

Prądnik. Prace Muz. Szafera	23	111–119	2013
-----------------------------	----	---------	------

PAWEŁ MIŚKOWIEC<sup>1</sup>, ANNA ŁAPTAŚ<sup>2</sup>, AGNIESZKA SEROKA

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Środowiska  
ul. Gronostajowa 3, 30–387 Kraków

<sup>1</sup>miskowie@chemia.uj.edu.pl; <sup>2</sup>laptas@chemia.uj.edu.pl

## WYBRANE PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE WÓD ZE ŹRÓDEŁ DOLINY PRĄDNIKA

### Selected physicochemical parameters of water from the springs of the Prądnik valley

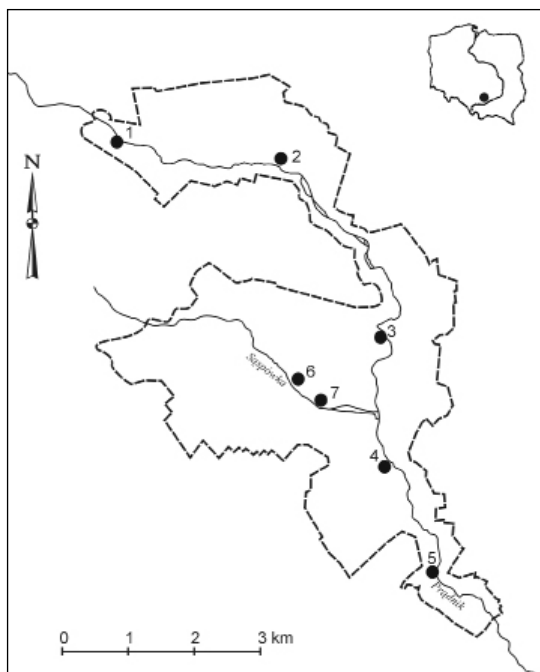
**Abstract.** The springs in the Ojców National Park are one of the most important elements of the landscape. Despite their protection, they are exposed to pollution, mainly due to the increased tourism and traffic in the Prądnik valley. Eleven physicochemical parameters for seven main springs have been studied. The results were compared with the Polish regulations and with the previous studies to check the rate of change of the spring water condition. The nutrient pollution turned out to be the most variable, both in time and space.

**Key words:** Springs, Prądnik valley, nutrient pollution

## WSTĘP

Źródła na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego są ważnym elementem ekosystemu kształtującym zarówno krajobraz jak i stosunki wodne doliny Prądnika. Przez szereg lat były pośrednio bądź bezpośrednio wykorzystywane w gospodarce człowieka. Obecnie stanowią atrakcję turystyczną, a nierzadko także miejsce zaopatrzenia w wodę pitną przez licznie odwiedzających Park turystów. Liczbę źródeł w zlewni Prądnika szacuje się od ok. 25 (Dynowska 1983) do nawet 52 (Pawlik 1998; Sołtys-Lelek i in. 2010). Mają one wydajność od ok. 0,5 l/s do nawet 10 l/s. (Dynowska 1983). Warstwą wodonośną są przede wszystkim wapienie płytowe i skaliste górnej jury (Chełmicki 2001).

Głównymi zagrożeniami dla jakości wód źródeł omawianego terenu są: antropopresja turystyczna, zanieczyszczenia komunikacyjne oraz w ograniczonym zakresie gospodarka komunalna (Sołtys-Lelek i in. 2010). Omawiane źródła leżą w pobliżu kilku uczęszczanych szlaków turystycznych, a niektóre z nich („Miłości”, „Św. Jana”) są popularnymi miejscami odpoczynku odwiedzających Park. Część z badanych źródeł leży w bezpośrednim sąsiedztwie uczęszczanych dróg i parkingów, jak np. źródło „Młynnik” przy drodze wojewódzkiej 773, czy źródło przy parkingu na przeciwko Maczugi Herkulesa oraz źródło „Św. Jana” w pobliżu Kaplicy na Wodzie (ryc. 1).



