

## Załącznik 16

### Charakterystyka hydrochemiczna wód rzeki Czarnej Orawy na odcinku Podwilk – Zbiornik Orawski

*Bronisław Szczęsny*

#### I. Teren badań

Rzeka Czarna Orawa leży w dorzeczu Dunaju. Jej głównym dopływem źródłowym jest potok Orawka, którego źródła znajdują się na stokach Żeleźnicy w Beskidzie Orawsko-Podhalańskim. W miejscowości Podwilk potok Orawka przyjmuje kilka większych dopływów tworząc rzekę Czarna Orawa, która po około 16 km uchodzi do słowackiego zbiornika zaporowego Jezioro Orawskie. W górnym biegu Czarna Orawa posiada charakter raczej dużego potoku podgórskiego, a od miejscowości Jabłonka staje się małą rzeką. Poniżej Jabłonki, już w Kotlinie Orawskiej, przyjmuje kilka lewobrzeżnych dopływów o dużej zawartości związków humusowych i jej wody stają się brązowawe, a koryto bardziej kręte z rozległymi meandrami.

Wzdłuż Czarnej Orawy biegnie droga o znaczeniu międzynarodowym oddalając się od rzeki nieco poniżej Jabłonki. W okresie zimowym nawierzchnia drogi posypywana jest solą, która w postaci roztworu przedostaje się do wód rzecznych, co teoretycznie może zagrażać zasiedlającym je organizmom.

Celem tych badań było rozpoznanie stopnia zasolenia wód Czarnej Orawy w okresie wiosennym podczas wezbrań roztopowych.

Uwaga: Wedle ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. z dnia 1 marca 2004 r.): ZAŁĄCZNIK Nr 1 - WARTOŚCI GRANICZNE WSKAŹNIKÓW JAKOŚCI WODY W KLASACH JAKOŚCI WÓD POWIERZCHNIOWYCH dopuszczalna zawartość chlorków i siarczanów wynosi 100 mg/l, a przewodnictwo elektrolityczne aż 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  dla klasy I.

Wedle „Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 29.03.2007 (Dz. Ustaw nr 61) w sprawie jakości wody do spożycia przez ludzi” stężenie chlorków i siarczanów może wynosić 250 mg/l, a przewodnictwo 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Stan wód rzeki podczas badań można określić jako niezbyt wysoki (stan dobrze powyżej średniego). Barwa wody Czarnej Orawy lekko brązowawa, mętnawa; poniżej ujścia potoku Piekielnik- Borowy wyraźnie brązowa.

#### II. Metodyka badań

Do badań wyznaczono trzy stanowiska (Ryc. 1) w ciągu rzeki głównej:

- Orawka w Podwilku (O-1),
- na Czarnej Orawie w Jabłonce powyżej ujścia potoku Zubrzyca (O-2) oraz
- na Czarnej Orawie poniżej Jabłonki (O-3).

Ponadto próby pobrano w jej głównych dopływach:

- potoku Zubrzyca przed ujściem do Czarnej Orawy (Z-2) i
- w potoku Syhleć (S-3).

Jako punkt odniesienia dla oceny stopnia zasolenia wód wyznaczono

- lewobrzeżny dopływ potoku Zubrzyca naprzeciwko oczyszczalni ścieków z Zubrzyca (dZ-1); zlewnia tego potoku jest częściowo zalesiona z polami uprawnymi bez jakichkolwiek zabudowań.

Poboru prób dokonano 4.IV.2012.

W terenie na każdym stanowisku pomierzono: temperaturę wody, przewodnictwo elektrolityczne, odczyn (pH), barwę wody oraz oszacowano przeźroczystość. Do badań laboratoryjnych na chromatografach napełniano wodą butelki typu pet o pojemności 0,33 l (na każdym stanowisku po jednej butelce), które po przewiezieniu do laboratorium umieszczono w lodówce; analizy wykonywano następnego dnia rano.

