 (charakterystyka – Tab. 1), jednakowoż jest ono znacznie niższe od wartości maksymalnej. Zwiększona ilość wapnia może być związana z doprowadzaniem wody do rzeki z oczyszczalni na terenie stawów rybnych, gdyż wapń stosuje się do neutralizacji kwaśnych ścieków czy uzdatniania wody.

Dla każdego z oznaczanych metali nie zarejestrowano tendencji wzrostowej ani malejącej z biegiem rzek.

**Tab. 12.** Stężenie metali grupy I i II dla punktów poboru próbek wiosennych.

Lp.	Nazwa ciek / nazwa miejsce	Mg [mg/l]	Mg SD	Ca [mg/l]	Ca SD	Ca Norma /klasa	Na [mg/l]	Na SD	K [mg/l]	K SD
1	Sąspówka / Sąspów	2,998	0,010	105,3	0,739	≤ 200 /II	16,87	0,092	3,494	0,028
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem	2,793	0,011	91,74	0,149	≤100 /I	7,478	0,036	3,061	0,024
3	Staw przy Zamku / Pieskowa Skała	2,775	0,042	72,14	0,066	≤100 /I	10,32	0,189	3,479	0,026
4	Prądnik / ul. Młyny Wola Kalinowska	2,378	0,005	82,25	0,117	≤100 /I	11,15	0,102	1,557	2,175
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie	2,479	0,007	87,67	0,065	≤100 /I	10,87	0,089	2,326	0,602
6	Źródło Miłości	1,469	0,016	87,09	0,287	≤100 /I	3,22	0,038	0,968	0,009
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości	2,204	0,023	90,33	1,737	≤100 /I	6,861	0,004	2,006	0,001
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych	2,202	0,02	87,54	2,179	≤ 100 /I	6,92	0,016	2,115	0,018
9	Prądnik / poniżej ujścia Sąspówki	2,435	0,01	89,99	0,591	≤ 100 /I	7,176	0,109	2,32	0,001
10	Prądnik / powyżej ujścia Sąspówki	2,481	0,003	86,79	1,537	≤ 100 /I	7,402	0,123	2,48	0,013
11	Sąspówka / przy akwedukcie	1,498	0,005	81,87	0,076	≤ 100 /I	6,41	0,022	1,614	0,007
12	Sąspówka / przy kamiennym mostku	1,494	0,018	87,38	0,857	≤ 100 /I	5,64	0,058	1,365	0,005
13	Sąspówka / w lesie	1,478	0,008	88,43	1,664	≤ 100 /I	5,785	0,07	1,41	0,004
14	Źródło Harcerza	1,581	0,011	87,01	0,718	≤ 100 /I	6,588	0,02	1,603	0,012
15	Prądnik / przy hotelu	2,412	0,01	82,56	1,007	≤ 100 /I	10,15	0,009	3,105	0,003

Z tabeli (Tab. 12) wywnioskowano, że wiosenną porą zwiększa się stężenie wapnia, kwalifikujące wody OPN do II klasy pod względem tego pierwiastka. Głównym źródłem wapnia w wodach jest rozpuszczanie składników skał budujących badany teren, które dostają się do wód poprzez spływ oraz odpływ gruntowy, które wiosenną porą osiągają wysokie wartości oraz skał budujących dna rzeczne bogate w minerały zawierające wapń.

Zwiększona zawartość wapnia w wodzie pobranej z punktu nr 1 (charakterystyka – Tab. 1) przekracza normę dla I klasy tylko o 5 mg/l. Wysokie stężenie wapnia może być związane z faktem, że próbka pobrana była w początkowym biegu rzeki gdzie zawartość wapnia zależy od składu wód źródłowych związanych z wymywaniem wapnia z składników skał i gleby.

Ponadto zwiększona ilość sodu występuje w punkcie poboru nr 1 (charakterystyka – Tab. 1). Ponadto zwiększoną ilość powyżej 10 mg/l zaobserwowano w punktach nr 3, 4, 5 oraz 15 (charakterystyka – Tab. 1). Ogólne zwiększenie sodu w badanych wodach można związać z skutkami występowania wiosennej pory. W zimie stosuje się sole sodowe do zapobiegania lodowaceniu dróg, a pojawiające się na wiosnę roztopy oraz zwiększone opady i spływy stają się przyczyną dostawania się soli sodu do wód. Wyszczególnione miejsca charakteryzują się występowaniem w pobliżu dróg, co może być bezpośrednią przyczyną zwiększenia stężenia sodu dla tych punktów. Dodatkowo w

poblizu wyszczególnionych miejsc znajdują się gospodarstwa domowe, w których stosuje się sól w postaci soli, która może przyczyniać się do zwiększonej zawartości tego pierwiastka w rzekach.

