

Łukasz Augustyn^{1,2}, Janina Kaniuczak¹,
Jadwiga Stanek-Tarkowska¹

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I CHEMICZNE WÓD POWIERZCHNIOWYCH WISŁOKI PRZEZNACZONYCH DO SPOŻYCIA

Streszczenie. Przewodność elektryczna właściwa, twardość ogólna i zasadowość ogólna to cechy fizykochemiczne i chemiczne wód powierzchniowych, które istotnie wpływają na ich jakość. Również zawartość chlorków, fluorków i siarczanów (VI) ma duże znaczenie dla wód i decyduje o ich przeznaczeniu. Z analiz przeprowadzonych w ciągu minionych kilkunastu lat (1997–2010) wynika, że zawartość fluorków i chlorków w wodach powierzchniowych Wisłoki (na wysokości miasta Mielec) zmniejszała się. Wartość przewodności elektrycznej właściwej w tym okresie również zmniejszała się, a wartości twardości ogólnej i zasadowości wykazywały trend rosnący. Uzyskane wyniki badań charakteryzowała duża zmienność w zależności od pory roku i pH wody.

Słowa kluczowe: fluorki, chlorki, siarczany (VI), przewodność, twardość, zasadowość.

WSTĘP

Okresowe zmiany przepływu wody i aktywności biologicznej w różnych porach roku implikuje duże zróżnicowanie składu chemicznego rzek. Średnia zawartość głównych jonów w wodach płynących (chlorkowy, wapniowy, sodowy, magnezowy, potasowy, siarczanowy, wodorowęglanowy) wynosi w przybliżeniu ok. $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, jednakże na terenach, gdzie zlewnie tworzą słabo rozpuszczalne skały, zawartość jonów wynosi kilka $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast w strefach pustynnych, może dochodzić do kilku tysięcy $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [1, 6, 7].

Występowanie fluorków w wodach powierzchniowych na ogół związane jest z przemysłem metalurgicznym, szklarskim, ceramicznym i chemicznym. Fluor wykorzystywany jest do produkcji tworzyw sztucznych np. teflonu. Do atmosfery fluor przedostaje się przy produkcji stali, glinu lub przy spalaniu węgla kamiennego. Przemysł chemiczny uwalnia znaczne ilości fluorków w czasie produkcji nawozów fosforowych, zawierających 0,8–1,5% fluoru [2, 5, 14, 17].

¹ Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii, Uniwersytet Rzeszowski,
e-mail: augustynlukasz@wp.pl; jkaniucz@univ.rzeszow.pl; jagodastanek@wp.pl

² Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Mielcu.

Jon chlorkowy jest podstawowym anionem występującym w wodach powierzchniowych. Pochodzi w dużym stopniu z oceanów, z których wyparowuje wraz z wodą, a następnie w postaci opadów trafia na ląd. Znaczna ilość chlorków jest pochodzenia naturalnego (wmywanie skał i gleb), lecz duża ich ilość trafia do rzek wraz ze ściekami komunalnymi, przemysłowymi i kopalnianymi. Chlor używany jest także w przemyśle celulozowym i papierniczym do wybielania włókien. Zdolność chloru do unieszkodliwiania mikroorganizmów chorobotwórczych znalazła zastosowanie przy uzdatnianiu wody pitnej i dezynfekcji ścieków. W ostatnich latach obserwuje się także duże nasilenie zanieczyszczenia wód chlorkami pochodzącymi ze stosowania soli do odmrażania nawierzchni dróg w sezonie zimowym [1, 2, 4, 6].

Jon siarczanowy (VI) jest powszechnie występującym anionem w wodach płynących. Pochodzi głównie z zanieczyszczeń gazowych znajdujących się w atmosferze. Zanieczyszczenia te mogą być pochodzenia naturalnego, np. aktywność wulkaniczna, jak też antropogenicznego z przemysłu ciepłowniczego i komunikacyjnego. Innymi źródłami tego związku zanieczyszczającego rzeki mogą być: wietrzenie skał i gleb, stosowanie nawozów mineralnych zawierających siarkę, kwaśne wody kopalniane oraz ścieki [3, 11, 18].

Przewodność elektryczna właściwa to przybliżony wskaźnik ogólnej ilości rozpuszczonych jonów w wodzie i świadczy o mineralnym zanieczyszczeniu wody. Ze względu na ogólny charakter tego wskaźnika, określającego jakość wód powierzchniowych, jego poziom będzie zależał nie od jakościowych, ale od ilościowych form zanieczyszczeń występujących na danym terenie. Wartości przewodności w wodach płynących wg Dojlido [2] mogą wynosić do kilku tysięcy $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, podczas gdy świeżo destylowana woda posiada przewodność w granicach $0,5\text{--}2\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [1, 2].

