

Rafał KOZŁOWSKI<sup>1</sup>, Joanna PRZYBYLSKA<sup>2</sup> i Mirosław SZWED<sup>1,2</sup>

## CHEMIZM MAŁYCH RZEK WYŻYNNYCH NA PRZYKŁADZIE GÓR ŚWIĘTOKRZYSKICH

### PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF WATER FROM SMALL UPLAND RIVERS IN THE ŚWIĘTOKRZYSKIE MOUNTAINS

**Abstrakt:** Badania wykonano w ośmiu przekrojach zlokalizowanych na sześciu małych rzekach wyżynnych odwadniających centralne partie Gór Świętokrzyskich, tj. Lubrzance, Gawlicy i Belniance (zlewnia Nidy) oraz Psarce, Czarnej Wodzie i Pokrzywiance (zlewnia Kamiennej). Zlewnie badanych rzek charakteryzował zróżnicowany udział poszczególnych form pokrycia terenu. Dominowały użytki rolne i lasy, a udział zabudowy był niewielki. W półroczu zimowym od XI 2015 do IV 2016 r. w cyklu miesięcznym wykonywano badania terenowe i analizę pobranych próbek wody. Oznaczano temperaturę, pH, przewodność elektrolityczną, stężenie tlenu rozpuszczonego, wodorowęglanów i głównych jonów. Stwierdzono, że najbardziej stabilną pod względem dynamiki stężeń większości jonów jest Czarna Woda o zlewni w ponad 80% pokrytej lasami. Największe wahania odnotowano w wodach Psarki w profilu Trzcianka z największym udziałem użytków rolniczych. Stwierdzono istotne dodatnie korelacje pomiędzy stężeniami  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{NO}_3^-$  a udziałem terenów antropogenicznych w zlewni. Stężenia  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{NO}_3^-$  były istotnie pozytywnie skorelowane z powierzchnią terenów rolnych. Zwiększony udział lasów wpływał ujemnie na wartość pH, stężenie  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{NO}_3^-$ . Wskazano także na oddziaływanie punktowych i liniowych źródeł zanieczyszczeń na chemizm badanych rzek.

**Słowa kluczowe:** jakość wód, zróżnicowanie form pokrycia terenu, Corine Land Cover

### Wprowadzenie

Rolnictwo i urbanizacja zlewni są najpoważniejszym źródłem zanieczyszczeń środowisk wodnych. Spływ nawozów, ścieki hodowlane i wzmoczona erozja, wynikające z rolniczego użytkowania terenu, oraz ścieki komunalne związane z rozwojem osadnictwa, są główną przyczyną eutrofizacji wód. Zależności pomiędzy sposobem zagospodarowania zlewni a jakością wód rzecznych były przedmiotem licznych badań, zarówno w kraju [1-5], jak i zagranicą [6-8]. Celem pracy jest analiza wpływu użytkowania terenu zlewni na parametry fizykochemiczne wód małych rzek wyżynnych w półroczu zimowym.

### Obszar badań

Obszar badań położony jest w mezoregionie Góry Świętokrzyskie, na terenie Wyżyny Małopolskiej, w południowo-wschodniej Polsce. Badaniami objęto zlewnie sześciu małych rzek wyżynnych - Lubrzanka, Gawlicy i Belnianki (zlewnia Nidy) oraz Psarki, Czarnej Wody i Pokrzywianki (zlewnia Kamiennej). Powierzchnie zlewni badawczych wynosiły od 22,35 km<sup>2</sup> (Belnianka) do 96,43 km<sup>2</sup> (Lubrzanka profil Ameliówka). Analizowany obszar jest bardzo zróżnicowany pod względem budowy geologicznej. Dominują czwartorzędowe pokrywy lessowe, zajmujące ok. 55% powierzchni zlewni Psarki (profil Trzcianka) i od 10 do 30% powierzchni pozostałych zlewni, oraz sylurskie łupki, obejmujące ponad 30%

<sup>1</sup> Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, email: rafalka@ujk.kielce.pl

<sup>2</sup> Instytut Geografii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, email: joanna.przybylska@tbp.org.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

zlewni Lubrzanki, Gawlicy i Czarnej Wody. Kambryjskie piaskowce i kwarcyty, budujące pasmo główne Łysogór, stanowią po kilkanaście procent powierzchni badanych zlewni, z wyjątkiem Psarki. Dewońskie piaskowce i kwarcyty Pasma Klonowskiego mają istotny udział w budowie zlewni Psarki (profil Bodzentyn) i Lubrzanki (profil Brzezinki). Ponadto w badanych zlewniach w różnym udziale występują plejstoceńskie piaski i gliny (Belnianka, Gawlica, Lubrzanka), dolnotriasowe łupki oraz dewońskie margle i dolomity (Psarka).

