



# Analiza zanieczyszczeń związkami fenolowymi górnego dorzecza Raby i Dunajca oraz ustalenie źródeł emisji tych związków

## The Analysis of Pollution with Phenol Compounds of the Upper Catchments of the Raba and Dunajec Rivers and Identification of the Emission Sources

Maciej MICHAŁOWSKI <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Dr inż., Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Wydział Energetyki i Paliw, AGH – Akademia Górniczo-Hutnicza; Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: michalow@agh.edu.pl

RECENZENCI: Dr hab. inż. Barbara TORA, prof. AGH; Prof. Ing. Peter FEČKO, CSc.

### Streszczenie

Wody powierzchniowe wykorzystywane jako źródło wody do picia dla ludności powinny być wysokiej jakości i odpowiadać I klasie czystości śródlądowych wód powierzchniowych. Kraków zaopatrywany jest w wodę pitną w 97% z ujęć wód powierzchniowych. Ujęcia wodociągowe dla Krakowa zlokalizowane są na Rabie – zbiornik Dobczycki, Rudawie, Dłubni oraz Sance. Podstawowym zadaniem zbiornika Dobczyckiego na Rabie jest zapewnienie poboru wody dla potrzeb wodociągu krakowskiego. Realnym zagrożeniem dla czystości wód w zbiorniku są zanieczyszczenia wprowadzane przez rzekę Rabę bezpośrednio jak również procesy eutrofizacji zachodzące w samym zbiorniku [1, 2]. Dunajec jest rzeką Tatr, Pienin i Beskidów, prawym dopływem Wisły w kilometrze 160,6. Bierze początek pod Nowym Targiem z połączenia Białego i Czarnego Dunajca, jest wizytówką geograficzną Sądecczyzny. Długość rzeki od Czarnego Dunajca do ujścia do Wisły pod Zawichostem wynosi 251 km, natomiast szerokość Doliny Dunajca zwiększa się od 6 do 8 km. Powierzchnia dorzecza 6798 km<sup>2</sup>. Całkowita długość drogi na terenie powiatu wynosi 40,5 km. Główne dopływy to Białka, Kamienica Gorczańska, Poprad, Kamienica Nawojowska, Łososina, Biała. Spadki rzeki wynoszą od 30% w górnym biegu do 0,5% w dolnym. Przepływa przez Kotlinę Nowotarską, następnie przelamuje się przez Pieniny tworząc malowniczo i jeden z piękniejszych przełomów rzeki między Czorsztynem a Niedzicą oraz Szczawnicą. Od Krościenka kieruje się na północ między Gorcami a Beskidem Zachodnim, Kotliną Sądecką przez Pogórze Karpackie i Nizinę Sandomierską. Dunajec jest rzeką graniczną ze Słowacją na odcinku biegu od wsi Sromowce Niżne do Małych Pienin na południe od Szczawnicy.

### Summary

Surface waters are used as the source of drinking water should be of high quality and should correspond to purity class I of inland surface waters. The water supply system in Krakow in 97% is based on surface waters. The water intakes for Krakow are located on the rivers of Raba – the Dobczyce Reservoir, Rudawa, Dłubnia and Sanka. The basic task of the Dobczyce Reservoir on the Raba River is to provide water for the Krakow water supply system. A real threat for the water purity in the reservoir are pollutants brought by the Raba River directly as well as the eutrophication processes in the reservoir itself [1, 2]. The Dunajec is a river of the Tatras, Pieniny and Beskidy Mountains, right tributary of the Vistula on kilometre 160.6. It starts near Nowy Targ by the fusion of Białe and Czarny Dunajec. It is a geographic landmark for the Sandecian region. The length from the Czarny Dunajec to the Vistula at Zawichost is 251 km, while the width of the Dunajec Valley is from 6 to 8 km. The area of the catchments is 6798 km<sup>2</sup>. The total length of the river in the area of the district (powiat) is 40.5 km. The main tributaries are the Białka, Kamienica Gorczańska, Poprad, Kamienica Nawojowska, Łososina and Biała. The river falls in range from 30% in the upper section to 0.5% in the lower section. It goes through the Nowy Targ Valley and then breaks through the Pieniny Mountains making a very picturesque gorge between Czorsztyn and Niedzica from one end and to Szczawnica (at the other end). From Krościenko the Dunajec runs northwards through Gorc and West Beskid, Sącz Valley through the Carpathia Foothills and the Sandomierz Lowland. The Dunajec is a border river with Slovakia on the section from the village of Sromowce Niżne to Małe Pieniny, south of Szczawnica.