Dla Prądnika do momentu ujścia zauważono bardzo wyrównane stężenie wapnia w całym biegu, natomiast po dopływie Sąspówki zaobserwowano obniżenie stężenia Ca w wodach Prądnika. Zawartość magnezu dla Sąspówki jest nieznacznie większa na początku biegu i osiąga wartości zbliżone do zawartości magnezu dla Prądnika poniżej ujścia, potem jej wartość jest wyrównana wraz z biegiem. Rozkład stężeń wapnia oraz potasu dla obu rzek nie ma tendencji malejącej ani wzrostowej. Stężenie sodu maleje z biegiem Prądnika na całej badanej długości, z wyjątkiem pierwszego punktu poboru na Prądniku, natomiast dla Sąspówki nie obserwuje się takiej zależności.

### 3.4. Analiza metali ciężkich

Na podstawie tabeli (Tab. 6) badane próbki wód zakwalifikowano do I klasy czystości pod względem stężenia metali ciężkich w nich zawartych. Tabela (Tab. 13) przedstawia wyniki badań próbek pobranych wiosenną porą.

**Tab. 13.** Stężenie metali ciężkich dla punktów poboru próbek wiosennych.

Lp.	Nazwa ciek / nazwa miejsce	Cr [µg/l]	Cr SD	Cu [µg/l]	Cu SD
1	Sąspówka / Sąspów	0,72	0,06	<LOQ	-
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem	0,73	0,01	<LOQ	-
3	Staw przy Zamku / Pieskowa Skała	0,22	0,01	0,31	0,02
4	Prądnik / ul. Młyny Wola Kalinowska	1,09	0,1	0,20	0,01
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie	0,30	0,02	1,92	0,03
6	Źródło Miłości	0,49	0,03	0,47	0,04
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości	0,3	0,03	<LOQ	-
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych	0,33	0,05	<LOQ	-
9	Prądnik / poniżej ujścia Sąspówki	0,32	0,01	1,95	0,05
10	Prądnik / powyżej ujścia Sąspówki	0,2	0,01	<LOQ	-
11	Sąspówka / przy akwedukcie	0,42	0,02	0,54	0,06
12	Sąspówka / przy kamiennym mostku	0,3	0,02	<LOQ	-
13	Sąspówka / w lesie	0,37	0,02	<LOQ	-
14	Źródło Harcerza	0,19	0,01	<LOQ	-
15	Prądnik / przy hotelu	0,34	0,02	<LOQ	-

Zakresy występowania oznaczanych pierwiastków (Tab. 13) mieszczą się w granicach ogólnego występowania tych pierwiastków w rzekach Polski. Ponadto ich wartość jest daleka od granicznej wartości normy dla klasy I. Z tego względu można wnioskować, że w OPN nie ma zjawiska zanieczyszczenia środowiska wodnego metalami ciężkimi. Pojawienie się oznaczalnych stężeń metali ciężkich może być związane z specyfiką wiosny oraz okresem, w którym próbki zostały pobrane tj. spływami powierzchniowymi z pyłami pochodzącymi z sezonu grzewczego, czy zanieczyszczeniami związanymi z zwiększeniem natężenia ruchu turystycznego w maju, związanego z nadmierną emisją spalin.

Najwyższe stężenie chromu dla rozważanych miejsc obserwuje się dla punktu poboru nr 4 (charakterystyka – Tab.1). Dodatkowo zwiększoną zawartość w wodach w porównaniu z pozostałymi zarejestrowano dla punktów nr 1 (charakterystyka – Tab. 1) oraz nr 2 (charakterystyka

– Tab. 1). Może być to związane z zwiększonym natężeniem ruchu samochodowego dla tych punktów, gdyż w pobliżu każdego z miejsc występuje droga o otwartym ruchu.

Dla punktu pomiarowego nr 9 (charakterystyka – Tab. 1) poniżej ujścia Sąspówki oraz punktu nr 5 (charakterystyka – Tab. 1) przy Kaplicy na Wodzie zaobserwowano najwyższe stężenia miedzi. Występowanie miedzi może być związane z procesami korozyjnymi przewodów, elementów miedzianych wykorzystywanych w samochodach, których natężenie w maju jest wysokie ze względu na duże natężenie ruchu turystycznego. Dodatkowo obecność miedzi może być związane z wiatrami zachodnimi niosącymi pyły z Górnośląskiego Ośrodka Przemysłowego zajmującego się przeróbką miedzi.

Dla zawartości metali ciężki nie obserwuje się uporządkowanego rozkładu wartości wraz z biegiem każdej z rzek. Ponadto dopływ Sąspówki nie ma oddziaływania na Prądnik wpływającego na zmianę zawartości badanych metali.