W analizowanych zlewniach przeważają tereny rolnicze i leśne, obecna jest zabudowa wiejska i jedna większa miejscowość (Bodzentyn; 2,2 tys. mieszkańców). W Bodzentynie (zlewnia Psarki do profilu Trzcianka) funkcjonuje mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków o przepustowości 1000 m<sup>3</sup>/d; trzy mniejsze oczyszczalnie zlokalizowane są w Świętej Katarzynie (zlewnia Gawlicy, przepustowość 150 m<sup>3</sup>/d), w Woli Szczygiełkowej (zlewnia Pokrzywianki; przepustowość 48 m<sup>3</sup>/d) [9] oraz w Barczy (zlewnia Lubrzanki; przepustowość 250 m<sup>3</sup>/d) [10]. Liniowymi źródłami zanieczyszczeń w badanym obszarze są drogi: krajowa nr 7 (przecinająca Lubrzankę w źródłowym odcinku), wojewódzkie - nr 751 (w zlewni Psarki, Czarnej Wody i Pokrzywianki), 752 (w zlewni Czarnej Wody i Gawlicy), 753 (na odcinku kilku km przebiegająca wzdłuż doliny Belnianki i jej dopływu) oraz sieć dróg lokalnych. Zwarte kompleksy leśne w obszarze badań wchodzi w skład Świętokrzyskiego Parku Narodowego.

## Metodyka

W półroczu zimowym od XI 2015 do IV 2016 r. w cyklu miesięcznym wykonywano badania terenowe i analizę pobranych próbek wody. W terenie oznaczano temperaturę, pH, przewodność elektrolityczną i stężenie tlenu rozpuszczonego, wykorzystując przenośny analizator EUTECH PCD650. Badania terenowe i pobór próbek wykonywano każdorazowo w godzinach porannych. Próbkę wody analizowano w Laboratorium Badań Środowiska Katedry Ochrony i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Zawartość wodorowęglanów oznaczano, miareczkując 0,1M HCl. Stężenia jonów oznaczano za pomocą chromatografu jonowego DIONEX ICS-3000 wyposażonego w kolumnę analityczną IonPac CS16 3x250 mm (kationy) i IonPac AS18 2x250 mm (aniony). Każdorazowo do kontroli jakości uzyskanych wyników wykorzystywano certyfikowany materiał referencyjny KEIJM-02 *Environment Canada*. Analizę udziału poszczególnych form pokrycia terenu wykonano na podstawie warstw wektorowych Corine Land Cover 2012 [11] w oprogramowaniu ArcGis 9.3. Granice zlewni badawczych wyznaczono na podstawie Mapy Podziału Hydrologicznego Polski (1:10000), zamykając zlewnie w profilach badawczych na podstawie map topograficznych i hydrograficznych. Do analiz statystycznych zastosowano program STATISTICA 12 (test korelacji porządku rang Spearmana).

## Wyniki

Zlewnie badanych rzek charakteryzował zróżnicowany udział poszczególnych form pokrycia terenu, dominowały użytki rolne i lasy, a udział zabudowy był niewielki (tab. 1, rys. 1). Najwyższy, blisko 20%, udział terenów antropogenicznych występował w zlewni Psarki w obydwu przekrojach badawczych, a najniższy (1,9%) - Czarnej Wody. Zlewnię tej

rzeki charakteryzował najwyższy, ponad 80% udział lasów. Dominację terenów leśnych (> 50%) stwierdzono ponadto w zlewni Lubrzanki, w obydwu badanych przekrojach, a terenów rolniczych - w zlewni Psarki i Belnianki. Zlewnie Gawlicy i Pokrzywianki charakteryzowały się podobnym udziałem terenów rolnych i leśnych przy niewielkim (< 10%) udziale zabudowy.

Tabela 1

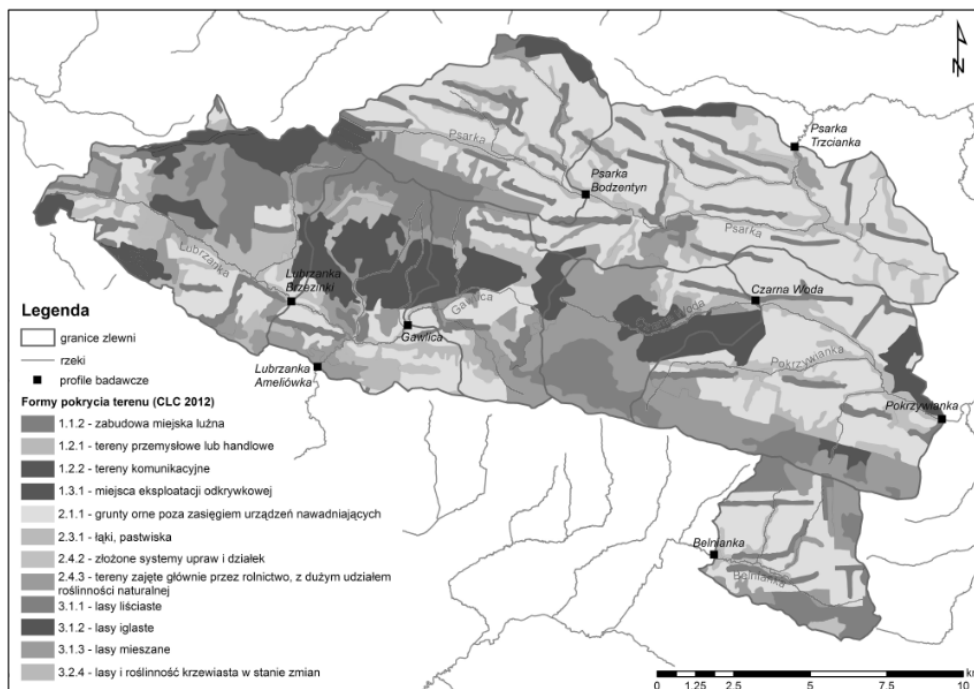
Charakterystyka zlewni badawczych pod względem form pokrycia terenu  
(obliczenia własne w programie ArcGis 9.3, na podstawie [11])