Słowa kluczowe: fenole, wody powierzchniowe, monitoring zanieczyszczeń

Keywords: phenols, surface waters, monitoring of pollution

### Miejsce prowadzonych badań

Rzeka Raba przepływa przez województwo małopolskie, jej obszar źródłowy znajduje się na wysokości 785 m n.p.m. Przepływa przez Beskidy zachodnie, Pogórze Zachodnio-Beskidzkie oraz zachodnią część Kotliny Sandomierskiej. Swoim biegiem obej-

### The study area

The river Raba goes through the Małopolska Province, its springs are on the height of 785 m a.s.l. The Raba flows through the West Beskidy Mts., West Beskidy Foothills and the western part of the Sandomierz Valley. It encounters such localities as:

muje takie miejscowości jak: Bochnia, Myślenice, Rabka, Raba Niżna, Raba Wyżna, Chabówka, Mszana Dolna, Gdów i Dobczyce, gdzie zlokalizowany jest zbiornik wodny. Ze względu na długość rzeki, która wynosi 131.9 km oraz powierzchnię dorzecza: 1537,1 km<sup>2</sup> Rabę zalicza się do rzek małych. Najważniejszymi dopływami rzeki Raby przed ujściem do zbiornika są: Poniczanka, Lubieńka, Krzoczonówka, Trzebunia, Mszanka, Kasinka.

Poniżej miejscowości Rokiciny rzeka Raba traci charakter górskiego potoku. W kotlinie Mszany Dolnej szerokość koryta wynosi 20–30 m. Poniżej zbiornika Raba płynie w obrębie Pogórza Wielickiego aż do ujścia do Wisły w zachodniej części Niziny Sandomierskiej. Ważniejszymi dopływami poniżej zbiornika są: potok Krzyworzeka o zlewni 77 km<sup>2</sup> i Stradomka, największy dopływ Raby o zlewni 368 km<sup>2</sup>.

Najważniejsze dopływy Górnego Dunajca to:

- Biały Dunajec rzeka płynąca przez Tatry i Podhale, będąca prawym dopływem Dunajca o długości 31 km oraz powierzchni dorzecza 224 km<sup>2</sup>. Wypływa ona z Tatr Zachodnich jako Małolącki Potok, następnie Cicha Woda i Zakopianka, która łącząc się z Porońcem tworzy Biały Dunajec.
- Czarny Dunajec jest także rzeką w południowej Polsce. Jej długość wynosi 48 km, a powierzchnia zlewni 456 km<sup>2</sup>. Powstaje w Roztokach z połączenia dwóch małych potoków: Siwej Wody oraz Kirowej Wody. W miejscowości Nowy Targ łączy się z Białym Dunajcem. Białka rzeka stanowiąca prawy dopływ Dunajca o długości 41 km (wraz ze źródłowym potokiem Biała Woda) oraz powierzchni zlewni Białki 230 km<sup>2</sup>. Jej źródło znajduje się w Tatrach Wysokich, powstaje z połączenia Rybiego Potoku z Białą Wodą. Uchodzi do Zbiornika Czorsztyńskiego.
- Bystra Woda jest to niewielki potok, który powstał z połączenia szeregu strumieni wypływających z wachlarzowato ułożonych dolin, w które rozwija się Dolina Bystrej w Tatrach Zachodnich. Po opuszczeniu Tatr potok płynie przez Zakopane, gdzie łączy się z Cichą Wodą dając początek rzece Zakopianka, która jest z kolei dopływem Białego Dunajca.

### **Źródła zanieczyszczeń dorzecza Raby i Dunajca**

Źródła emisji fenolu można podzielić na dwie grupy: naturalne i będące efektem działalności człowieka czyli związane z przemysłem, rolnictwem, turystyką i rekreacją [3, 4].

Źródłami zanieczyszczeń punktowych są głównie zrzuty ścieków surowych a także niedostatecznie oczyszczonych odprowadzanych wylotami komunalnymi, ze

Bochnia, Myślenice, Rabka, Raba Niżna, Raba Wyżna, Chabówka, Mszana Dolna, Gdów and Dobczyce, where there is a water reservoir. Due to the length of the river, which is 131.9 km and the catchments area: 1537,1 km<sup>2</sup>, Raba is considered a small river. The most important tributaries of the Raba River before it falls to the reservoir are: Poniczanka, Lubieńka, Krzoczonówka, Trzebunia, Mszanka and Kasinka.