#### 4. Chemometryczna analiza danych

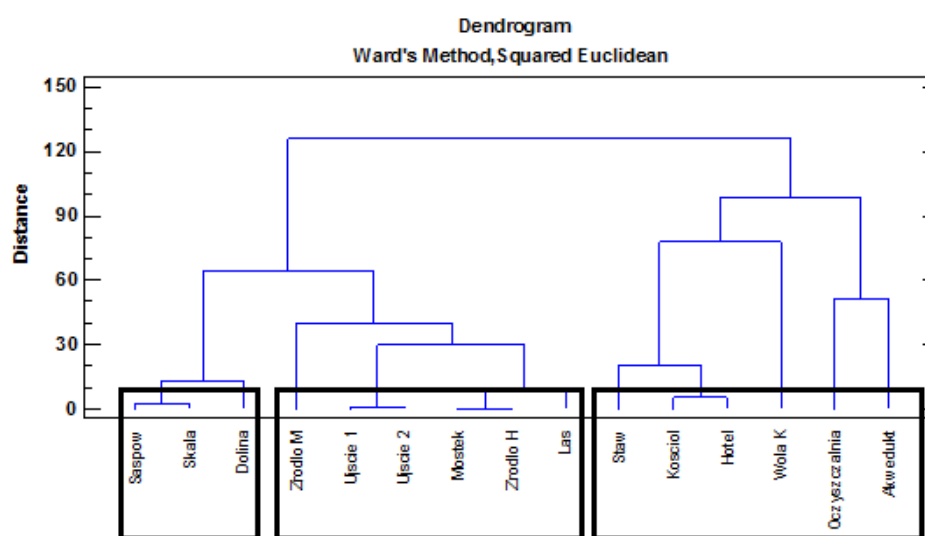
Analiza chemometryczna wykorzystywana jest zazwyczaj w przypadku analiz opierających się na wielowymiarowych danych. Za pomocą metod statystycznych i matematycznych umożliwia uzyskanie cennej informacji z analizowanych danych. Chemometria daje informacje o występowaniu możliwych korelacji między wynikami oraz grupuje dane, tworząc skupienia mające podobne cechy, na które wpływ ma wiele składników. Dodatkowo metody chemometryczne pozwalają na wyznaczenie ogólnych prawidłowości, na podstawie których można charakteryzować rozpatrywane zagadnienie [17, 18].

W dalszym toku analizy wykorzystano chemometryczne metody w celu sprawdzenia występującej zmienności miejsc, analitów czy też możliwego oddziaływania człowieka na wody w OPN. Analizę podzielono na 3 części. W pierwszej kolejności analizowano wyniki uzyskane jesienią, następnie wyniki wiosenne. Na końcu przeanalizowano łącznie wyniki jesienne i wiosenne w celu określenia wpływu pory roku na skład wód OPN. Dodatkowo dla ułatwienia analizy i czytelności rysunków wprowadzono skrócone nazwy punktów pomiarowych, które zamieszczono w tabeli (Tab. 14). Na potrzeby programu w opisie skróconym nie stosowano polskich znaków, natomiast w tekście niniejszej pracy stosowano skrócone nazwy z polskimi znakami.

W pierwszej kolejności sporządzono dendrogram dla wyników jesiennych. Z analizy rysunku (Rys. 8) wynika, że dla danych jesiennych wyróżnić można trzy główne skupiska punktów w których pobierano próbki. Do pierwszego skupiska zaliczono trzy miejsca (Sąspów, Skala, Dolina), do drugiego sześć (Źródło M, Ujście 1, Ujście 2, Mostek, Źródło H, Las) do trzeciego pozostałe 6 (Staw, Kościół, Hotel, Wola K, Oczyszczalnia, Akwedukt). Jednakowoż mimo wyszczególnienia trzech klas trudno jest wyznaczyć bezwzględne kryterium podziału tych punktów, zróżnicować Prądnik oraz Sąspówkę w celu określania większego skupiska zanieczyszczeń.

Tab. 14. Skrócone nazwy miejsc poboru próbek.

Lp.	Nazwa ciek / nazwa miejsca	Nazwa skrócona
1	Sąspówka / Sąspów	Saspów
2	Prądnik / Piaskowa Skała pod Zamkiem	Skala
3	Staw przy Zamku / Pieskowa Skała	Staw
4	Prądnik / ul. Młyny Wola Kalinowska	Wola K
5	Prądnik / przy Kaplicy na Wodzie	Kosciol
6	Źródło Miłości	Zrodlo M
7	Prądnik / w dolinie przy Źródle Miłości	Dolina
8	Prądnik / poniżej stawów rybnych	Oczyszczalnia
9	Prądnik / poniżej ujścia Sąspówki	Ujscie 1
10	Prądnik / powyżej ujścia Sąspówki	Ujscie 2
11	Sąspówka / przy akwedukcie	Akwedukt
12	Sąspówka / przy kamiennym mostku	Mostek
13	Sąspówka / w lesie	Las
14	Źródło Harcerza	Zrodlo H
15	Prądnik / przy hotelu	Hotel