Odczyn wody (pH), temperaturę i przewodnictwo elektrolityczne mierzono aparaturą pomiarową Multi 340i firmy WTW. Barwę mierzono kolorymetrem polowym typu Color firmy Merck.

Stężenia kationów (litu, sodu, amonu, potasu, magnezu i wapnia) mierzono chromatografem jonowym ICS 1000, natomiast anionów: fluorkowych, chlorkowych, azotanowych (V), wodorowęglanowych, siarczanowych (VI), azotanowych (VI) i fosforanowych z pomocą chromatografu jonowego IC DX - 320 z kolumną analityczną AS15 4 mm, obydwie firmy DIONEX.

### III. Wyniki i wnioski

Badane wody mają podobny skład jonowy na każdym ze stanowisk (tzn. były te same jony, ale w różnej proporcji) i należą do typu wodorowęglanowo – wapniowego. Równoważnikowo każdy z tych jonów przekracza 33% mval/l udziału, a obydwa łącznie nie mniej niż 72% (Tab. 1).

Wagowo anion wodorowęglanowy był dominującym składnikiem i mieścił się w przedziale 76,24 – 100,57 mg/l, a jego udział procentowy wynosił odpowiednio 59,5 – 66,01% wśród rozpuszczonych związków mineralnych. Trzeci pod względem ilościowym anion siarczanowy nie przekroczył 9% udziału, a jon chlorkowy jako czwarty występował w umiarkowanych ilościach nie przekraczając 5% udziału.

Biorąc pod uwagę skład jonowy badanych wód i stężenie poszczególnych składników wyrażone przewodnictwem elektrolitycznym w zakresie 148 – 171  $\mu\text{S}/\text{cm}$  można je przyrównać do wód środkowego biegu potoków babiogórskich. Różnią się one jednak od wód babiogórskich większą zawartością jonów chlorkowego i sodowego. Choć nie są to wartości wysokie, bo nie przekraczają 8 mg/l  $\text{Cl}^-$  i 5 mg/l  $\text{Na}^+$ , to jednak wyraźnie wskazują na antropopresję, tj. wpływ osiedli ludzkich usytuowanych w zlewni Czarnej Orawy. Podwyższone stężenia wymienionych jonów spowodowane są zarówno wykorzystywaniem soli kuchennej ( $\text{NaCl}$ ) do celów spożywczych, jak też stosowaniem jej w drogownictwie - do

posypywania nawierzchni asfaltowej w okresie zimowym dla usunięcia gołoledzi. Często do soli kuchennej dodawany jest także chlorek wapnia ( $\text{CaCl}_2$ ).

Dla porównania w dopływie potoku Zubrzyca (stanowisko dZ-1) zawartość jonu chlorkowego wynosiła tylko 1,68 mg/l, czyli była 4,3 krotnie mniejsza niż w Czarnej Orawie w Jabłonce powyżej ujścia potoku Zubrzyca.

Zawartość jonu chlorkowego w wodzie Czarnej Orawy jest zbliżona do tej jaką stwierdza się w rzece Raby powyżej zbiornika Dobczyckiego, która w całym ub. roku mieściła się w przedziale 8,2-13,0 mg/l (pomiarzy w każdym miesiącu wykonywane przez Zakład Biologii Wód w Instytucie Ochrony Przyrody PAN w Krakowie). Wyniki dla Raby są nieco wyższe niż w Czarnej Orawie z uwagi na większy ruch drogowy (zakopianka) oraz większą liczbę mieszkańców w zlewni Raby.

Stężenie chlorków w wodzie rzeki jest sumą ilości chlorków przedostających się ze ścieków bytowych (tj. z oczyszczalni) i z soli wysypanej na drogi w okresie zimowym. Sól wysypana na drogi w znacznej części wchodzi w obieg wód gruntowych i do rzek przedostaje się sukcesywnie w następnych miesiącach. Zmiany stężenia soli w wodzie rzeki jest też ściśle związane z poziomem wody, czyli wielkością przepływu.