Below the locality of Rokiciny the Raba River loses its mountainous character. In the Mszana Dolna Valley the width of the riverbed is 20–30 m. Below the reservoir Raba flows within the Wieliczka Foothills, until it gets the Vistula in the western part of the Sandomierz Lowland. The major tributaries below the reservoir are: the Krzyworzeka stream of the catchments area of 77 km<sup>2</sup> and Stradomka – the largest tributary of the Raba of catchments area 368 km<sup>2</sup>.

Major tributaries of the Upper Dunajec are:

- The Biały Dunajec – a river flowing through the Tatra Mts. and Podhale, being the right tributary of the Dunajec – 31 km long, with the catchments area of 224 km<sup>2</sup>. It flows from the West Tatra as the Małolącki Potok then Cicha Woda and Zakopianka, which joins with the Poroniec making the Biały Dunajec.
- Another river in the southern Poland is the Czarny Dunajec. Its length is 48 km, and the catchments area 456 km<sup>2</sup>. It starts in Roztoki from the fusion of two small streams: Siwa Woda and Kirowa Woda. In the town of Nowy Targ it joins with Biały Dunajec. The Białka River making the right tributary of the Dunajec of the length of 41 km (with the spring stream Biała Woda) and catchments area of the Białka is 230 km<sup>2</sup>. It starts in the High Tatra, comes from joining of the Rybi Potok with z Białą Woda. It ends in the Czorsztyn Reservoir.
- The Bystra Woda is a small stream arising from joining many streams flowing from the valleys situated in a fan-like way, coming from the Bystra Valley in the West Tatra. After leaving the Tatra Mts., the stream flows through Zakopane where joins with Cicha Woda making the Zakopianka River which is a tributary of the Biały Dunajec.

### **The sources of pollution in the catchments of Raba and Dunajec**

The sources of phenol emission can be divided into two groups: natural and being the effect of human activities i.e. connected with industry, agriculture, tourism and recreation [3, 4].

The point sources of pollution are mainly raw as well as insufficiently treated wastewaters released through municipal outlets from the sewerage sys-

skanalizowanych terenów, powstające w wyniku działalności bytowo-gospodarczej człowieka oraz ścieki przemysłowe, czyli odprowadzane z zakładów prowadzących działalność przemysłową lub handlową, inne niż ścieki bytowo-gospodarcze i opadowe. Ścieki komunalne pochodzące z gospodarstw domowych zawierające fekalia, odpadki kuchenne i środki czystości powodują dostawę do rzeki i zbiornika materii organicznej oraz rozpuszczonych substancji mineralnych w postaci azotanów i fosforanów. Zanieczyszczenia obszarowe pochodzą ze spływu powierzchniowego i erozji gleb z terenów rolniczych, obszarów leśnych oraz z nieskanalizowanych zurbanizowanych obszarów. Rolnicze wykorzystanie zlewni, przepuszczalność gleb, zasilanie wód powierzchniowych płytkimi wodami gruntowymi oraz zalesienie terenu wpływają w znaczący sposób na spływ powierzchniowy. Wraz z infiltrującymi opadami do wód zbiornika i wód rzeki Raby przedostają się zanieczyszczenia z powietrza atmosferycznego. Zanieczyszczenia pochodzące z rolnictwa zawierają znaczne ilości biogenów pochodzących głównie z:

- nawozów mineralnych,
- nawozów zwierzęcych,
- pozostałości roślinnych po zbiorach,
- ścieków socjalno-bytowych.

Azotany i fosforany pochodzące z nawozów sztucznych powodują powstawanie deficytu tlenu w wodzie poprzez nadmierny rozwój glonów. Widocznym efektem tego zjawiska jest tzw. zakwit wody. Zanieczyszczenia obszarowe są trudne do zidentyfikowania, a ich oddziaływanie na jakość wód nie następuje ze skutkiem natychmiastowym, tak jak to jest w przypadku zanieczyszczeń punktowych.

Wieloletni brak płodozmianu szczególnie w przypadku takich upraw jak żyto, owies, jęczmień, ziemniaki czy kukurydza niebezpiecznie podnosi poziom fenolu w glebie z powodu kumulacji rozkładających się resztek roślinnych. Podobnie jest w przypadku zbyt długiego zalegania takich resztek na polach. Dotyczy to szczególnie roślin motylkowatych ze względu na ich rozbudowany system korzeniowy co sprawia że rozkładowi ulega znacznie większa masa organiczna. W glebach pod roślinami, których przedplonem były motylkowate zawsze stwierdza się znacznie większe ilości fenolu. Jednakże w rolnictwie największe znaczenie w przypadku zagrożenia fenolowego ma nawożenie mineralne i organiczne [5, 6, 7]. Szczególnie groźne jest w sytuacji gdy dochodzi do ulewnych deszczy zanim nastąpi wchłonięcie nawozów w glebę. Na koniec należałoby wspomnieć, że niskie pH gleby, ciepło, wilgotność i łatwy dostęp tlenu tworzą sprzyjające warunki do kumulacji fenoli.