Twardość ogólna to umowny wskaźnik jakości wód powierzchniowych, określający zawartość kationów dwuwartościowych, głównie wapnia i magnezu. Jej wartość zależy głównie od warunków geologicznych zlewni. Związki wapnia i magnezu występują powszechnie w wodach powierzchniowych. Ich źródłem, oprócz naturalnego (wmywanie z podłoża), mogą być ścieki komunalne i przemysłowe. Wapń stosuje się w przemyśle papierniczym, garbarstwie, browarnictwie, przy produkcji stopów, a jego tlenek w budownictwie (wapno). Duże ilości magnezu trafiają do wód w ściekach z produkcji sody oraz w pyłach emitowanych z zakładów przeróbki magnezytu. Wskaźnik twardości ma duże znaczenie przy określaniu nie tylko użytkowej wartości wody do spożycia, ale w szczególności wartości użytkowej wody wykorzystywanej w przemyśle [2, 4, 15, 18].

Wskaźnik zasadowości ogólnej wód powierzchniowych odnosi się do ilości i jakości składników wody, które zmieniają jej pH w kierunku zasadowym. Zależy on głównie od takich jonów jak: HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- , ale także od zawartości krzemianów, boranów, amoniaku, zasad organicznych oraz fosforanów. Dlatego stopień zanieczyszczania rzek substancjami zawierającymi te związki przekłada się bezpośrednio na poziom zasadowości wód powierzchniowych [2, 15, 18].

Celem pracy jest ocena zawartości fluorków, chlorków i siarczanów (VI), a także przewodności elektrycznej właściwej, twardości i zasadowości ogólnej w wodach powierzchniowych przeznaczonych do zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia.

OPIS TERENU BADAŃ

Ujęcie wody dla wodociągu sieciowego Mielec bazuje na wodach rzeki Wisłoki. Dorzecze rzeki obejmuje powierzchnię 4110,2 km², a całkowita jej długość wynosi ok. 163,6 km. Wisłoka przepływa wzdłuż granicy województwa podkarpackiego i małopolskiego, a swoje źródło bierze w Beskidzie Niskim, należącym do makroregionu Beskidy Środkowe. Poniżej Beskidu Niskiego Wisłoka wpływa do Pogórza Środkowobeskidzkiego. Są to głównie tereny rolnicze i przemysłowe o znacznym stopniu przekształcenia środowiska przyrodniczego. Spowodowane jest to uprzemysłowieniem związanym z Gorlickim Zagłębiem Naftowym. Poniżej Pilzna zlewnia rzeki Wisłoki położona jest w makroregionie Kotliny Sandomierskiej, w mezoregionie Dolina Dolnej Wisłoki i Nizina Nadwiślańska, gdzie Wisłoka wpływa we wsi Ostrówek do Wisły. Te mezoregiony charakteryzują się typowym rolniczym krajobrazem, gdzie dużą rolę odgrywa warzywnictwo i sadownictwo. O stanie czystości dolnego biegu Wisłoki decydują także zanieczyszczenia komunalne i przemysłowe z miast zlokalizowanych powyżej jej ujścia [19].

Ujęcie brzegowe wody powierzchniowej dla wodociągu sieciowego Mielec, zaopatrującego ludność miasta w wodę do spożycia, zlokalizowane jest przy ulicy Wojsławskiej w Mielcu. Rzeczywista wydajność ujęcia wynosi 9680 m³/dobę, co stanowi tylko 25% możliwości produkcyjnych instalacji. Stacja uzdatniania wody zlokalizowana jest powyżej miasta i nie posiada stacji osłonowej.

MATERIAŁ I METODY

Badania zawartości fluorków (po 8 analiz w latach: 2001, 2004 i 2006–2010), chlorków (78 analiz w latach 1999–2010) i siarczanów (VI), (12 analiz w 2010 r.) oraz przewodności elektrycznej właściwej (48 analiz w latach 2002–2010), twardości ogólnej (41 analiz w latach 1999–2002) i zasadowości ogólnej (21 analiz w latach 1999–2000), prowadzone były w ramach monitoringu kontrolnego przez Powiatową Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Mielcu w latach 1999–2010. Jedynie siarczany (VI) były oznaczane przez Wojewódzką Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Tarnobrzegu. Próbkę wody pobierano wg procedury kontrolnej PK/PP/01 „Pobieranie próbek do badań w ramach nadzoru bieżącego” i instrukcji kontrolnej IK/PP/SK/01/01 „Pobieranie próbek wody do badań fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych” opartych na zaleceniach norm:

- PN-EN ISO 5667-3:2005. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 3. Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody;

- PN-EN ISO/IEC 17020:2006/Ap1:2007. Ogólne kryteria działania różnych rodzajów jednostek inspekcyjnych.