Ryc. 1. Położenie badanych źródeł na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego. Numer i nazwa źródła – Tab. 1

Fig 1. Location of the investigated springs in the Ojców National Park. Number and name of spring – Tab. 1

Tabela 1. Lokalizacja geograficzna badanych źródeł

Table 1. Geographical location of the investigated springs

Nr źródła Number of spring	Nazwa źródła Name of spring	Współrzędne geograficzne Geographical coordinates	
1	Źródło przy Maczudze Herkulesa	50°14'32,7"N	19°46'58,4"E
2	Źródło „Młynnik”	50°14'21,4"N	19°48'10,9"E
3	Źródło „Św. Jana”	50°12'51,6"N	19°49'49,1"E
4	Źródło „Miłości”	50°11'44,8"N	19°49'48,1"E
5	Źródło „W Prądniku Korzkiewskim”	50°10'50,1"N	19°50'13,5"E
6	Źródło „Filipowskiego”	50°12'36,4"N	19°48'34,7"E
7	Źródło „Harcerza”	50°12'18,9"N	19°48'51,7"E

## METODA BADAŃ

Próbki wody przeznaczonej do badań zostały pobrane w oparciu o normy PN-C-04632-03:1988P i PN-C-04632-04:1988P w maju 2013 r. Termin poboru został dobrany tak, aby zminimalizować wpływ wcześniejszych opadów atmosferycznych. Badaniu poddano wodę z siedmiu ważniejszych źródeł (ryc. 1; tab. 1). Wszystkie omawiane źródła znajdują się w zlewni Prądnika (1–5) oraz Sąsówki (6–7) na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego.

Źródła w Ojcowskim Parku Narodowym nie są objęte standardowym monitoringiem wód prowadzonym przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie. Trzy z omawianych źródeł badane są okresowo przez Państwowy Powiatowy Inspektorat Sanitarny w Krakowie pod kątem przydatności wód do picia (Paluch 2009). Są one też monitorowane od lat 70. XX w. w odstępach kilkunastoletnich, między innymi pod kątem niektórych zanieczyszczeń (Dynowska 1979; Chełmicki 2001; Baścik i in. 2011). Badania te pokazują dobry pod względem fizykochemicznym stan wód. Wskazują jednakże na dynamiczne zmiany jakie zachodzą w omawianych źródłach oraz ich otoczeniu, takie jak spadek wydajności, obniżenie zwierciadła wód podziemnych, obudowa wypływów, czy potencjalne zagrożenie ściekami bytowymi.

W przypadku dwóch źródeł: „Św. Jana” oraz „Miłości” próbki pobrane były z ujętych wtórnych źródeł, znajdujących się poniżej pierwotnych wypływów.

Wykonano następujące oznaczenia pozwalające określić wybrane wskaźniki jakości wód podziemnych zgodnie z obowiązującymi regulacjami prawnymi:

– oznaczenie twardości wody metodą miareczkowania z EDTA w oparciu o PN-ISO 6059:1999,

– oznaczenie zawartości wapnia i magnezu metodą miareczkowania z EDTA w oparciu o PN-ISO 6058:1999 i PN-C-04554-4:1999,

– oznaczenie stężenia chlorków metodą Mohra w oparciu o PN-ISO 9297:1994P,

– pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej w oparciu o PN-EN 27888,

– pomiar pH zgodnie z normą PN-90/C-04540/01,

– oznaczenie chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą nadmanganianową zgodnie z normą PN-EN ISO 8467,

– oznaczenie stężenia azotanów(V) zgodnie z normą PN-82/C-04576/08,

– oznaczenie stężenia azotanów(III) zgodnie z normą PN-EN-26777,

– oznaczenie stężenia fosforanów(V) w oparciu o PN-EN 1189: 2000,

– oznaczenie stężenia jonów amonowych w oparciu o PN-ISO 7150-1.