Stężenia chlorków dla Dunajca i jego tatrzańskich dopływów opublikowaliśmy z B. Kawecką w Whitton B. A. (red.). *Ecology of European Rivers*. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1984, pp. 499-525.

Na dopływ wód z dużą zawartością kwasów humusowych do Czarnej Orawy wskazuje wysoka barwa wody na stanowisku Orawka w Podwilku, a zwłaszcza poniżej ujścia potoku Pikielnik (70 °Hazen). Dopływ tego rodzaju wód, tj. bogatych w związki humusowe jest stałym i charakterystycznym zjawiskiem w odniesieniu do Czarnej Orawy, co znalazło swoje uzasadnienie w nazwie samej rzeki „Czarna”.

Epizodyczne skoki stężenia soli w wodzie Czarnej Orawy w okresie zimowym można badać w sposób prosty poprzez pomiar przewodnictwa elektrolitycznego. Pomiar można wykonywać manualnie konduktometrem, albo posadzić stację pomiaru z pomiarem ciągłym całodobowym. Jeśli jezdnie są posypywane tylko chlorkiem sodu bez dodatków, to jego wpływ na organizmy będzie niewielki i tylko zaraz po rozpuszczeniu się soli i jej przedostaniu do wód rzeki.

Tabela 1. Dane fizyczne i chemiczne wody Czarnej Orawy i dopływów

Stanowiska:		Orawka	Orawa	Orawa	ld.Zubrz	Zubrzyca	Sylec
Symbole stanowisk:		Podwilk	Jabłonka	Orawa pon. Jabl.	pow. Jab dZ-1	Jabłonka Z-2	pon. S-3
Data poboru prób:		4.IV.12	4.IV.12	4.IV.12	4.IV.12	4.IV.12	4.IV.12
Temperatura wody	°C	3,6	3,9	4,3	3,6	3,5	5,3
Barwa	°Hazen	40	30	70	20	30	30
Przeźroczystość	m	0,8	0,6	1	>2	>1	<1
Przewodnictwo elektrolityczne	µS/cm	148	171	148	161	153	167
Odczyn w terenie	pH	8,1	8,18	8,26	8,24	8,34	8,9

Odczyn w laboratorium	pH	7,51	7,74	7,49	7,82	7,72	7,63
Lit (Li <sup>+</sup> )	μg/dm <sup>3</sup>	0,3	0,7	0,6	1,4	0,5	0,3
Sód (Na <sup>+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	4,15	4,60	4,03	2,27	3,74	3,92
Amon (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0,008	0,018	0,085	0,000	0,013	0,420
Potas (K <sup>+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	1,50	1,50	1,38	0,45	1,41	1,75
Magnez (Mg <sup>2+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	2,96	3,47	3,32	4,32	3,75	3,66
Wapń (Ca <sup>2+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	22,88	27,32	23,24	27,82	26,62	26,88
Fluorki (F <sup>-</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0,053	0,057	0,060	0,069	0,067	0,071
Chlorki (Cl <sup>-</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	6,17	7,27	6,05	1,68	5,15	4,10
Azotyny (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
Wodorowęglany (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	76,24	92,30	80,54	100,57	91,42	98,87
Siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	11,50	12,00	10,81	12,87	10,89	12,81
Azotany (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	2,76	3,07	3,02	2,27	2,89	2,79
Fosforany (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	μg/dm <sup>3</sup>	14,8	32,2	35,4	37,4	46	103,8
Twardość ogólna	mval/dm <sup>3</sup>	1,39	1,65	1,43	1,74	1,64	1,64
Twardość CaCO <sub>3</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	69,34	82,52	71,74	87,26	81,91	82,18
Zasadowość ogólna	mval/dm <sup>3</sup>	1,25	1,51	1,32	1,65	1,50	1,62
Suma jonów:	mg/dm <sup>3</sup>	128,25	151,63	132,59	152,35	146,01	155,38
Udział jonu chlorkowego:	%	4,81	4,79	4,57	1,10	3,53	2,64
Udział jonu siarczanowego:	%	8,97	7,91	8,15	8,44	7,46	8,25