Niepokojącym źródłem skażeń wód powierzchniowych są tzw. dzikie wysypiska śmieci [8]. Bardzo

tems, made as a result of household activities of people and industrial wastewaters, i.e. released from the industrial plants or commercial enterprises, other than municipal wastewaters and wastewaters coming from precipitation. Municipal wastewaters coming from households contain faeces, kitchen wastes and detergents. They introduce organic matter and dissolved mineral substances such as nitrates and phosphates to the river or reservoir. Non-point pollution comes from the flow the surface flow and erosion of soils from agricultural areas, forests and urbanized areas without sewerage system. Agricultural use of catchments, permeability of soils, infiltration of surface waters by shallow ground waters, as well as forestation of the area significantly influence the surface flow. Together with the wastes infiltrating the waters of the reservoir and river, the Raba River absorbs atmospheric pollution. Agricultural pollutants contain considerable quantities coming mainly from:

- mineral fertilizers,
- animal fertilizers,
- remains from the harvest,
- municipal wastewaters.

Nitrates and phosphates coming from fertilizers cause oxygen deficiency in water because of the excessive growth of algae. A visible effect of this phenomenon is the algae bloom. Non-point pollution is difficult to identify and their impact on water quality is not immediate, unlike in point pollution sources.

Lasting many years lack of crop rotation, in particular in case of such crops as: rye, oat, barley, potatoes or maize, dangerously elevates the level of phenol in soil due to the accumulation of decomposing remains of plants. A similar situation is in case of too long deposition of plant remains in the fields. This particularly refers to leguminous plants. Their highly developed root system means that much higher organic mass is developed. In soils under the plants grown after leguminous plants always higher quantities of phenols were detected. However in agriculture, in case of phenol threat mineral and organic fertilization are important [5, 6, 7]. It is particularly dangerous in the situation when heavy rains are taking place, before the fertilizers get into soil. It is also worth mentioning that low pH of soil, warmth, humidity and easy access of oxygen make favourable conditions for the accumulation of phenols.

Very disturbing sources of contamination of surface waters are so-called unauthorized landfills

często organizowane są w korytach potoków, na łąkach i skrajach lasów. Innym elementem zagrożenia są nieprawidłowości w gospodarce ściekowej np. przepełnione, nieszczelne szamba, zrzuty ścieków z gospodarstw domowych czy ośrodków turystycznych bezpośrednio do potoków lub rzek. Rozwój turystyki wodnej, brak kanalizacji i oczyszczalni ścieków oraz nieprzestrzeganie zasad ochrony środowiska stanowią poważne źródło emisji substancji szkodliwych dla środowiska [9, 10].

### **Analiza fizykochemiczna wody Raby i Dunajca**

W ramach realizowanego tematu się wykonano następujące zadania:

1. Opracowano metodykę i wyznaczono miejsca pobierania próbek;
2. Próbkowania dokonano w latach 2008 – 2010;
3. Określono źródła emisji zanieczyszczeń w zlewni Raby i Dunajca;
4. Pobrano próbki wody rzeki oraz wybranych dopływów;
5. Oznaczono indeks fenolowego badanych próbek.

### **Metodyka poboru próbek wody**

Woda

Wykonano pobór próbek do szklanych butelek o objętości 1 litra. Pobór próbek wody do analizy przeprowadzono zgodnie z normami zawierającymi wytyczne dotyczące opracowywania programów i technik pobierania próbek wód powierzchniowych płynących [11, 12, 13].