Badania wykonywano (z wyjątkiem siarczanów VI) w akredytowanym laboratorium Pracowni Higieny Komunalnej PSSE w Mielcu działającego w oparciu o normę PN-EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2007 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” wg metodyki:

- fluorki: PB/PHK-06. Badanie zawartości fluorków w wodzie metodą kolorymetryczną z odczynnikiem SPADNS;
- chlorki: PN-ISO 9297:1994. Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra);
- siarczany (VI): PN-79/C-04566/10. Woda i ścieki. Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarczanów metodą turbidymetryczną;
- przewodność elektryczna właściwa: PN-EN 27888:1999. Jakość wody. Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej;
- twardość ogólna: PN-ISO 6059:1999; Jakość wody. Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu. Metoda miareczkowa z EDTA;
- zasadowość ogólna: PN-74/C-04540. Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania wobec wskaźników.

Fluorki oznaczono spektrofotometrem EPOLL-20ECO, siarczany (VI) oznaczono turbidymetrem, przewodność oznaczono konduktometrem laboratoryjnym, natomiast chlorki, twardość i zasadowość ogólną metodą miareczkową.

Analizowano średnie zawartości roczne i z wielolecia, w zależności od pory roku i wartości pH próbki wody. Wyniki badań opracowano statystycznie obliczając trendy, średnią, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności i NIR wg Tukey’a, przy poziomie istotności $p=0,05$. Parametry wody w rzece Wisłoka oceniono w punkcie ujęcia wody powierzchniowej dla miasta Mielca, odnosząc się do Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2002 r. Wymieniono w nim trzy kategorie jakości wody, w zależności od wartości granicznych wskaźników tj. A1, A2 i A3 z zaznaczeniem, że woda kategorii A1 wymaga prostego uzdatniania w postaci filtracji i dezynfekcji, natomiast woda kategorii A3 wymaga wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym, dezynfekcji (ozonowania, chlorowania końcowego) [13].

Twardość ogólną i zasadowość ogólną oceniono biorąc pod uwagę Rozporządzenie MOŚZNiL z 1991 r., w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzone do wód lub do ziemi. W rozporządzeniu tym określono trzy klasy czystości wód, nadających się do zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia i zakładów wymagających wody o jakości wody do picia oraz bytowania w warunkach naturalnych ryb łososiowatych (klasa I), do bytowania w warunkach naturalnych ryb innych niż łososiowate, chowu i hodowli zwierząt gospodarskich, celów rekreacyjnych, uprawiania sportów wodnych oraz do urządzania zorganizowanych kąpielisk (klasa II) oraz do zaopatrywania zakładów innych niż zakłady wymagające

wody o jakości wody do picia, nawadniania terenów rolniczych, wykorzystywanych do upraw ogrodniczych oraz upraw pod szkłem i pod osłonami z innych materiałów (klasa III), [12].

Badane parametry nie były oznaczane z równą częstotliwością, co wynikało ze zmian legislacyjnych dotyczących kontrolnej działalności Państwowej Inspekcji Sanitarnej, a także możliwości badawczych laboratorium Powiatowej Stacji Sanitarно-Epidemiologicznej w Mielcu. Poborów próbek dokonywano zgodnie z rocznym planem pracy, który ulegał niewielkim modyfikacjom w zależności od warunków hydrologicznych na rzece Wisłocze (nie obejmowały okresów nagłych wezbrań wód).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Zawartość fluorków, chlorków i siarczanów (VI) oraz przewodności elektrycznej właściwej, twardości i zasadowości ogólnej w wodach rzeki Wisłoki pochodzącej z ujęcia dla miasta Mielca wraz z parametrami statystycznymi przedstawiono w tabeli 1.

Fluorki

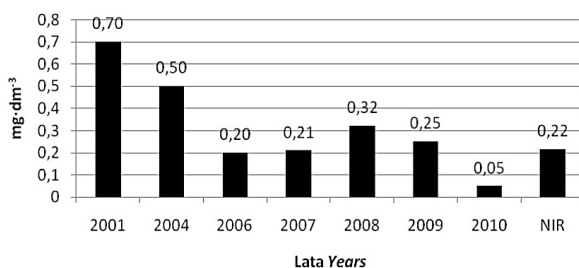
W latach 2001–2010 zawartość fluorków wykazywała trend malejący i nie przekraczała zawartości normatywnych dla wód określonych w Rozporządzeniu z 2002 r. [13] (rys. 1). W 2001 r. ich zawartość wyniosła $0,70 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i obniżyła się ponad

Tabela 1. Zawartość fluorków, chlorków i siarczanów (VI) oraz przewodności elektrycznej właściwej, twardości i zasadowości ogólnej w wodach rzeki Wisłoki