Table 1

The characteristics of researched catchment areas in terms of land cover  
(analysed in ArcGis 9.3, based on [11])

Nazwa profilu	Lubrzanka Brzezinki	Lubrzanka Ameliówka	Gawlica	Psarka Bodzentyn	Psarka Trzcianka	Czarna Woda	Pokrzywianka	Belnianka
Powierzchnia zlewni [km <sup>2</sup> ]	43,77	96,43	23,12	34,37	86,88	23,47	72,24	22,35
<b>Udział poszczególnych form pokrycia terenu zlewni [%]</b>								
<b>Tereny antropogeniczne</b>	<b>9,46</b>	<b>7,60</b>	<b>8,49</b>	<b>19,59</b>	<b>19,85</b>	<b>1,90</b>	<b>5,04</b>	<b>10,23</b>
<b>Tereny rolne, w tym:</b>	<b>37,58</b>	<b>41,04</b>	<b>47,84</b>	<b>50,69</b>	<b>63,51</b>	<b>15,65</b>	<b>45,50</b>	<b>54,93</b>
Grunty orne	17,31	19,47	26,12	24,24	29,20	8,11	32,75	44,52
Łąki, pastwiska	14,64	11,94	8,19	19,56	20,00	4,61	8,35	4,47
<b>Lasy, w tym:</b>	<b>52,96</b>	<b>51,36</b>	<b>43,67</b>	<b>29,72</b>	<b>16,64</b>	<b>82,45</b>	<b>49,46</b>	<b>34,84</b>
Lasy liściaste	16,41	12,95	9,61	14,20	6,28	18,61	9,97	21,18
Lasy iglaste	18,48	22,93	22,63	7,68	5,43	24,14	14,29	0,00
Lasy mieszane	12,65	11,57	11,43	4,30	3,37	39,70	23,96	13,66

W badanych rzekach stwierdzono istotne różnice średniej wartości i sezonowej zmienności analizowanych parametrów fizykochemicznych wód (tab. 2). Średnia wartość temperatury wahała się od 3,7°C (Lubrzanka Ameliówka) do 5,2°C (Gawlica). We wszystkich badanych punktach przebieg zmian temperatury był podobny - najniższe wartości odnotowano w styczniu i w lutym, wtedy też stwierdzano najwyższe stężenia tlenu rozpuszczonego. Najwyższe średnie stężenie tlenu odnotowano w Belniance (13,86 mg·dm<sup>-3</sup>), a najniższe w Gawlicy (12,08 mg·dm<sup>-3</sup>). Największe wahania odnotowano w Gawlicy (10,34-13,41 mg·dm<sup>-3</sup>), najmniejsze w Pokrzywiance (12,94-14,46 mg·dm<sup>-3</sup>). Wartość pH nie podlegała kierunkowym zmianom w okresie badań, najwyższą średnią arytmetyczną stwierdzono w Psarce profil Trzcianka (pH 7,72), a najniższą w Lubrzance profil Brzezinki (pH 7,11). Również zawartość wodorowęglanów nie wykazywała kierunkowych zmian. Najniższą średnią odnotowano w Czarnej Wodzie (40,97 mg·dm<sup>-3</sup>), a najwyższą w Psarce profil Trzcianka (248,98 mg·dm<sup>-3</sup>). Najbardziej stabilna pod względem stężeń HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> była Czarna Woda (28,06-61,00 mg·dm<sup>-3</sup>), a największe wahania odnotowano w Pokrzywiance (74,42-178,12 mg·dm<sup>-3</sup>). We wszystkich profilach przewodność elektrolityczna stopniowo obniżała się w okresie badań. Najwyższą średnią odnotowano w Psarce profil Trzcianka (573,8 μS·cm<sup>-1</sup>), a najniższą w Czarnej Wodzie (215,1 μS·cm<sup>-1</sup>). Największe wahania stwierdzono w Pokrzywiance (262,6-539,2 μS·cm<sup>-1</sup>), najbardziej stabilna okazała się Belnianka (196,4-302,8 μS·cm<sup>-1</sup>).