Uzyskane wyniki porównano z wcześniejszymi badaniami, z obowiązującymi normatywnymi dotyczącymi jakości wód podziemnych (Nowicki 2008) oraz wymaganiami dla wód wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Żelichowski 2002). W niektórych przypadkach odniesiono się do rozporządzenia dotyczącego wód powierzchniowych (Kraszewski 2011), co jest uzasadnione biorąc pod uwagę specyfikę obiektów badań będących na pograniczu wód podziemnych i powierzchniowych.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Mierzone parametry można podzielić na cztery kategorie:

– związane z zasoleniem (twardość ogólna, zawartość  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , zawartość chlorków oraz przewodność elektrolityczna właściwa),

– związane z zakwaszeniem (pH),

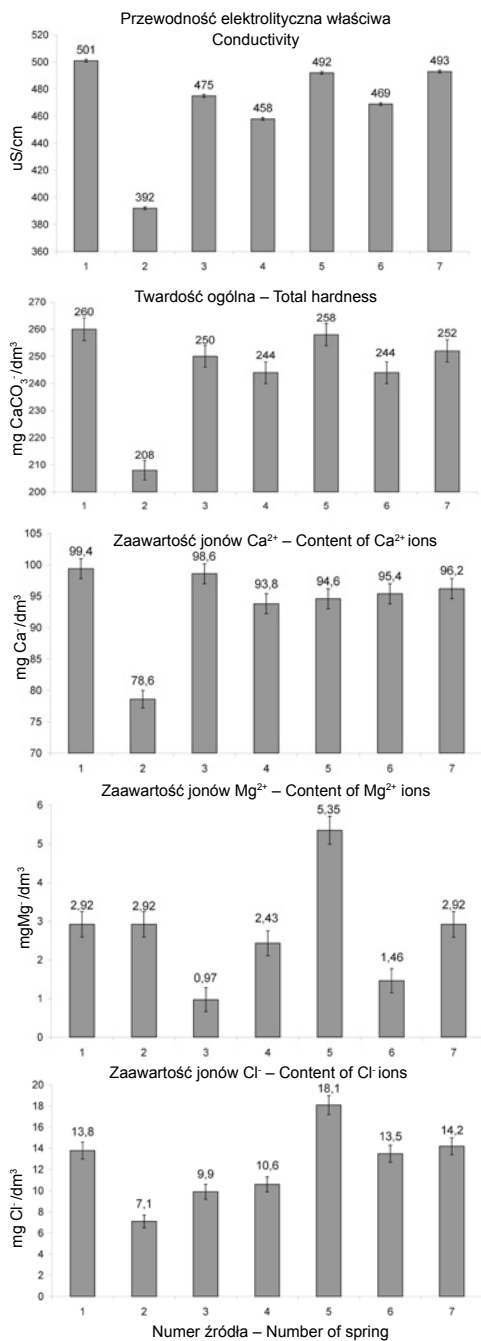
– związane z warunkami tlenowymi (CHZT),

– związane z zanieczyszczeniami biogennymi (zawartość azotanów(V), azotanów(III), fosforanów(V) i jonów amonowych).

Wyniki uzyskane dla wszystkich czterech grup przedstawione są na ryc. 2–5. Numeracja źródeł odpowiada numeracji w tabeli 1 i jest zgodna z biegiem rzek, przy których znajdują się źródła, odpowiednio Prądnika (nr 1–5) i Sąpówki (nr 6 i 7).

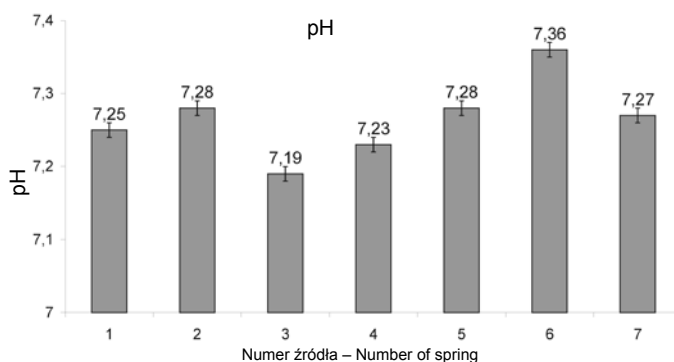
### Zasolenie

Wartości wskaźników zasolenia przedstawiono na ryc. 2. Nie odbiegają one od norm przyjętych dla wód podziemnych, wzięwszy pod uwagę budowę geologiczną terenu i związane z tym naturalnie podwyższoną zawartość jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Również pod kątem przydatności do spożycia mierzone i normowane regulacjami ministerialnymi wskaźniki (przewodność oraz zawartość jonów chlorkowych) plasują omawiane wody w kategorii A1 (Żelichowski 2002). Wartość twardości ogólnej, zawartości jonów  $\text{Mg}^{2+}$ , jonów  $\text{Cl}^-$  oraz przewodności elektrolitycznej nie odbiegają od średnich mierzonych w latach 1973–2000 oraz 1999–2001, aczkolwiek można zauważyć niewielki wzrost stężenia jonów chlorkowych w porównaniu z danymi sprzed kilkunastu lat (Chełmicki 2001).