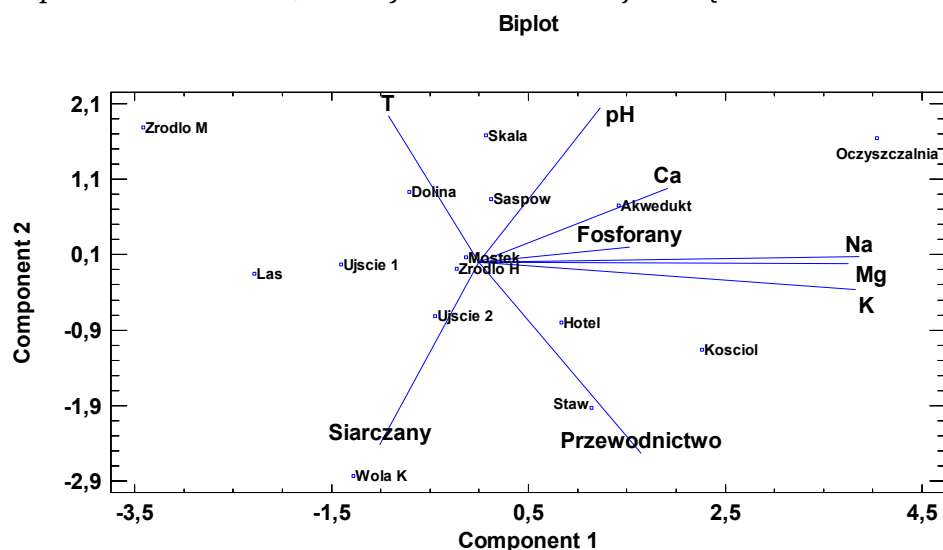
Rys. 8. Dendrogram dla wyników jesiennych.

Dla pierwszego skupiska nie przypisano definitywnego kryterium podziału. Są to miejsca na które wpływ ma działalność człowieka, gdyż znajdują się w pobliżu wsi (Sąspów, Dolina, Skała), głównej drogi i miejsc często odwiedzanego przez turystów (Skała).

Druga grupa jest trudna do identyfikacji, gdyż część miejsc znajduje się w miejscach najmniej narażonych na działanie człowieka np. w lesie lub jego pobliżu (Źródło H, Las, Mostek), pozostałe natomiast leżą w zasięgu oddziaływań człowieka. Źródło M jest przykładem miejsca, które w literaturze uważane jest za narażone na działanie turystów, ze względu na duże natężenie ruchu turystycznego w jego pobliżu, natomiast ich wpływ może nie mieć bezpośredniego oddziaływania na wody podziemne, dlatego też z tego powodu mogło zostać zakwalifikowane do grupy przejawiającej cechy miejsc mało narażonych na działanie człowieka. Natomiast Ujście 1 oraz Ujście 2 to przykłady

miejsc znajdujących się w pobliżu dróg oraz domostw. Można jedynie przypuszczać, że oddziaływanie człowieka jest na tyle słabe dla tych dwóch punktów iż tego względu przyporządkowano je do miejsc bardziej naturalnych.

Trzecia grupa skupiła w sobie miejsca, na które może mieć wpływ działalność człowieka, ponieważ albo znajdują się one w pobliżu głównych dróg (Staw, Kościół, Wola K, Oczyszczalnia) lub w miejscach narażonych na oddziaływania człowieka poprzez domy, gospodarstwa, hodowle ryb, czy turystów (Staw, Kościół, Hotel, Wola K, Oczyszczalnia, Akwedukt). Trudno też jest określić na które skupisko (pierwsze lub trzecie) oddziaływanie człowieka jest większe.



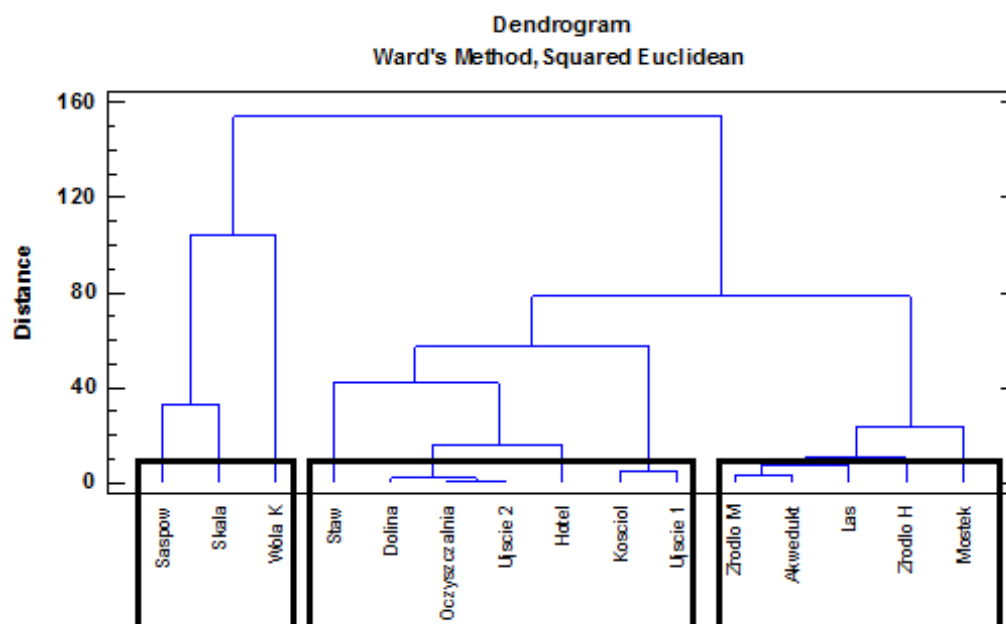
Rys. 9. Biplot dla wyników jesiennych.