Rys. 1. Formy pokrycia terenu badanych zlewni małych rzek wyżynnych (opracowanie własne w programie ArcGis 9.3, na podstawie [11])

Fig.1. Land cover in researched catchment areas of small upland rivers (analysed in ArcGis 9.3, based on [11])

We wszystkich profilach stężenie jonów  $\text{NO}_2^-$  wyraźnie obniżało się w okresie badań. Najwyższe średnie stężenie odnotowano w Psarce - w obydwu profilach po  $1,42 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , najniższe w Lubrzance Brzezinki ( $0,35 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Największe wahania odnotowano w Psarce Trzcianka ( $0,08$ - $2,27 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), najbardziej stabilna pod względem stężeń tego jonu była Gawlica ( $0,39$ - $1,01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Stężenia  $\text{NO}_3^-$  nie wykazywały kierunkowej tendencji, przy czym w większości punktów najwyższe wartości odnotowano w lutym. Najwyższe średnie stężenie stwierdzono w Psarce Trzcianka ( $9,90 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), najniższe w Czarnej Wodzie ( $3,07 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Największe wahania wystąpiły w Psarce Trzcianka ( $1,14$ - $14,13 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), najbardziej stabilna była Lubrzanka Ameliówka ( $3,52$ - $6,91 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Najwyższe średnie stężenie jonów amonowych odnotowano w Belnianie ( $2,77 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), przy czym wpływ na tak wysoką średnią miał wynik z kwietnia ( $13,65 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), a najniższe w Psarce Bodzentyn ( $0,43 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Największe wahania stwierdzono w Belnianie ( $0,08$ - $13,65 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), najbardziej stabilna była Czarna Woda ( $0,18$ - $0,82 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Stężenia jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  były stosunkowo niskie i nie wykazywały kierunkowej tendencji. Najwyższe średnie stężenie odnotowano w Lubrzance profil Brzezinki ( $0,16 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), najniższe w Belnianie ( $0,018 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). W okresie badań obniżało się stężenie siarczanów. Najwyższe średnie stężenie odnotowano w Lubrzance Brzezinkach ( $69,81 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), gdzie stwierdzono również największe

wahania stężenia tego anionu w poszczególnych miesiącach (41,34-107,36 mg·dm<sup>-3</sup>), a najniższe w Belnianie (35,82 mg·dm<sup>-3</sup>). Najbardziej stabilna była Psarka Bodzentyn (32,43-39,65 mg·dm<sup>-3</sup>). Najwyższe stężenia jonów magnezu we wszystkich punktach odnotowano w marcu. Najwyższym średnim stężeniem charakteryzowała się Psarka profil Trzcianka (22,15 mg·dm<sup>-3</sup>), a najniższym Czarna Woda (8,07 mg·dm<sup>-3</sup>). Najbardziej stabilna pod względem stężenia Mg<sup>2+</sup> była Czarna Woda (4,25-12,76 mg·dm<sup>-3</sup>), a największe różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami odnotowano w Psarce Trzcianka (3,81-49,57 mg·dm<sup>-3</sup>). W badanym okresie stężenie kationów potasu nie wykazywało kierunkowych zmian. Najniższe średnie stężenie odnotowano w Czarnej Wodzie (1,42 mg·dm<sup>-3</sup>), a najwyższe w Belnianie (11,74 mg·dm<sup>-3</sup>), przy czym wpływ na tak wysoką średnią miał pomiar z kwietnia, kiedy to odnotowano bardzo wysokie stężenie (52,84 mg·dm<sup>-3</sup>, w porównaniu do średniej za okres IX-III: 3,52 mg·dm<sup>-3</sup>). Poza Belnianką, pozostałe rzeki były dość stabilne pod względem stężeń K<sup>+</sup>, których różnice pomiędzy poszczególnymi miesiącami wynosiły maksymalnie 4,07 mg·dm<sup>-3</sup> (Gawlica). Stężenie jonów wapnia w okresie badań podlegało wahaniom, na ogół jednak najwyższe stężenia notowano w listopadzie, a najniższe w lutym. Najwyższe średnie stężenie odnotowano w Psarsce profil Trzcianka (73,64 mg·dm<sup>-3</sup>), była to również najmniej stabilna pod względem stężeń tego jonu rzeka (16,62-104,80 mg·dm<sup>-3</sup>), a najniższe w Belnianie (28,59 mg·dm<sup>-3</sup>). Najmniejsze wahania odnotowano w Czarnej Wodzie (18,88-42,43 mg·dm<sup>-3</sup>).

Najwyższe średnie stężenie chlorków odnotowano w Lubrzance profil Brzezinki (36,56 mg·dm<sup>-3</sup>), najniższe w Czarnej Wodzie (10,36 mg·dm<sup>-3</sup>). Na wszystkich stanowiskach stężenia Cl<sup>-</sup> stopniowo obniżały się w okresie badań, wyjątkiem była Belnianka, gdzie w kwietniu odnotowano najwyższe stężenie ze wszystkich badanych próbek: 62,53 mg·dm<sup>-3</sup>. Najbardziej stabilna pod względem stężeń chlorków była Czarna Woda (8,37-11,76 mg·dm<sup>-3</sup>). Również średnie stężenia kationów sodu najwyższe były w Lubrzance Brzezinki (34,25 mg·dm<sup>-3</sup>), a najniższe w Czarnej Wodzie (10,97 mg·dm<sup>-3</sup>). Na wszystkich stanowiskach stężenie Na<sup>+</sup> stopniowo obniżało się w okresie badań, aż do znaczącego wzrostu w marcu, z wyjątkiem Belnianki, gdzie najwyższe stężenie odnotowano w kwietniu.