Ryc. 2. Parametry zasolenia badanych źródeł doliny Prądnika

Fig. 2. The salinity parameters of water from the investigated springs



Ryc. 3. pH badanych źródeł doliny Prądnika

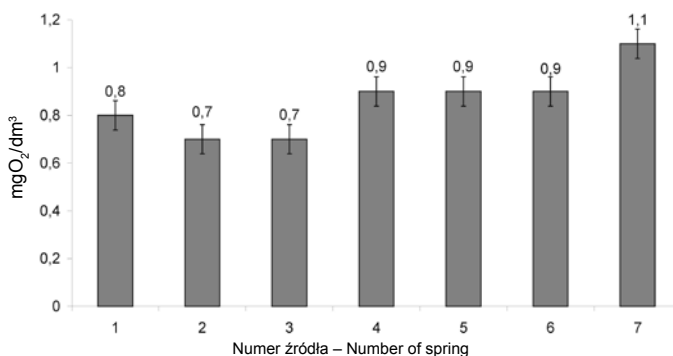
Fig. 3. pH of water from the investigated springs

### Kwasowość

Wartości pH, zgodnie z przewidywaniami we wszystkich źródłach uzyskały wartość powyżej 7,0. Wszystkie źródła pod kątem kwasowości mieszczą się w najwyższej klasie czystości (rys. 3).

### Warunki tlenowe

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen jest parametrem pośrednio informującym o zawartości materii organicznej w badanych wodach. W przypadku wód podziemnych wskaźnik ten nie jest normatywem, jednakże porównując uzyskane wartości ze wskaźnikami dla wód powierzchniowych można stwierdzić iż zawartość materii organicznej we wszystkich źródłach jest znikomo mała, Wartości CHZT są kilkukrotnie niższe niż przewidują odpowiednie rozporządzenia (ryc. 4.).

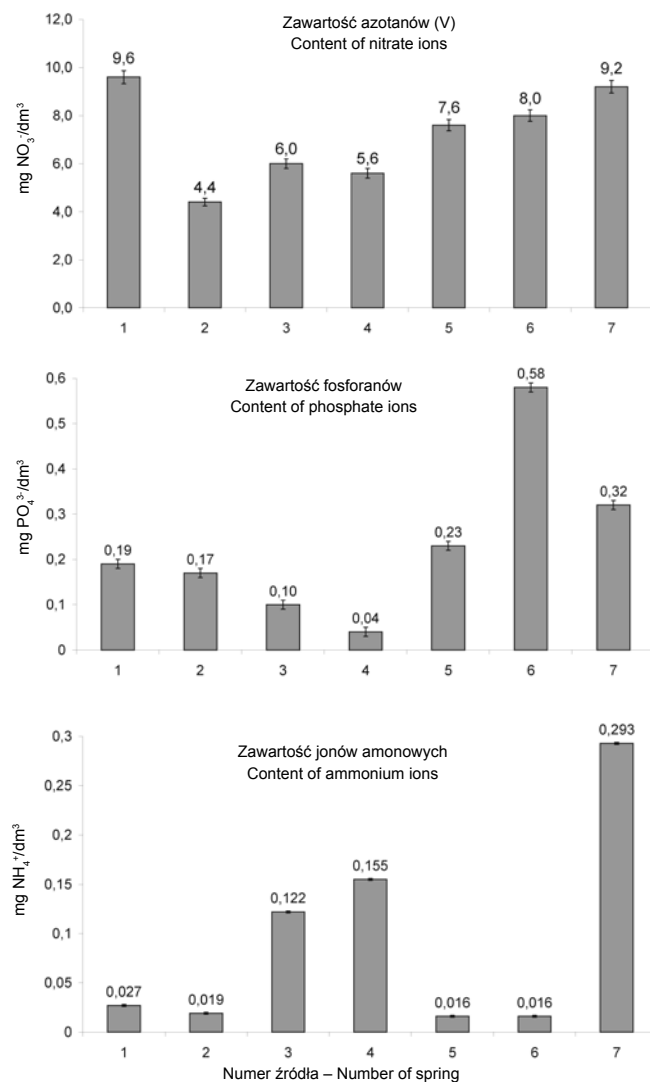


Ryc. 4. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen wód badanych źródeł