### **Oznaczenie indeksu fenolowego w wodzie**

Indeks fenolowy jest to liczba określająca stężenie różnych związków fenolowych w wodzie wyrażona w miligramach na litr. Reguluje go międzynarodowa norma PN-ISO 6439, która ustala dopuszczalne wartości stężeń tych związków. Fenole oddestylowane od innych zanieczyszczeń wodnych reagują z 4-aminoantypiryną przy  $\text{pH}=10$  w obecności żelazocyjanku potasowego dając pochodne indofenolowe, które mają charakterystyczne zabarwienie. Reakcji tej ulegają fenole z podstawnikami w pozycji – para, takimi jak grupa karboksylowa, hydroksylowa, metoksyłowa, halogenowa lub sulfonowa. Tak otrzymane związki fenolowe oznacza się w dwojaki sposób:

- A. Metoda bezpośredniego pomiaru kalorymetrycznego, która pozwala na określenie wartości indeksu fenolowego dla stężeń fenolu powyżej 0,10 mg/l bez wcześniejszej ekstrakcji chloroformem i z zastosowaniem fenolu jako wzorca.
- B. Metoda z ekstrakcją chloroformem, która umożliwia oznaczenie indeksu fenolowego od około

[8]. They are often placed in the beds of streams, on meadows and edges of forests. Other threats are irregularities in wastewater management, e.g. full and leaking septic tank, releasing wastewaters from households or tourist centres directly to the streams or rivers. The development of water tourism, lack of sewerage and wastewater treatment system and ignoring the rules of environmental protection make a serious source of the emission of substances harmful for the environment [9, 10].

### **The physical and chemical analysis of the water in the Raba and Dunajec**

Within the presented subject the following tasks were implemented:

1. The methods were defined and sampling places determined;
2. Sampling was in 2008 – 2010;
3. The sources of the pollution emission in catchments of the Raba and Dunajec Rivers were found;
4. The water samples from the river and selected tributaries were taken;
5. Phenol index of samples was calculated.

### **Sampling Methods**

Water

Samples were taken to glass bottles of the volume of 1 litre. Taking water samples for the analysis was in compliance to standards containing recommendations for making programmes and techniques for sampling surface flowing waters [11, 12, 13].

### **The Determination of the Phenol Index in Water**

The phenol index is a number defining the concentration of different phenol compounds in water, expressed in milligrams per litre. It is regulated by an international standard PN-ISO 6439, which defines acceptable values of the concentration of these compounds. Phenols, when distilled from other water pollution react with 4-amino-anti-pyrine at  $\text{pH}=10$  in the presence of calcium ferrocyanide giving indo-phenol derivatives of a characteristic colour. This reaction occurs in case of phenols with groups such as: carboxyl, hydroxyl, methoxyl, halogen or sulphonic in the position of para. Phenol compounds obtained this way are determined in two possible manners:

- A. The method of direct calorimetric measurement, which allows the determination of the values of phenol index for concentration phenol above 0.10 mg/l without earlier chloroform extraction and with the application of phenol as a pattern.
- B. The method with chloroform extraction, which

0,002 mg/l do 0,10 mg/l z zastosowaniem fenolu jako wzorca.

Analizę w próbkach wody wykonano metodą spektrofotometryczną za pomocą testów kuwetyowych z użyciem spektrofotometru XION500 firmy HACH LANGE.

### Szkodliwość związków fenolowych

Fenole według wykazu substancji niebezpiecznych są to substancje toksyczne oraz żrące. Drogi wchłaniania: przez drogi oddechowe, skórę, z przewodu pokarmowego.

Stężenia oraz dawki śmiertelne i toksyczne:

- próg wyczuwalności zapachu – 0,2–20 mg/m<sup>3</sup>,
- LD50 (szczur, doustnie) – 384 mg/kg,
- LC50 (szczur, inhalacja) – 316 mg/m<sup>3</sup>,
- LD50 (królik, skóra) – 850 mg/kg.

Objawy zatrucia ostrego: pary i mgła powodują podrażnienie spojówek, błon śluzowych nosa, gardła, uczucie suchości w nosie, gardle, kaszel. W wysokich stężeniach: zawroty i ból głowy, mdłości, wymioty, duszność, przyspieszenie i pogłębienie oddechów, zaburzenia oddychania, zaburzenia orientacji, zapaść, utratę przytomności.

Wchłanianie przez skórę mgły, par i roztworu wywołuje zawroty, ból głowy, dezorientację, zaburzenia oddechowe, zapaść, utratę przytomności. Skażenie skóry substancją stałą lub ciekłą wywołuje miejscowe zbiegnięcie i oparzenia, które początkowo nie są bolesne, oraz pęcherze, martwicę. Skażenie oczu powoduje ostry stan zapalny, uszkodzenie rogówki. Bezpośrednim następstwem zatrucia jest uszkodzenie wątroby z żółtaczką, uszkodzenie nerek z ich ostrą niewydolnością, zapalenie płuc. Objawy zatrucia przewlekłego: zaburzenia ze strony układu pokarmowego: wymioty, bóle gardła, utrata łaknienia, ślinotok, biegunka i jadłowstręt. Występuje ochronoza (ciemne zabarwienie skóry i moczu) i wykwyty skórne. Może wystąpić uszkodzenie wątroby i nerek. Wartości graniczne wskaźników jakości wody w klasach wód powierzchniowych, fenole (indeks fenolowy):