Table 1. The content of fluorides, chlorides and sulfates and value of electrical conductivity, total hardness and alkalinity in Wisłoka's waters

| L.p. | Wyszczególnienie <i>Specification</i> | Fluorki <i>Fluorides</i> | Chlorki <i>Chlorides</i> | Przewodność elektryczna właściwa <i>Electrical conductivity</i> | Twardość ogólna <i>Total hardness</i> | Zasadowość ogólna <i>Total alkali- nity</i> |
|------|--|----------------------------------|----------------------------------|--|---|---|
| | Jednostka | $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ | $\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ | $\text{mval} \cdot \text{dm}^{-3}$ |
| 1 | Minimum <i>Minimum</i> | 0,046 | 3,7 | 266 | 135,0 | 2,7 |
| 2 | Maksimum <i>Maximum</i> | 0,700 | 93,0 | 724 | 557,0 | 5,3 |
| 3 | Średnia <i>Medium</i> | 0,308 | 18,7 | 459 | 249,0 | 3,7 |
| 4 | Odchylenie standar- dowe <i>Standard deviation</i> | 0,195 | 11,9 | 71 | 81,0 | 0,7 |
| 5 | Współczynnik zmien- ności (%) <i>Variation of coefficient</i> | 63,2 | 63,7 | 15,4 | 32,5 | 17,9 |
| 6 | Trend zawartości w okresie badawczym <i>Trend of content in the study period</i> | malejący <i>diminishing</i> | malejący <i>diminishing</i> | malejący <i>diminishing</i> | rosnący <i>growing</i> | rosnący <i>growing</i> |

trzykrotnie do roku 2006 ($0,20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). W kolejnych dwóch latach zawartość fluorków wzrosła do poziomu $0,32 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2008). Od roku 2008 zawartość fluorków obniżyła się do poziomu $0,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w 2010 r. Wartość minimalna ($0,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) wystąpiła latem 2010 r., a maksymalna ($0,70 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) zimą 2001 r. Średnia zawartość z wielolecia osiągnęła wartość $0,31 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, odchylenie standardowe wynosiło $0,195 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a współczynnik zmienności wynosił 63,2% (tab. 1). Z niektórych badań [2, 16] wynika, że w wodach powierzchniowych, fluorki występują głównie w ilościach od dziesiątych części do $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zawartość fluorków w wodach rzeki Wisłoki nie różniła się od wyników z powyższych opracowań. Fluorki w Wisłocie oznaczano zazwyczaj w końcu wiosny (czerwiec). Jak podaje Jankowiak [5], w badaniach wody rzeki Warty stwierdzono, że najwyższe zawartości fluorków występowały w miesiącach jesiennych i zimowych. Ze względu na pomiary zawartości fluorków w terminie wiosennym i względnie wyrównane wartości pH próbek pobranej wody, nie można stwierdzić, jak kształtowała się zawartość fluorków w zależności od pory roku i pH wody.

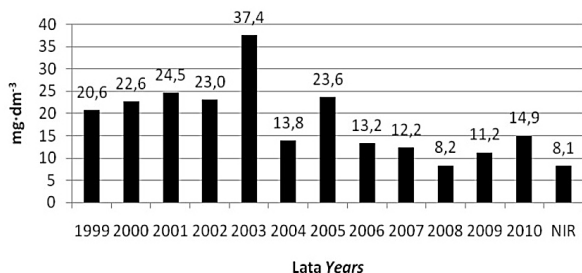


Rys. 1. Średnia zawartość fluorków w latach 2001–2010

Fig. 1. The medium content of fluorides in the years 2001–2010

Chlorki

Zawartość chlorków w Wisłocie wahała się w szerokim zakresie (rys. 2). Najniższą średnią zawartość stwierdzono w 2008 r. – $8,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a najwyższą w 2003 r. – $37,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki analiz, zawartość chlorków w okresie badawczym mieściła się w przedziale od $3,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (wiosną 2007 r.) do $93,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (zimą 2003 r.) i spełniała kryteria podane w Rozporządzeniu dotyczącym klasyfikacji wód powierzchniowych [13]. Średnia zawartość chlorków z wielolecia wyniosła $18,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, wartość odchylenia standardowego wynosiła $11,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a współczynnik zmienności wynosił 63,7% (tab. 1). W badaniach dotyczących innych rzek Polski [2, 4, 8, 9], w tym rzeki Wisły (pochodzących z różnych okresów), stwierdzono dużo większą zmienność zawartości chlorków ($17\text{--}1300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Najwyższa zawartość występowała w górnym biegu rzeki, poniżej zrzutu wód kopalnianych, natomiast przy ujściu do morza, średnia zawartość chlorków wynosiła $107 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Najczęściej wysokie zawartości chlorków stwierdzano poniżej miast,

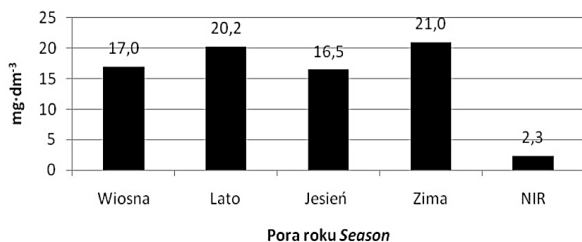


Rys. 2. Średnia zawartość chlorków w latach 1999–2010
Fig. 2. The medium content of chlorides in the years 1999–2010

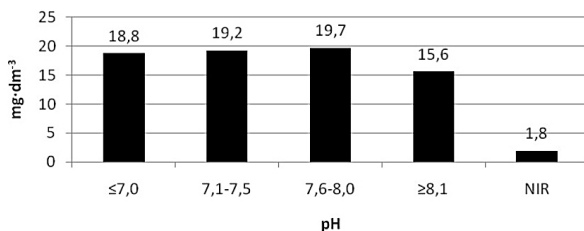
co było związane z odprowadzaniem ścieków z kolektorów spustowych (ścieki komunalne i z kanałów burzowych) [2, 4, 8, 9].