Przez cały okres badań stężenie fluorków utrzymywało się na zbliżonym poziomie, nieco wyższym jedynie w Psarce profil Trzcianka (średnio 0,12 mg·dm<sup>-3</sup>). Wyjątkiem był kwietniowy pomiar w Lubrzance profil Brzezinki, gdzie odnotowano wyjątkowo wysokie, odbiegające od średniej stężenie (0,68 mg·dm<sup>-3</sup>, podczas gdy średnia za XI-III: 0,06 mg·dm<sup>-3</sup>). Średnie stężenie jonów litu w każdym z punktów było niższe niż 0,01 mg·dm<sup>-3</sup> i nie przekraczało wartości typowej dla niezanieczyszczonych wód powierzchniowych - 0,04 mg·dm<sup>-3</sup> [12]. Najwyższe stężenia we wszystkich punktach odnotowano w marcu (maksymalnie 0,037 mg·dm<sup>-3</sup> - Psarka Trzcianka); wyjątkiem była Belnianka, w której, tak jak w przypadku kationów sodu, stężenie litu najwyższe było w kwietniu (0,025 mg·dm<sup>-3</sup>).

Dla zobrazowania zależności pomiędzy dominującymi formami pokrycia terenu w zlewniach badawczych a wynikami pomiarów parametrów fizykochemicznych wykonano macierz korelacji (tab. 3). Stwierdzono istotne pozytywne korelacje pomiędzy wartością pH, zawartością wodorowęglanów, stężeniem jonów wapnia, magnezu i azotanów a udziałem terenów antropogenicznych w zlewni. Udział terenów rolnych

w istotny sposób zwiększał wartość pH i stężenie azotanów. Wyszczególnione z tej kategorii grunty orne były pozytywnie skorelowane ze stężeniami jonu amonowego i potasowego, a łąki i pastwiska - z przewodnością elektrolityczną, stężeniem wodorowęglanów, magnezu, wapnia i fluorków. W przypadku lasów istotne negatywne korelacje stwierdzono pomiędzy udziałem w zlewni lasów ogółem a wartością pH, zawartością wodorowęglanów, jonów magnezu i azotanów oraz udziałem lasów iglastych a wartością pH i lasów mieszanych a zawartością azotanów.

Tabela 2

Wyniki badań analizowanych wód w półroczu zimowym - średnia, min., max

Table 2

The results of water analyses in winter half-year - average, min., max

Parametr		Lubran- ka Brzezinki	Lubran- ka Ame- liówka	Gawlica	Psarka Bodzen- tyn	Psarka Trzcian- ka	Czarna Woda	Pokrzy- wianka	Belnian- ka
Temp.	[°C]	4,1	3,7	5,2	5,1	4,6	4,4	4,6	4,7
		0,2-8,3	0,1-8,8	2,2-10,6	1,5-10,0	0,6-9,2	0,1-9,4	0,3-9,6	0,1-9,5
pH	[-]	7,11	7,34	7,35	7,70	7,72	7,17	7,58	7,51
		6,77-7,91	7,19-7,78	7,17-7,62	7,42-7,89	7,28-8,02	6,86-7,64	7,28-7,76	7,03-7,84
SEC	[μS·cm <sup>-1</sup> ]	407,7	313,5	278,5	371,0	573,8	215,1	370,7	238,0
		292,5- 538,9	234,1- 436,0	196,5- 375,9	316,8- 456,3	492,2- 681,8	145,0- 279,5	262,6- 539,2	196,4- 302,8
DO		12,92	13,63	12,08	13,46	13,07	13,41	13,63	13,86
		11,53- 14,19	12,14- 14,46	10,34- 13,41	12,53- 14,13	11,34- 14,44	12,17- 14,37	12,94- 14,46	12,88- 14,66
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		66,90	56,83	60,90	141,42	248,98	40,97	122,00	63,54
		31,72- 92,72	29,28- 75,03	31,11- 84,18	115,29- 185,44	208,62- 290,36	28,06- 61,00	74,42- 178,12	44,53- 84,18
Li <sup>+</sup>		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
		0,0015- 0,036	0,0014- 0,029	0,0013- 0,031	0,0014- 0,029	0,0017- 0,037	0,0017- 0,032	0,0013- 0,029	0,0006- 0,0254
Na <sup>+</sup>		34,25	23,25	18,14	13,89	19,62	10,97	15,55	22,74
		11,63- 78,73	10,33- 53,01	7,57- 37,41	8,30- 33,95	5,60- 53,95	5,97- 25,97	7,76- 33,98	8,04- 56,91
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0,87	0,63	1,12	0,43	1,04	0,59	0,57	2,77
		0,15-2,17	0,16-1,14	0,13-4,02	0,05-1,00	0,28-2,26	0,18-0,82	0,06-1,71	0,08- 13,65
Mg <sup>2+</sup>	[mg·dm <sup>-3</sup> ]	9,79	8,71	9,63	16,36	22,15	8,07	12,81	9,27
		5,04- 17,06	4,71- 14,93	4,68- 15,42	8,88- 29,36	3,81- 49,57	4,25- 12,76	5,56- 22,19	4,19- 15,12
K <sup>+</sup>		3,86	3,41	3,72	3,05	3,10	1,42	2,92	11,74
		1,93-5,31	2,01-5,06	2,20-6,27	2,05-4,12	0,80-4,82	0,74-2,14	1,45-4,77	2,45- 52,84
Ca <sup>2+</sup>		45,33	36,57	35,35	60,26	73,64	30,94	53,82	28,59
		26,36- 75,16	24,62- 63,48	20,79- 46,78	39,53- 79,59	16,62- 104,80	18,88- 42,43	25,90- 98,09	17,67- 45,94
F <sup>-</sup>		0,17	0,05	0,03	0,08	0,12	0,05	0,06	0,01
		0,03-0,68	0,02-0,07	0,00-0,06	0,03-0,14	0,09-0,18	0,03-0,08	0,00-0,10	0,00- 0,0372
Cl <sup>-</sup>		36,56	23,02	16,57	17,63	22,30	10,36	16,60	23,95
		15,22- 53,55	12,21- 30,96	10,39- 23,99	14,67- 20,49	7,31- 29,43	8,37- 11,76	12,13- 23,76	12,78- 62,53