I klasa czystości – 0,001 mg/l pH = 6,5 ÷ 8,5,

II klasa czystości – 0,005 mg/l pH = 6,0 ÷ 8,5,

III klasa czystości – 0,01 mg/l pH = 6,0 ÷ 9,0,

IV klasa czystości – 0,05 mg/l pH = 5,5 ÷ 9,

V klasa czystości > 0,05 mg/l pH < 5,5 lub > 9,0

dla wszystkich sektorów i rodzajów ścieków zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU 2004, nr 168, poz. 1763).

allows the determination of phenol index from about 0.002 mg/l to 0.10 mg/l with the application of phenol as a pattern.

The analysis in water samples was done with a spectro-photometric method with the use of cuvette tests with the use of spectrophotometer XION500 by HACH LANGE.

### Harmfulness of phenol compounds

Phenols, according to the list of dangerous substances are toxic and caustic substances. The ways of getting into organisms: respiratory system, skin, through the gastric system.

Lethal and toxic doses and concentrations:

- Threshold of smell sensitivity – 0.2–20 mg/m<sup>3</sup>,
- LD50 (rat, oral dose) – 384 mg/kg,
- LC50 (rat, inhalation) – 316 mg/m<sup>3</sup>,
- LD50 (rabbit, skin) – 850 mg/kg.

Symptoms of acute poisoning: vapours and aerosol cause irritation of the conjunctiva and mucous membranes of nose and throat, the feeling of dry nose and throat, cough. In high concentration: dizziness and headache, nausea, vomiting, dyspnea, fast and deep breath, improper breathing, problems with orientation, coma, loss of consciousness.

Inhalation of vapours, aerosol or solution through the skin causes dizziness, headache, lack of orientation, improper breathing, coma, loss of consciousness. Contamination of skin with solid or liquid substance causes local bleaching and burn, which at first are not painful. Then it causes blisters and necrosis. The contamination of eyes causes acute inflammation and damage of the cornea. Direct consequences of poisoning are liver damage with hepatitis, kidney damage with acute dysfunction and pneumonia. Symptoms of chronic poisoning: dysfunction of gastric system: vomiting, throat sores, loss of appetite, drooling, diarrhoea and anorexia. Dark colour of skin and urine and cutaneous conditions of the skin also occur. Damage of liver and kidneys can also occur. Limit values of the water quality indexes for the classes of surface waters in terms of phenols (phenol index) are the following:

Purity class I – 0.001 mg/l pH = 6.5 ÷ 8.5,

Purity class II – 0.005 mg/l pH = 6.0 ÷ 8.5,

Purity class III – 0.01 mg/l pH = 6.0 ÷ 9.0,

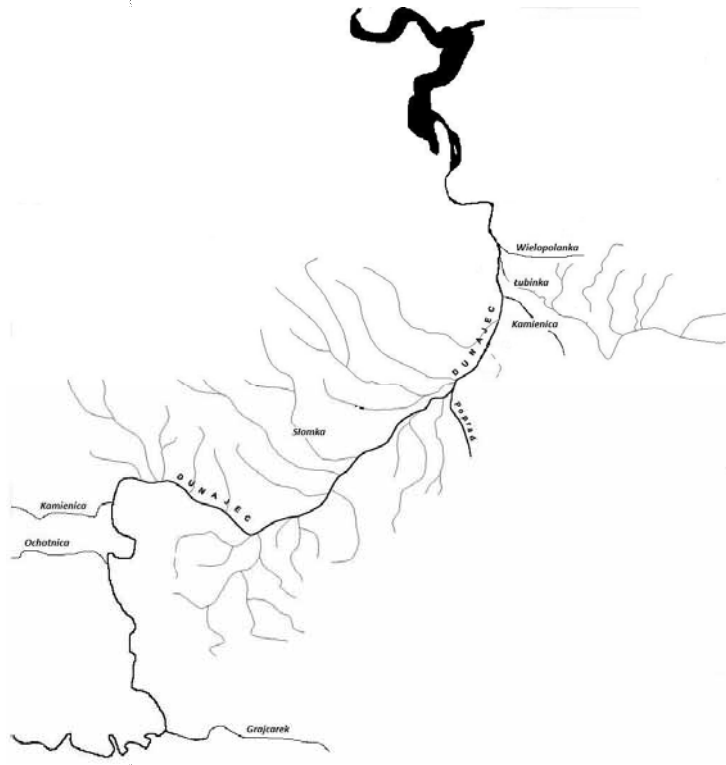
Purity class IV – 0.05 mg/l pH = 5.5 ÷ 9.0,

Purity class V > 0.05 mg/l pH < 5.5 or > 9.0

for all the sectors and kinds of wastewaters according to the Enactment by the Minister of the Environment of 8th July 2004 on the conditions, which have to be fulfilled while releasing wastewaters to water or soil and on substances particularly harmful for the aquatic environment (DzU 2004, no. 168, position 1763).