Na podstawie wykresu biplot (Rys. 9) stwierdzono silną korelację pomiędzy sodem, magnezem, potasem, co może być wynikiem występowania tych składników w pokładach lessowych występujących na wierzchołku. Korelacja między stężeniem fosforanów a stężeniem potasu i sodu jest wynikiem współwystępowania ich w nawozach fosforowych. Ponadto zaobserwowano zwiększenie stężenia siarczanów dla Woli K, co pokrywa się z uzyskanymi wynikami. Źródło M oraz Mostek cechuje się dużym podobieństwem ze względu na małe odległości między nimi. Pomędzy innymi punktami nie obserwuje się takich małych odległości. Najmniejszą wartości badanych zmiennych zaobserwowano dla Źródło M oraz Las, co może świadczyć o znikomym występowaniu zanieczyszczeń w tych terenach.

Rysunek (Rys. 10) przedstawia dendrogram dla wyników wiosennych. Podobnie jak dla jesiennych pomiarów wyszczególniono trzy skupiska, dla których wyznaczono następujące kryteria podziału:

- I. miejsca związane z działalnością gospodarczą - (Sąspów, Skała, Wola K)
- II. miejsca w pobliżu dróg, (Staw, Oczyszczalnia, Ujście 1, Ujście 2, Hotel, Kościół, Dolina)
- III. miejsca naturalne, (Źródło M, Las, Mostek, Akwedukt, który znajduje się blisko ośrodków turystycznych – odbiega od kryterium podziału)

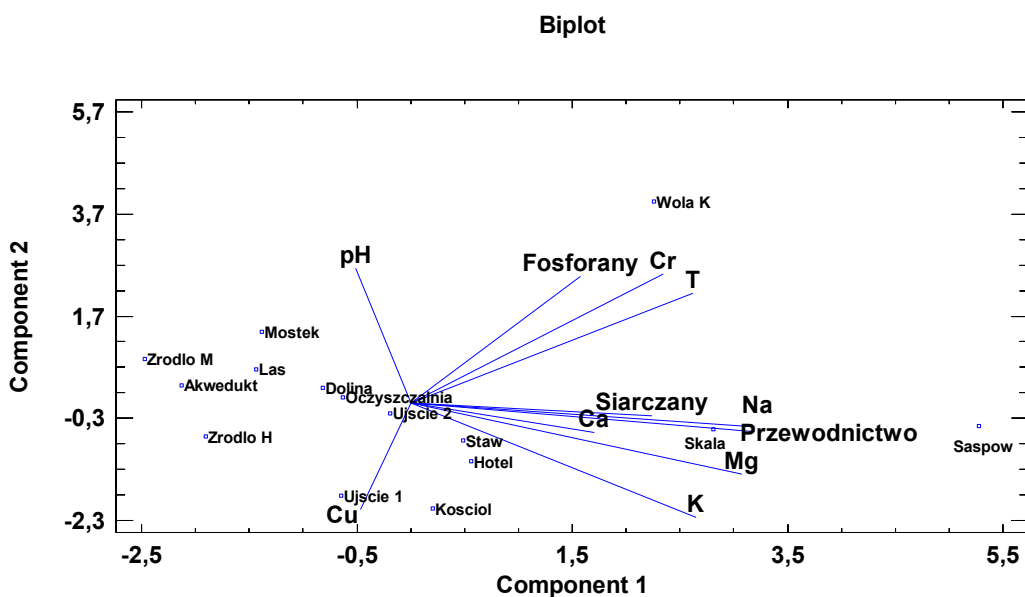




Rys. 10. Dendrogram dla pomiarów wiosennych.