Parametr	Lubran- ka Brzezinki	Lubran- ka Ame- liówka	Gawlica	Psarka Bodzen- tyn	Psarka Trzcian- ka	Czarna Woda	Pokrzy- wianka	Belnian- ka
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,35	0,49	0,70	1,42	1,42	0,59	1,24	0,71
	0,01-0,75	0,15-0,87	0,39-1,01	0,62-2,04	0,08-2,27	0,36-1,00	0,36-1,84	0,19-1,26
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	69,81	53,44	45,61	37,60	44,54	47,28	51,08	35,82
	41,34- 107,36	33,58- 83,07	31,88- 59,03	32,43- 39,65	28,60- 58,36	32,81- 70,82	26,41- 83,65	22,64- 51,31
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,27	5,90	8,92	8,95	9,90	3,07	7,05	7,75
	2,00-8,50	3,52-6,91	6,75- 10,42	6,34- 12,24	1,14- 14,13	0,14-5,53	4,29- 10,79	5,02- 11,66
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,16	0,02	0,07	0,03	0,07	0,03	0,05	0,02
	0,00-0,45	0,00-0,07	0,00-0,27	0,00-0,05	0,01-0,14	0,00-0,14	0,00-0,16	0,00-0,05

Tabela 3

Macierz korelacji średnich wartości parametrów fizykochemicznych wód z półrocza zimowego z udziałem form pokrycia terenu zlewni (istotne na poziomie  $p < 0,05$  pogrubiono)

Table 3

Spearman's rank correlation between the average values of physicochemical parameters of water from winter half-year and the share of land cover classes (significant with  $p < 0,05$  given in bold)

Parametr	Tereny antropo- geniczne	Tereny rolne	Grunty orne	Łąki, pastwiska	Lasy	Lasy liściaste	Lasy iglaste	Lasy mieszane
Temp.	0,310	0,571	0,548	-0,190	-0,595	-0,167	-0,429	-0,262
pH	0,595	<b>0,857</b>	0,690	0,405	<b>-0,905</b>	-0,500	<b>-0,714</b>	-0,548
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,738</b>	0,667	0,476	<b>0,714</b>	<b>-0,738</b>	-0,429	<b>-0,762</b>	-0,571
SEC	0,619	0,333	0,071	<b>0,929</b>	-0,429	-0,524	-0,405	-0,643
DO	-0,119	0,167	0,476	-0,333	-0,095	0,405	-0,357	0,405
Li <sup>+</sup>	0,643	0,405	0,071	0,143	-0,333	0,238	-0,500	-0,238
Na <sup>+</sup>	0,286	0,048	0,071	0,167	0,048	0,024	-0,167	-0,190
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,310	0,381	0,381	-0,333	-0,214	0,000	-0,286	-0,143
Mg <sup>2+</sup>	0,690	0,619	0,405	<b>0,762</b>	<b>-0,714</b>	-0,571	-0,643	-0,643
K <sup>+</sup>	0,429	0,286	0,286	-0,143	-0,167	0,190	-0,357	-0,214
Ca <sup>2+</sup>	0,476	0,333	0,071	<b>0,929</b>	-0,476	-0,643	-0,310	-0,619
F <sup>-</sup>	0,310	-0,095	-0,333	<b>0,810</b>	-0,024	-0,238	-0,095	-0,286
Cl <sup>-</sup>	0,500	0,190	0,143	0,262	-0,119	0,262	-0,452	-0,190
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,548	<b>0,810</b>	0,643	0,333	<b>-0,857</b>	-0,429	-0,690	-0,452
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,571	<b>-0,786</b>	-0,571	0,143	<b>0,762</b>	-0,095	0,667	0,310
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,076	0,114	-0,101	-0,266	-0,190	0,228	0,051	-0,114
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<b>0,786</b>	<b>0,929</b>	0,619	0,452	<b>-0,976</b>	-0,571	-0,690	<b>-0,810</b>