## Miejsca poboru próbek wody Raby i Dunajca

## Places of taking water samples in the Raba

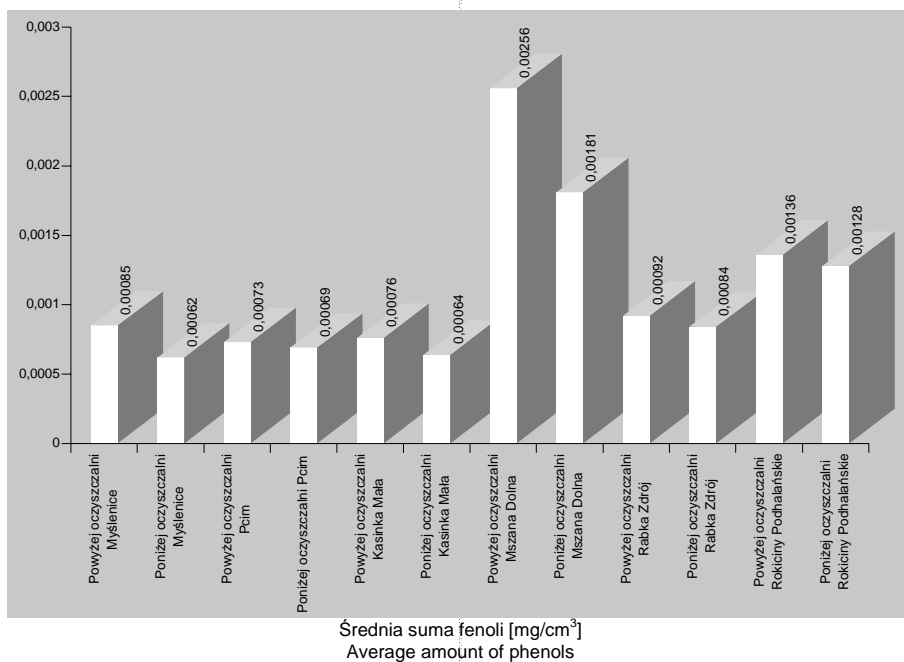


Rys. 1  
Obszary zlewni Raby i Dunajca

Fig. 1  
The areas of the Raba and Dunajec Catchments

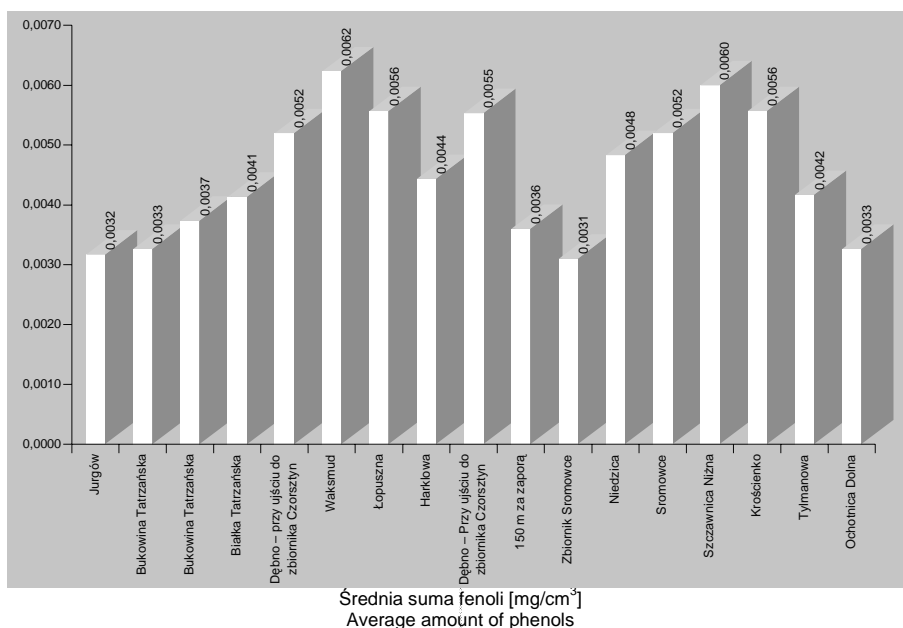
## Wyniki pomiarów

## Measurement results



Rys. 2  
Zawartość związków fenolowych w zlewni Raby

Fig. 2  
Phenolic compounds content in Raba Catchments



Rys. 3  
Zawartość związków fenolowych w zlewni Dunajca

Fig. 3  
Phenolic compounds content in Dunajec Catchments

### Podsumowanie i wnioski końcowe

Precyzyjne określenie źródeł emisji związków fenolowych do wód było stosunkowo trudne ze względu na fakt, że nie zidentyfikowano dużych emitorów tych zanieczyszczeń [14]. Za główne źródła, najbardziej reprezentatywne uznano zrzuty ścieków komunalno – bytowych oraz różnego rodzaju zanieczyszczenia obszarowe. Zanieczyszczenia obszarowe stanowią głównie tereny z odpływów rolniczych gdyż zawierają pewne ilości związków fenolowych z nawozów sztucznych i środków ochrony roślin. Ustalenie dopływu zanieczyszczeń obszarowych ze zlewni w wyniku opadu zanieczyszczeń atmosferycznych oraz rolniczego użytkowania, w tym także hodowli zwierząt jest jedynie zgrubnym szacunkiem, ponieważ w zlewni występuje wiele źródeł, których obszarowa forma jest utrudnieniem przy określaniu ich wielkości. Kolejnym źródłem, narażenia wód na zanieczyszczenie związkami fenolowymi jest trasa międzynarodowa E-7, która jest silnie obciążona ruchem do Zakopanego i na Słowację. Jest ona od kilku lat przebudowywana na drogę ekspresową. Jakość wód Raby i Dunajca w większości nie spełnia wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych, przy czym najbardziej zanieczyszczone są wody zlewni Dunajca w odcinku granicznym.

### and Dunajec rivers Discussion and final conclusions

Precise definition of emission sources of phenol compounds into waters was relatively difficult due to the fact that big emitters of these pollutants were not identified [14]. As the most representative main sources the releases of municipal wastewaters and different non-point pollution sources were considered. Non-point pollution consists of agricultural areas, containing certain amount of phenol compounds from artificial fertilizers and pesticides. Finding the source of non-point pollution from catchments resulting