Fig. 4. Chemical oxygen demand of water from the investigated springs

### Zanieczyszczenia biogenne

Najważniejsze, z punktu widzenia zanieczyszczenia ściekami bytowymi, fizykochemiczne parametry wód omawianych źródeł kwalifikują sześć z nich do I klasy czystości wód podziemnych oraz kategorii A1 pod względem wymagań, jakim powinny odpowiadać przy wykorzystaniu do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (ryc. 5).



Ryc. 5. Wskaźniki biogenne wód badanych źródeł

Fig. 5. Biogenic parameters of water from the investigated springs

Jedyne przekroczenia dopuszczalnych norm zarejestrowano w przypadku wody ze źródła „Filipowskiego”. Wodę tę zakwalifikować należy pod kątem zawartości fosforanów odpowiednio do klasy II i A2 wg cytowanych rozporządzeń. Porównując uzyskane wyniki z danymi wcześniejszymi (Baścik 2011; Chełmicki 2001) należy stwierdzić spadek zawartości azotanów (V) we wszystkich badanych źródłach oraz mierzalny wzrost stężenia jonów amonowych (w cytowanej pracy w opisywanych źródłach jonów amonowych „nie stwierdzono”). O ile drugi przypadek mógł być spowodowany użyciem czulszej techniki pomiarowej, o tyle spadek zawartości jonów azotanowych(V) sugeruje wyraźną poprawę parametrów wody źródlanej w badanym okresie. Poprawę tę można tłumaczyć również faktem zwiększonego wchłaniania azotanów(V) przez rośliny na początku okresu wegetacji przy jednoczesnym niewielkim dopływie substancji biogenych.

Tabela 2. Wybrane parametry statystyczne mierzonych wskaźników wód źródłanych

Table 2. Selected statistical parameters of the investigated indicators of springs water

Wskaźnik Indicator	Średnia Mean	Mediana Median	Minimum Minimum	Maksimum maximum	Odchylenie standardowe Standard deviation
Twardość ogólna Total hardness [mgCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]	245,1	250	208	260	17,51
Stężenie Concentration of Ca <sup>2+</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	93,8	95,39	78,56	99,4	7,02
Stężenie Concentration of Mg <sup>2+</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	2,71	2,92	0,97	5,35	1,4
Stężenie Concentration of Cl <sup>-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	12,46	13,47	7,09	18,08	3,56
Przewodność elektrolityczna conductivity [μS/cm]	468,6	475	392	501	37
ChZT Mn – COD Mn [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	0,86	0,9	0,7	1,1	0,14
Stężenie azotanów(V) Concentration of nitrate ions [mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	7,2	7,6	4,4	9,6	1,9
Stężenie azotanów(III) Concentration of nitrate ions [mgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	p.g.o*	p.g.o*	p.g.o*	p.g.o*	nd
Stężenie fosforanów Concentration of phosphate ions [mgPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	0,23	0,19	0,04	0,58	0,18
Stężenie jonów amonowych Concentration of ammonium ions [mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	0,093	0,027	0,016	0,293	0,11
pH	7,27	7,27	7,19	7,36	0,05

\* poniżej granicy oznaczalności – below of limit of detection (&lt;LOD)

Charakterystyczny jest duży rozrzut wyników w przypadku stężenia fosforanów oraz jonów amonowych. Biorąc pod uwagę fakt, że badane źródła mają podobną genezę oraz zlokalizowane są na stosunkowo niewielkim obszarze, można wysnuć hipotezę, że wpływ na taki rozrzut wyników może mieć nierównomierny i zmienny dopływ wyżej wymienionych zanieczyszczeń. Źródła w Ojcowskim Parku Narodowym podatne są zatem w większym stopniu na punktowe i przypadkowe zanieczyszczenia niż na zanieczyszczenia obszarowe.