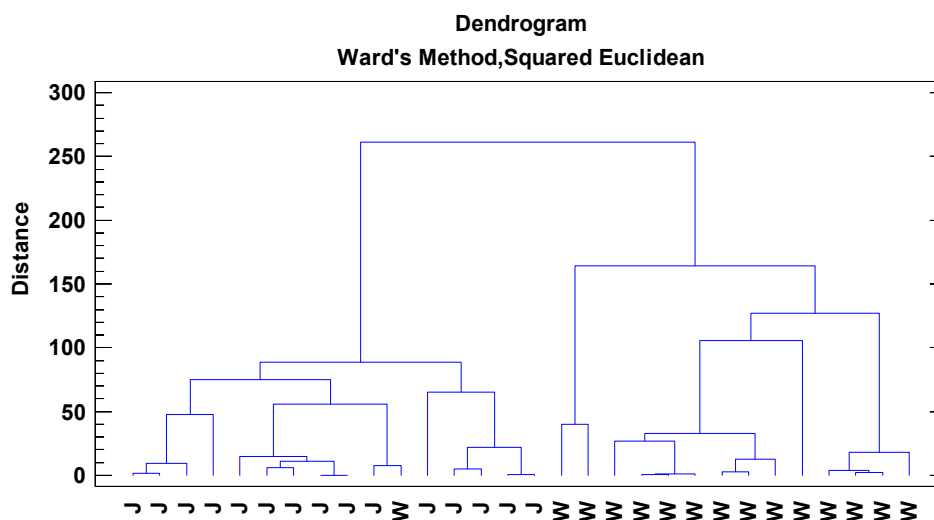
Dodatkowo zauważono, że punkty poboru na Sąspówce z wyjątkiem punktu Sąspów (punkt nr 1, charakterystyka – Tab. 1), który znajduje się w pierwszym skupisku, należą do grupy punktów naturalnych, co może być podstawą do stwierdzenia, że wody Sąspówki na terenie OPN są mniej zanieczyszczone od wód Prądnika wiosenną porą; na terenie Parku Sąspówka zasilana jest przez źródła „Ruskie”, „Spod Graba”, „Filipowskie” czy „Harcerza, które wiosenną porą zwiększają swój przepływ, mogą znacznie wpływać na skład rzeki. Prądnik natomiast na terenie OPN przepływa przez Sułoszowa, Wolę Kalinowską i Ojców co może przyczynić się do zwiększenia stopnia zanieczyszczeń wynikających z wzmożonych spływów niosących ze sobą zanieczyszczenia pochodzące z wsi oraz ruchu samochodowego.

Rysunek (Rys. 11) przedstawia biplot dla pomiarów wiosennych. Z analizy wykresu wynika znaczne zwiększenie wartości: chromu, potasu, sodu, magnezu, przewodnictwa, temperatury oraz siarczanów i fosforanów występujące dla skupiska I oraz II. Znacznie mniejsze wartości stężenia miedzi, wapnia oraz pH występują dla grupy II. Te zjawiska mogą potwierdzać fakt silnego oddziaływania człowieka na te obszary. Dla obszaru III obserwuje się zmniejszenie wartości badanych parametrów, co świadczy o niezanieczyszczonym środowisku wód znajdujących się w tych miejscach dla pomiarów wiosennych. Dodatkowo obserwuje się silną korelację pomiędzy przewodnictwem a stężeniem sodu, magnezu, potasu, wapnia oraz fosforanów, co jest słuszne, gdyż przewodnictwo zależy od stężenia jonów zawartych w wodzie. Korelacja między temperaturą a fosforanami i chromem wynika z wzrostu temperatury przy zwiększonym stężeniu składników stanowiących zanieczyszczenie wód, tj. fosforanów i chromu.



Rys. 11. Biplot dla pomiarów wiosennych.

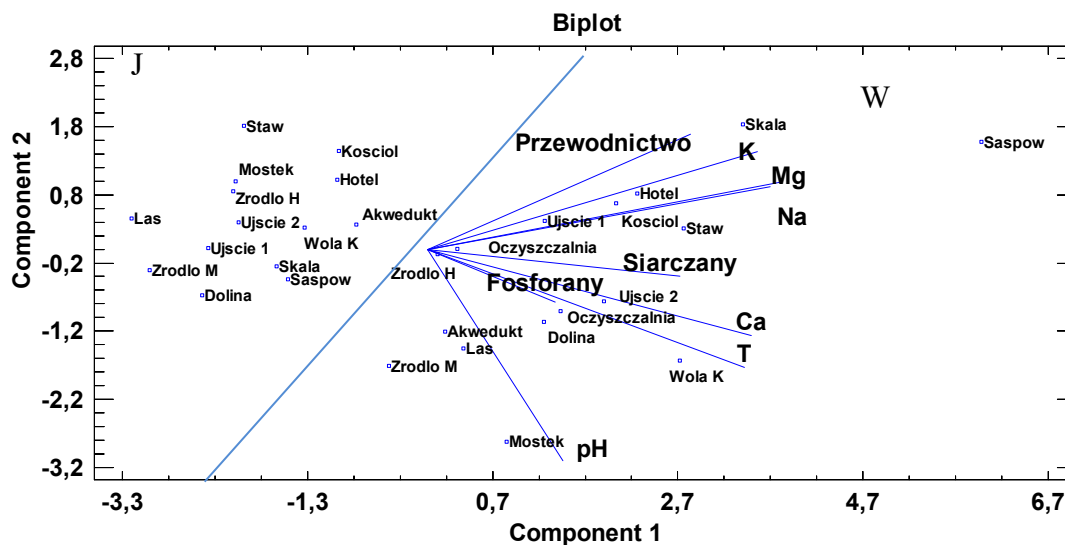
Ostatni etap eksploracji danych stanowiła analiza chemometryczna całej puli wyników. W pierwszej kolejności wykonano dendrogram mający na celu sprawdzenie występowania różnic między uzyskanymi danymi. W tym celu wynikom przyporządkowano symbole oznaczające porę roku pobrania próbek: J – dla próbek jesiennych, W – dla próbek wiosennych.