from the pollution of atmospheric precipitation and agricultural use of land, including farming is only rough estimation, because in the catchments there are many sources, the non-point form of which makes problems when the size is established. A subsequent source of threat to waters with the phenol compounds is an international road E-7, where traffic from Zakopane and to Slovakia is very intense. It has been being converted into express-way for many years. The quality of waters in the Raba and Dunajec Rivers, in most cases does not fulfil the requirements for inland waters as the living environment for fish in natural conditions. The most polluted are water catchments of the Dunajec in the border section.

## Literatura – References

1. Szperlinski Z. „Chemia w ochronie i inżynierii środowiska”, cz. II, III.
2. Balcerzak M. „Spektrofotometryczne metody w analizie organicznej”.
3. Polska Norma PN – ISO 6439, 1994. Jakość wody. Oznaczanie indeksu fenolowego. Metody spektrometryczne z 4 – aminoantypiryną po destylacji.
4. Urbanowicz K., Uszczycka-Jakubiak A., Kłopotek B. „Substancje niebezpieczne w ściekach wybranych branż przemysłu chemicznego” Warszawa 1999.
5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 roku w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. Nr 23/2004 poz.284).
6. Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2004, nr 168, poz. 1763).
7. Seńczuk W. „Toksykologia współczesna” PZWL, Warszawa 2005.
8. Program Ochrony Środowiska dla Gminy Nowy Targ na lata 2004–2011 wraz z prognozą do roku 2015, Nowy Sącz czerwiec 2004.
9. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 roku w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz. U. Nr 204, poz. 1728).
10. Ocena jakości wód powierzchniowych w 2005 roku przeprowadzona zgodnie z „Programem Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 2003–2005”.
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 października 2002 roku w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych (Dz. U. Nr 176, poz. 1455).
12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 roku w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych (Dz. U. Nr 241, poz. 2093).
13. Polska Norma PN – EN ISO 5667 – 1, 2007. Jakość wody. Pobieranie próbek.
14. Program Ochrony środowiska dla Powiatu Nowotarskiego na lata 2004–2015, Nowy Targ marzec 2004.