Analiza wyników badań ilości chlorków w zależności od pory roku wykazała, że największe ich zawartości oznaczano w miesiącach zimowych ($21,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz letnich ($20,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), a najmniejsze jesienią ($16,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) (rys. 3). W badaniach przeprowadzonych przez WIOŚ w Rzeszowie [16] stwierdzono także największe zawartości chlorków w sezonach letnim i zimowym. Zwiększona zawartość chlorków latem wynika z niskich stanów wód, natomiast zimą, ze stosowania związków zawierających chlor do odmrażania jezdni i chodników w miastach (np. chlorek sodu) [16].

Badając zmiany zawartości chlorków w zależności od wartości pH wody stwierdzono, że w przedziale od $\text{pH} < 7,0$ do $8,0$ zawartości te stopniowo zwiększały się, od $18,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $19,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Natomiast powyżej $\text{pH} 8,1$ średnia zawartość chlorków zmniejszyła się istotnie ($15,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), co stanowi wartość o ok. 21% mniejszą od maksymalnej (rys. 4). Chlorki są przeważnie solami dobrze rozpuszczalnymi w wodzie [2], zazwyczaj wraz ze wzrostem pH zwiększa się ich zawartość. W badaniach wód z rzeki Wisłoki występują podobne zależności – zawartość chlorków była większa w przedziale od $\text{pH} < 7$ do $8,0$. Natomiast przy wartościach pH powyżej $8,1$ zależności tej nie stwierdzono, co może wynikać z małej liczby próbek wody (tylko 8 z 78 wykazywało wartości pH powyżej $8,1$).



Rys. 3. Średnia zawartość chlorków w zależności od pory roku w latach 1999–2010
Fig. 3. The medium content of chlorides dependent of the season in the years 1999–2010



Rys. 4. Średnia zawartość chlorków w zależności od pH w latach 1999–2010

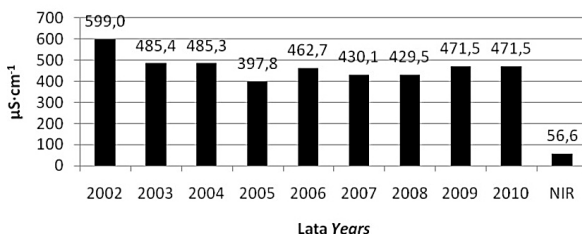
Fig. 4. The medium content of chlorides dependent of the pH value in the years 1999–2010

Siarczany (VI)

Zawartość siarczanów (VI) w wodach rzeki Wisłoki była analizowana tylko 2010 roku i wynosiła średnio $40,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 2002 r. [13] wody Wisłoki, ze względu na zawartości siarczanów (VI), spełniały kryteria kategorii A1 (zawartość zalecana dla tej kategorii wynosi $150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Jak podaje Dojlido zawartości siarczanów (VI) w wodach powierzchniowych, w zależności od rodzaju wody, wahają się od kilku do kilku tysięcy $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, przy czym dla rzek z terenu Polski, ich średnie zawartości nie przekraczają $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [2, 8, 9]. Zawartości siarczanów (VI) określone w rzece Wisłoce są poniżej wartości wymienianych w literaturze.

Przewodność elektryczna właściwa

Średnia przewodność elektryczna właściwa w badanych wodach wahała się, od $397,8 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ do $599,0 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, wykazując tendencję zniżkową w poszczególnych latach (rys. 5). Najniższą wartość przewodności zmierzono wiosną 2005 r. ($266 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), a najwyższą jesienią 2002 r. ($724 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), co pozwala zaszeregować wody Wisłoki w kategorii A1 [13]. Średnia wartość przewodności z wielolecia wyniosła $459,0 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, przy niewielkim współczynniku zmienności (15,4%) i odchyleniu standardowym ($71,0 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) (tab. 1). Przewodność elektryczna właściwa wód powierzchniowych waha się przeciętnie w granicach od 50 do $1000 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ i zależy w przeważającym stopniu od mineralnego zanieczyszczenia wody [2, 9, 10]. Dlatego



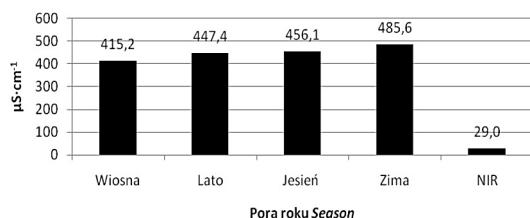
Rys. 5. Średnia wartość przewodności elektrycznej właściwej w latach 2002–2010