Rys. 12. Dendrogram dla całej puli danych.

Z analizy rysunku (Rys. 12) wynika, że utworzone zostały dwa skupiska J oraz W, tylko z jednym odbiegającym punktem – może to wynikać z odmiennej charakterystyki tego punktu względem pozostałych punktów z skupiska. Dotychczasowa analiza danych również potwierdzała występowanie różnic pomiędzy danymi dla różnych pór roku.

Dodatkowo z analizy rysunku (Rys. 13) wynika, że wiosną porą obserwuje się zwiększenie wartości badanych zmiennych, co potwierdza występowanie sezonowych zmian jakości wód. Ponadto zaobserwowano wykrytą wcześniej korelację między sodem, potasem a magnezem, która może być skutkiem współlistnienia tych składników w skałach oraz zależnego od nich przewodnictwa co też już zauważono. Występująca korelacja pomiędzy temperaturą a siarczanami i fosforanami objawia się w przyrodzie poprzez zwiększenie się temperatury wraz ze wzrostem zanieczyszczeń (w tym przypadku siarczanów i fosforanów)



Rys. 7. Biplot dla całej puli danych.

## 6. Wnioski

W całym procesie analitycznym istotnym etapem jest pobór próbek. Stanowi on źródło wielu błędów rzutujących na wynik całej analizy. Bardzo ważnym elementem jest reprezentatywność próbki, która ma na celu oddanie cech całej populacji. Dlatego z dużą dokładnością wybrano punkty poboru próbek na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego, zwracając szczególną uwagę na antropogeniczne czynniki mające wpływ na możliwe zanieczyszczenie badanego terenu. Dlatego próbki głównie pobierano w miejscach, gdzie zauważono zwiększony wpływ człowieka np. punkty przy drogach, często odwiedzane przez turystów czy miejsca zlokalizowane w pobliżu domostw. Większość próbek pobrano z Prądnika, w celu określenia wpływu czynników mogących powodować zanieczyszczenie. Część próbek pobrano z Saspówki aby również określić jej stan czystości oraz wpływ na Prądnik poprzez ujście. Ponadto kilka punktów stanowiły inne formy wód powierzchniowych takiej jak źródła oraz staw aby dla tych utworów również sprawdzić stopień oddziaływań człowieka.

Analiza uzyskanych danych wykazała, że ogólnie rozkład badanych parametrów jest zadowalający i świadczy o niewielkiej szkodliwej ingerencji człowieka. Dla większości miejsc poboru zmierzone parametry fizyczne i chemiczne mieszczą się w dopuszczalnych normach dla klasy I. Jednakowoż występują punkty dla których notuje się zwiększone wartości wskaźników jakości wód, znacząco obniżające jakość wód. Stanowi to podstawę do określenia pewnych ognisk stanowiących źródło zanieczyszczeń. Miejscami szczególnie narażonymi na działalność człowieka są: wieś Saspówka (punkt poboru nr 1) mająca wpływ na wody Saspówki oraz punkt przy ul. Młyny w Woli Kalinowskiej (punkt poboru nr 4), wpływające na jakość Prądnika Są to punkty o podobnej charakterystyce, gdyż oba znajdują się we wsi, w pobliżu gospodarstw domowych. Ponadto analiza danych pomiarowych nie wykazała znaczącego wpływu turystyki na zanieczyszczenie wód OPN wpływającej istotnie na obniżenie jakości wód.

Pomiar parametrów dla tych samych punktów poboru w dwóch różnych porach roku dał informacje o sezonowych zmianach jakości wód. Interpretacja wyników potwierdziła, że wiosenną porą wartości poszczególnych parametrów są większe, niż dla wyników jesiennych. Wiosną zaobserwowano (tylko dla nielicznych punktów) znaczny wzrost przewodnictwa klasyfikujący wody do II klasy czystości oraz istotny wzrost fosforanów obniżający poważnie jakość wód. Ponadto punkty, dla których wystąpiły maksymalne wartości oznaczone jesienią nie pokrywają się z

punktami dla których określono najwyższą wartości zmiennych wyznaczonych wiosną. Co świadczy o zmienności czynników oddziałujących na środowisko względem pór roku.