## Dyskusja i wnioski

Wykazane w niniejszej pracy zróżnicowanie parametrów fizykochemicznych wód w badanych rzekach może być częściowo wyjaśnione różnicami w budowie geologicznej ich zlewni. Na podwyższenie wartości pH, przewodności elektrolitycznej, stężenia wodorowęglanów, zawartości jonów magnezu, wapnia i jonów azotanowych w analizowanych zlewniach może wpływać udział gleb wykształconych na lessach. Gleby brunatne o wysokiej klasie bonitacyjnej zostały w znacznej większości zagospodarowane jako pola uprawne, a wraz z wylesianiem terenu rozwijała się sieć osadnicza. Obszary lessowe, intensywnie użytkowane rolniczo i narażone na erozję wodną, są szczególnie

podatne na dostarczanie do wód biogenów pochodzenia rolniczego [13]. Przykorytowe „strefy buforowe” - pasy ekstensywnie użytkowanych łąk, roślinności zielnej i zadrzewień, w okresie zimowym i wczesnowiosennym znajdujące się w fazie spoczynku, nie powodują efektywnego zmniejszenia ładunku związków wymywanych ze zlewni [14]. Badania dwóch zlewni o zbliżonej budowie geologicznej, różniących się dominującymi formami pokrycia terenu, wykazały wyższe stężenia jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$  w wodach rzeki odwadniającej tereny rolnicze [3].

Najbardziej stabilną pod względem dynamiki stężeń większości jonów w półroczu zimowym okazała się Czarna Woda o zlewni w ponad 80% pokrytej lasami. Największe wahania odnotowano w wodach Psarki w profilu Trzcianka, o typowo rolniczej zlewni, z najwyższym spośród badanych cieków udziałem terenów zabudowanych. Psarka jest odbiornikiem wód z oczyszczalni ścieków, obsługującej jedyną większą miejscowość w obszarze badań i okoliczne wsie. W jej wodach odnotowywano podwyższone wartości pH i SEC oraz stężenia jonów  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ . Stężenia wszystkich jonów w profilu Trzcianka, poniżej oczyszczalni, były wyższe niż w zlokalizowanym powyżej profilu Bodzentyn. Zlewnie do obydwu przekrojów charakteryzują się zbliżonym udziałem poszczególnych form użytkowania terenu, w związku z czym stwierdzone różnice mogą wynikać z budowy geologicznej (większy udział lessów w zlewni do profilu Trzcianka) i obecności punktowego źródła zanieczyszczeń, jakim jest zrzut z oczyszczalni ścieków. Innym obiektem mogącym oddziaływać na uzyskane wyniki jest zbiornik zaporowy o pow. ok. 10 ha, usytuowany na Gawlicy, ok. 700 m powyżej profilu badawczego. Stwierdzone w tej rzece podwyższona temperatura i obniżona zawartość tlenu mogą wynikać z funkcjonowania zbiornika w okresie zimowym.

Wysokie stężenia chlorków i kationów sodu stwierdzone w Lubrzance profil Brzezinki oraz w Belniance, szczególnie na przełomie zimy i wiosny, mogą wynikać z usytuowania dróg i terenów zabudowanych względem obydwu rzek. Zmienność ta obejmuje również koncentracje metali ciężkich, o czym donosili m.in. Perliceusz i in. [15]. Pomimo że w analizowanych zlewniach udział zabudowy był niewielki, to jednak jej usytuowanie wzdłuż koryt rzecznych ułatwiało migrację jonów z wodami roztopowymi i opadowymi. Tereny zabudowane są bowiem istotnym źródłem omawianych jonów w wodach ze względu na zimowe utrzymanie dróg [5, 16]. W przypadku tych jonów zasadne byłoby przeanalizowanie udziału zabudowy w strefach przykorytowych a nie w całej zlewni [6], co będzie przedmiotem dalszych badań.

## Literatura

- [1] Grabińska B, Koc J, Skwierawski A, Rafałowska M, Sobczyńska-Wójcik K. Stężenia i odpływ azotu amonowego z wodami rzecznyymi ze zlewni o zróżnicowanym użytkowaniu. Inż Ekol. 2005;13:81-86. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/IE-13.pdf>.
- [2] Grabińska B, Koc J, Skwierawski A, Sobczyńska-Wójcik K, Rafałowska M. Stężenia i odpływ fosforu ogólnego z wodami rzecznyymi ze zlewni o zróżnicowanym użytkowaniu. Inż Ekol. 2005;13:87-92. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/IE-13.pdf>.
- [3] Skorbiłowicz M. Charakter zlewni a chemizm wód powierzchniowych na przykładzie rzek Narewka i Orlanka w województwie podlaskim. Inż Ekol. 2005;13:164-165. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/IE-13.pdf>.
- [4] Misztal A, Kuczera M. The impact of land use on the water quality of foothill micro-catchment areas. Ann Warsaw Univ of Life Sci. - SGGW. Land Reclam. 2008;40:27-37. DOI: 10.2478/v10060-008-0034-1.