Fig. 5. The medium value of electrical conductivity in the years 2002–2010

ważnym czynnikiem wpływającym na klasyfikację wód, ze względu na wartość przewodności, jest stopień ich zanieczyszczenia, głównie ściekami komunalnymi oraz zanieczyszczeniami spływającymi z obszarów rolniczych [3, 14, 17, 18]. Badania przeprowadzone w latach 70-tych i 80-tych [2] wykazały, że przewodności w rzece Skawie wynosiły od 160 do 520 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, natomiast w rzece Wiśle (na wysokości Warszawy) od 380 do 1360 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Wartości przewodności zmierzonej w wodach rzeki Wisłoki na wysokości miasta Mielca, są zbliżone lub niższe od przewodności wód innych rzek Polski [2, 9, 10].

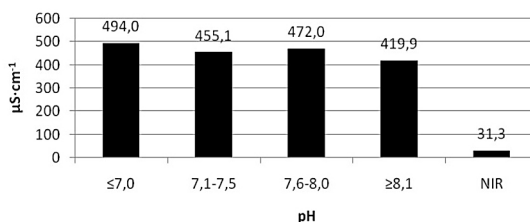
Nie zaobserwowano znacząco wyraźnych wahań sezonowych przewodności w wodzie. Niemniej jednak stwierdzono najniższe wartości wiosną (415,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), a najwyższe zimą (485,6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Różnica pomiędzy wiosenną a zimową wartością przewodności elektrycznej właściwej wynosiła blisko 15% i była statystycznie istotna (rys. 6). Przewodność zwiększała się systematycznie w kolejnych porach roku począwszy od wiosny do zimy (rys. 6).

Przewodność elektryczna właściwa wody nie wykazywała jednoznacznych zmian w zależności od wartości pH wody. Średnia wartość przewodności wynosiła 494 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ przy wartości pH poniżej 7,0, natomiast przy pH od 7,1 do 7,5 przewodność ta zmniejszyła się do wartości 455 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a w granicach pH od 7,6 do 8,0 wzrosła się do wartości 472 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Po przekroczeniu $\text{pH} > 8,1$ ponownie zmniejszyła się do wartości 419 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (rys. 7).



Rys. 6. Średnia wartość przewodności elektrycznej właściwej w zależności od pory roku w latach 2002–2010

Fig. 6. The medium value of electrical conductivity dependent of the season in the years 2002–2010



Rys. 7. Średnie wartości przewodności elektrycznej właściwej w zależności od pH w latach 2002–2010

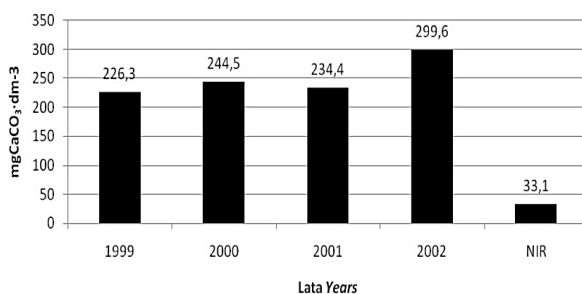
Fig. 7. The medium value of electrical conductivity dependent of the pH value in the years 2002–2010

Twardość ogólna

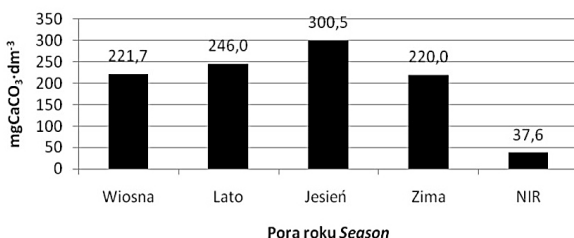
Twardość ogólna wód w rzece Wisłocze wahała się w latach 1999–2002 – od 226,3 mg CaCO₃·dm⁻³ do 299,6 mg CaCO₃·dm⁻³, wykazując trend rosnący. Najniższa średnia wartość wystąpiła w 1999 r. (226,3 mgCaCO₃·dm⁻³), a najwyższa w ostatnim roku badań (299,6 mgCaCO₃·dm⁻³) (rys. 8).

Rozporządzenie dotyczące klasyfikacji wód powierzchniowych z 1991 r. [12] określa, że twardość ogólna dla klasy I nie powinna przekraczać poziomu 350,0 mgCaCO₃·dm⁻³. Z analizy powyższych danych wynika, że średnie twardości w badanym przedziale czasu mieściły się w granicach wód klasy I [12] (rys. 8). Minimum dla tego parametru wód powierzchniowych oznaczono zimą 2002 r. (135,0 mgCaCO₃·dm⁻³), a maksimum jesienią tego samego roku (557,0 mgCaCO₃·dm⁻³). Parametry statystyczne określające wyniki badań twardości ogólnej w latach 1999–2002 zamieszczono w tabeli 1.