## WNIOSKI

Wszystkie, z wyjątkiem jednego, źródła doliny Prądnika pod względem oznaczanych parametrów fizykochemicznych zaliczyć można do klasy I wg Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie kryteriów i sposobu oceny wód podziemnych, jak również do klasy A1 – nadających się do zaopatrzenia ludności w wodę (Żelichowski 2002, Nowicki 2008). Zmienność oznaczanych parametrów jest stosunkowo niewielka, niemniej jednak w przypadku zanieczyszczeń biogennych rozrzut wyników może świadczyć o dużej dynamice zmian stężeń omawianych substancji i podatności tych źródeł na lokalne zanieczyszczenia. Zmienność stężeń niektórych związków biogennych jest rzeczą zastanawiającą, świadcząca o dużej wrażliwości źródeł na opisywane zanieczyszczenia. Wskazany jest zatem dalszy monitoring (w tym sezonowy) oraz badania mające na celu ustalenie przyczyn dopływu zanieczyszczeń.

## PIŚMIENICTWO

Baścik M., Partyka J. 2011. *Wody na Wyżynach Olkuskiej i Miechowskiej. Zlewnie Prądnika, Dłubni i Szreniawy*. IGiGP UJ, OPN. Kraków – Ojców, s. 24–44.

Chełmicki W. (red.). 2001. *Źródła Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej i Miechowskiej. Zmiany w latach 1973–2000*, IGiGP UJ. Kraków.

Dynowska I. 1979. *Charakterystyka źródeł Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej*. „Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej”, 7: 391–421.

Dynowska I. 1983. *Źródła Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej i Miechowskiej*. „Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej”, 11: 62–71.

Kraszewski A. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych*. Dz. U. 2011 nr 257 poz. 1545.

Nowicki M. 2008. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych*. Dz.U. 2008 nr 143 poz. 896.

Pawlik O. 1998. *Wybrane problemy hydrologiczne rejonu Ojcowskiego Parku Narodowego*. Praca magisterska. Uniwersytet Śląski, Katedra Geomorfologii. Sosnowiec, ss. 245.

Pałuch B., Jędrzejczyk A., 2009 *Informacja o jakości wody w studniach artezyjskich i źródłach*. PSSE, Kraków. Informacja dostępna online: [http://wsse.krakow.pl/pages/psse\\_krakow\\_document.php?nid=904&did=6605](http://wsse.krakow.pl/pages/psse_krakow_document.php?nid=904&did=6605), dostęp 30.01.2014.

Sołtys-Lelek A., Rózkowski J., Lelek K. 2010. *Wpływ antropopresji na środowisko biotyczne i abiotyczne stref źródłiskowych na obszarze Ojcowskiego Parku Narodowego i jego otuliny*. Prądnik. Prace Muz. Szafera 20, Ojców, 377–396.

Żelichowski S. 2002. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia*. Dz. U. 2002 nr 204 poz. 1728.



## SUMMARY

In this work the selected physicochemical parameters of seven springs in the Prądnik valley were rated. The springs selected for the study are relatively easily accessible for tourists, some of them are also located in the vicinity of the roads. Thus, they are potentially heavily exposed to anthropopressure.

The parameters of four different groups of indices were taken into consideration: related to salinity of the water (total hardness, the content of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , the content of chloride and the electrical conductivity), connected with the acidification of water (pH), the oxidation conditions parameters (COD), and the indices associated with the nutrient pollution (concentration of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). The results were compared with current governmental regulations and with the historical data.

Analyzing the above-mentioned indicators and taking into account the geological structure of the studied area, the condition of the springs can be described as good, and the water as drinkable – class A1, and in case of one of the springs – class A2, according to Polish governmental regulations. Comparing the results with the data obtained earlier, it was discovered that salinity and acidification rates are stable. However, large variability of parameters describing the concentration of nutrients draw attention. This may indicate a point source(s) of pollution of the springs varying in time and space.