Analiza chemometryczna służyła pogrupowaniu danych w skupiska, dla których określono cechy wspólne stanowiące kryterium podziału. Dla wyników jesiennych zaobserwowano podział, dla którego w jednoznaczny sposób trudno było wyznaczyć kryterium podziału. Jednakowoż analiza wykazała, że istnieją miejsca cechujące się znacznym podobieństwem, szczególnie narażone na działalność czynników antropogenicznych. W drugim skupisku znalazły się punkty pobrane jesienią najmniej narażone na działalność człowieka, cechujące się większymi różnicami względem siebie. Badanie wyników wiosennych dało podział na skupiska o klarowniejszym kryterium podziału w porównaniu do wyników jesiennych. Zaobserwowano dwie grupy miejsc narażonych na oddziaływanie czynników ludzkich. Dla pierwszej wyszczególniono punkty, na które oddziałuje wieś poprzez gospodarstwa, domy, uprawę pól i hodowlę bydła. Na drugą grupę szczególnie wpływa ruch samochodowy często związany z zwiększającym się natężeniem ruchu turystycznego. Natomiast analiza nie dała informacji, na którą z grup działanie czynników antropogenicznych jest silniejsze. W trzeciej grupie znalazły się punkty o niższej wartości badanych parametrów fizycznych i chemicznych, cechujące się małą działalnością człowieka w pobliżu. Ponadto wiosenna analiza wykazała, że wody Sąspówki (pomijając punkt poboru we wsi) cechują się znaczną czystością w porównaniu do wód Prądnika. Chemometryczna analiza danych potwierdziła sezonową zmianę parametrów oraz zwiększenie wartości wszystkich badanych parametrów zmierzonych dla próbek wiosennych. Może to stać się przydatną informacją w dalszych badaniach nad czystością wód Ojcowskiego Parku Narodowego oraz oceną wpływu czynników antropogenicznych na jego środowisko.

## Literatura

- [1] Monografia Ojcowskiego Parku Narodowego: przyroda, pod redakcją J. Partyki, A. Klasy, Wydawnictwo: Ojcowski Park Narodowy. Muzeum im. Prof. Władysława Szafera, Ojców 2008
- [2] M. Baścik, J. Partyka, Wody na Wyżynach Olkuskiej i Miechowskiej, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków – Ojców 2011
- [3] J. Partyka, Ojcowski Park Narodowy (przewodnik), Wydawnictwo: Sport i turystyka, Warszawa 1988,
- [4] J. Partyka, Użytkowanie turystyczne Parków Narodowych. Ruch turystyczny – zagospodarowanie – konflikty – zagrożenia, Wydawnictwo Ojcowski Park Narodowy, Ojców 2001
- [5] S.W. Alexandrowicz, Z. Wilk, Budowa geologiczna i źródła Doliny Prądnika w Ojcowskim Parku Narodowym, Ochrona Przyrody, 28 (1962) s. 187 – 210
- [6] W. Chełmicki, Degradacja i ochrona wód. Cz. 1, Jakość, Wydawnictwo: Instytut Geografii UJ, Kraków 1997
- [7] J.R. Dojlido, Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo: Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995
- [8] Minister Środowiska: M.H. Grabowski, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dziennik Ustaw 2014.1482
- [9] Chemia środowiska, część 1, praca zbiorowa pod redakcją E. Szczepaniec – Cięciak, P. Kościelniaka, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1999
- [10] A. Kabata – Pendias, H. Pendias, Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1979
- [11] A. Kabata – Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993
- [12] M. Jakubowski, K. Kantek, E. Stanisławska – Glubiak, J. Korzeniowska, Wpływ nawozów fosforytowo – siarkowych na przenikanie jonów fosforanowych i siarczanowych do wód, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, Nr 3/III/2013, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, s. 75 – 88
- [13] W. Sobczyk, Rolnictwo i środowisko, Wydawnictwa AGH, Kraków 2013
- [14] [http://www.psp2bochnia.pl/4a/parki/img\\_parki/mapy/ojcow\\_big.gif](http://www.psp2bochnia.pl/4a/parki/img_parki/mapy/ojcow_big.gif) stan z dnia 13.09.2017
- [15] S. Czaban, Klasyfikacja jakości wód powierzchniowych w Polsce, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, 9 (2008) s. 259 – 269
- [16] P. Gierszewski, K. Miler, M. Kaszubski, Charakterystyka stratyfikacji termicznej i chemicznej wód jeziora ostrowite (pnbt) w roku 2015, Formerly Journal of Health Sciences, 12 (2015) s.217 – 229

- [17] J. Mazerski, Chemometria praktyczna, Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa 2009
- [18] J. Einax, Chemometrics in Environmental Chemistry. Chemistry - Applications, Wydawnictwo: Springer, Berlin - Heidelberg 1995