Jak podaje Dojlido, Nyc, Pokładek, Hulisz i in. [2, 4, 8], zwykle wraz ze zwiększaniem się zanieczyszczenia wód powierzchniowych rośnie ich twardość. Z wyników badań jakie wykonywano w wodach rzeki Wisłoki wynika, że poziom zanieczyszczeń w badanym okresie wzrastał [16], ale twardości ogólne jakie zmierzono w wodach tej rzeki nie odbiegały od tej cechy w wodach innych rzek, jak np. Skawa: 55–200 mgCaCO₃·dm⁻³, Bug: 140–260 mgCaCO₃·dm⁻³, Wisła w War-



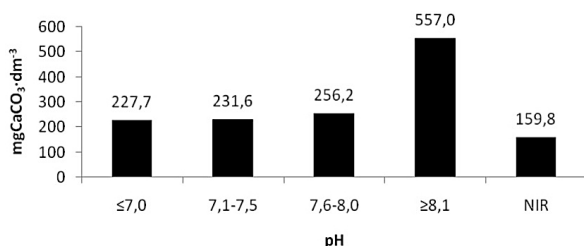
Rys. 8. Średnia wartość twardości ogólnej w latach 1999–2002
Fig. 8. The medium value of total hardness in the years 1999–2002



Rys. 9. Średnia wartość twardości ogólnej w zależności od pory roku w latach 1999–2002
Fig. 9. The medium value of total hardness dependent of the season in the years 1999–2002

szawie: $210\text{--}300 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$, Elk: $170\text{--}230 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ Zdrojek: $136\text{--}197 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ [2, 4, 8]. Analiza średniej twardości wody w zależności od pory roku wykazała najwyższe wartości jesienią ($300,5 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$), a najniższe zimą ($220,0 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$) (rys. 9).

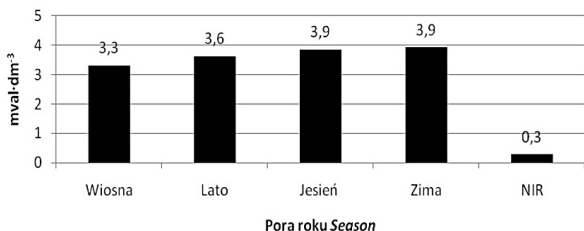
W zależności od wartości pH wody najwyższe średnie twardości występowały przy pH powyżej 8,1 ($557,0 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$), a najniższe przy pH poniżej 7 ($227,7 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$) (rys. 10). Twardość wody zależy od występowania w niej kationów o charakterze zasadowym: wapnia i magnezu. Wyniki badań potwierdzają ogólną prawidłowość, że wraz ze wzrostem pH rośnie twardość ogólna wody.



Rys. 10. Średnie wartości twardości ogólnej w zależności od pH w latach 1999–2002
Fig. 10. The medium value of total hardness dependent of the pH value in the years 1999–2002

Zasadowość ogólna

Średnia zasadowość ogólna wahała się od $3,5 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$ w roku 1999 do $3,9 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$ w roku 2000. Minimum oznaczono latem 1999 roku ($2,7 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$), maksimum także latem 2000 roku ($5,3 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$). Stwierdzono niewielkie różnice statystyczne wyników badań. Odchylenie standardowe wynosiło $0,7 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$ a współczynnik zmienności wynosił 18% (tab. 1). Ocena zasadowości ogólnej ze względu na porę roku wykazała, że najniższe wartości w badanym okresie występowały wiosną ($3,3 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$), a najwyższe jesienią i zimą ($3,9 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$), przy czym zmiany te są na granicy statystycznej istotności (rys. 11). Niewielka ilość pobranych próbek do analiz i małe zróżnicowanie wartości pH pomiędzy nimi uniemożliwiło określenie wpływu wartości pH na ogólną zasadowość wody z rzeki Wisłoki.



Rys. 11. Średnia wartość zasadowości ogólnej w zależności od pory roku w latach 1999–2000
Fig. 11. The medium value of total alkalinity dependent of the season in the years 1999–2000

WNIOSKI

1. Średnie zawartości fluorków i chlorków w wodach rzeki Wisłoki pochodzącej z ujęcia wody dla miasta Mielca, wykazywały trend malejący w latach prowadzonych pomiarów.
2. Średnia przewodność elektryczna właściwa, twardość i zasadowość ogólna badanych wód charakteryzowała niewielka zmienność w poszczególnych latach. Przewodność elektryczna właściwa wykazywała trend malejący, a twardość i zasadowość ogólna wody trend rosnący.
3. Wskaźniki chemiczne i fizykochemiczne wód rzeki Wisłoki wykazywały zmienność w zależności od pory roku i wartości pH wody. Największą zmienność stwierdzono dla twardości ogólnej i zawartości chlorków w zależności od pH wody. Zróżnicowanie determinowane porą roku wykazano w przypadku przewodności elektrycznej właściwej, twardości i zasadowości ogólnej wody. Zawartość fluorków i siarczanów (VI) nie była klasyfikowana w zależności od wartości pH wody i pory roku.
4. Badane parametry wód powierzchniowych spełniały kryteria jakości określone w normach prawnych dopuszczających je do zaopatrywania ludności w wodę przeznaczoną do spożycia.

LITERATURA

1. Allan J.D. 1998. Chemizm wód płynących. [W:] Ekologia wód płynących. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 36–59.
2. Dojlido J.R. 1995. Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok, 46–54, 60–62, 77–80, 152–154, 164–170.
3. Grabińska B. 2011. Zmiany jakości wód rzecznych na tle zróżnicowania warunków przyrodniczych oraz sposobu użytkowania zlewni. [W:] Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim. Współ. Probl. Kształ. i Ochr. Środ., Olsztyn, 223–253.
4. Hulisz P., Skalska E. 2005. Zmiany właściwości wód Wisły oraz gleb pod wpływem oddziaływania ścieków przemysłu sodowego. Inżynieria Ekologiczna nr 11, 144–145.
5. Jankowiak A., Walkowiak-Cyplik F. 1972. Dynamika zmian stężeń związków fluoru w wodzie wodociągowej miasta Poznania. [W:] Gaz, Woda, Tech. Sanit. 46, nr 1, 5–7.
6. Jaroń-Warszyńska R., Nawrot J., Sikora A. 2002. Ochrona wód powierzchniowych. [W:] Stan środowiska w województwie podkarpackim w 2001r. WIOŚ w Rzeszowie, Wyd. BMŚ, 53–141.
7. Makina J., Dunnete D., Kowalik P. 1996. Water pollution in Poland. European Water Pollution Control, 6(2), 21–26.
8. Nyc K., Pokładek R. 2002. Poprawa jakości wody przez regulowanie jej odpływu z terenów zmeliorowanych. Inżynieria Ekologiczna nr 6, 146–150.
9. Olszewska B., Krzemińska A. 2007. Jakość wód rzeki Jeziorzki w latach 1995–2003. Inżynieria Ekologiczna nr 18, 190–192.

10. Ostrowski K., Policht A., Rajda W., Bogdał A. 2007. Zmiany przewodności elektrolitycznej i stężeń biogenów w wodzie z biegiem ciekłu odwadniającego małą zlewnię rolniczą. *Inżynieria Ekologiczna* nr 18, 195–196.
11. Pawełek J. 1998. Ochrona jakości i zasobów wód. Zasady racjonalnej gospodarki wodą. Materiały z VIII Międz. Konf. Nauk.-Tech., Zakopane-Kościelisko, 17–19.06.1998 r.
12. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dn. 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzone do wód lub do ziemi (Dz. U. Nr 116, poz. 503).
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz. U. Nr 204, poz. 1728).
14. Skonieczek P. 2011. Zagrożenia wód na obszarach wiejskich, (w:) Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim, Współ. Probl. Kształ. i Ochr. Środ., Olsztyn, 87–107.
15. Skorbiłowicz E. 2005. Wapń oraz magnez w osadach dennych rzeki zlewni Górnej Narwi i jej dopływów”, *Inżynieria Ekologiczna* nr 12, 68–69.
16. Stan środowiska w województwie podkarpackim w latach 1999-2008. WIOŚ w Rzeszowie. BMŚ, Rzeszów 2009, 48–84.
17. Szymczyk S. 2011. Zagroda wiejska jako źródło zanieczyszczenia wód. [W:] Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim. Współ. Probl. Kształ. i Ochr. Środ., Olsztyn, 107–121.
18. Szymczyk S., Rafałowska M. 2011. Wpływ intensywnej produkcji rolniczej i melioracji odwadniających na jakość wód powierzchniowych i gruntowych. [W:] Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim. Współ. Probl. Kształ. i Ochr. Środ., Olsztyn, 121-137.
19. Zawada A. 2002. Ogólna charakterystyka geograficzno-gospodarcza województwa podkarpackiego. [W:] Stan środowiska w województwie podkarpackim w 2001 r. WIOŚ w Rzeszowie, Wyd. BMŚ, 9–19.

SELECTED PHYSICOCHEMICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SURFACE WATER OF WISŁOKA FOR CONSUMPTION

Summary. Electrical conductivity, total hardness and total alkalinity are the physicochemical and chemical characteristics of surface water, which significantly affect their quality. Also the content of such compounds as chlorides, fluorides and sulfates is important for water and decides on their destiny. As it comes from the analysis conducted over the past several years (1997–2010), the content of fluorides and chlorides in surface waters of Wisłoka, at the height of the city Mielec, showed a downward trend. Also the value electrical conductivity showed a downward trend. While the value of total hardness and total alkalinity, over the period of time, showed a rising trend. There also appeared the variability of the analyzed results, associated with the season and the pH of the water.

Key words: fluorides, chlorides, sulfates, conductivity, hardness, alkalinity.