- [5] Ciupa T. Wpływ zagospodarowania terenu, w tym urbanizacji, na stężenie głównych jonów w wodach rzeki Silnicy i Sufragańca (Kielce). *Ochr Środow i Zasob Natural*. 2009;38:44-53. <http://www.ios.edu.pl/pol/nr38.pdf>.
- [6] Sliva L, Williams D. Buffer zone versus whole catchment approaches to studying land use impact on river water quality. *Wat Res*. 2001;35(14):3462-3472. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00062-8.
- [7] Tong S, Chen W. Modeling the relationship between land use and surface water quality. *J Environ Manage*. 2002;66:377-393. DOI: 10.1006/jema.2002.0593.
- [8] Ahearn D, Sheibley R, Dahlgren R, Anderson M, Johnson J, Tate K. Land use and land cover influence on water quality in the last free-flowing river draining the western Sierra Nevada, California. *J Hydrol*. 2005;313:234-247. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2005.02.038.
- [9] [http://www.bodzentyn.bip.jur.pl/dokumenty/protokol\\_kontroli\\_pip\\_czerwiec\\_2013.pdf](http://www.bodzentyn.bip.jur.pl/dokumenty/protokol_kontroli_pip_czerwiec_2013.pdf). Dostęp: 01.08.2016.
- [10] <http://wod-kiel.com.pl/oczyszczalnia-sciekow-w-barczy-,125.html>. Dostęp: 01.08.2016.
- [11] <http://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover/clc-2012>. Dostęp: 01.05.2016.
- [12] Kszos LA, Beaucham JJ, Steward AJ. Toxicity of lithium to three freshwater organisms and the antagonistic effect of sodium. *Ecotoxicology*. 2003;12(5):427-437. DOI: 10.1023/A:1026160323594.
- [13] Smoroń S. Zagrożenie eutrofizacją wód powierzchniowych wyżyn lessowych Małopolski. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*. 2012;12(1):181-191. [http://www.itp.edu.pl/wydawnictwo/woda/zeszyt\\_37\\_2012/artykuly/Smoron.pdf](http://www.itp.edu.pl/wydawnictwo/woda/zeszyt_37_2012/artykuly/Smoron.pdf).
- [14] Banaszuk P, Krasowska M, Kamocki A. Źródła azotu i fosforu oraz drogi ich migracji podczas wezbrania roztopowego w małej zlewni rolniczej. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*. 2009;9(4):5-26. [https://www.researchgate.net/publication/268371624\\_ZRODLA\\_AZOTU\\_I\\_FOSFORU\\_ORAZ\\_DROGI\\_ICH\\_MIGRACJI\\_PODCZAS\\_WEZBRANIA\\_ROZTOPOWEGO\\_W\\_MALEJ\\_ZLEWNI\\_ROLNICZEJ](https://www.researchgate.net/publication/268371624_ZRODLA_AZOTU_I_FOSFORU_ORAZ_DROGI_ICH_MIGRACJI_PODCZAS_WEZBRANIA_ROZTOPOWEGO_W_MALEJ_ZLEWNI_ROLNICZEJ).
- [15] Perliceusz N, Senze M, Skwarka M, Kowalska-Górska M, Skwarka T. Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych z miejskich zbiorników wodnych rejonu Wałbrzycha. *Proc ECOpole*. 2015;9(2):667-675. DOI: 10.2429/proc.2015.9(2)077.
- [16] Wysocka-Czubaszek A, Wojno W. Sezonowa zmienność chemizmu wody w małej rzece w zlewni zurbanizowanej. *Prz Nauk Inż Kszt Środ*. 2014;63:64-76. [http://iks\\_pn.sggw.pl/z63/art6.pdf](http://iks_pn.sggw.pl/z63/art6.pdf).

## PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF WATER FROM SMALL UPLAND RIVERS IN THE ŚWIĘTOKRZYSKIE MOUNTAINS

<sup>1</sup> Department of Environment Protection and Modelling, The Jan Kochanowski University in Kielce

<sup>2</sup> Institute of Geography, The Jan Kochanowski University in Kielce

**Abstract:** The research was conducted in eight sections located on six small upland rivers, flowing from the central part of the Świętokrzyskie Mountains: Lubrzanka, Gawlica and Belnianka (in the Nida River drainage basin) and Psarka, Czarna Woda and Pokrzywianka (Kamienna River drainage basin). The catchment areas of researched rivers had diversified forms of land use, with dominating arable lands and forests and small share of housing. From November 2015 to April 2016 field studies were conducted and water samples collected once a month. The following parameters were analysed: temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen, hydrogencarbonate and concentration of major ions. The river with most stable ion concentrations was Czarna Woda, with catchment area covered in over 80% with forests. The greatest fluctuations were noted on Psarka in profile Trzcianka, gathering water from arable lands. There was a significant positive correlation between the concentrations of  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{NO}_3^-$  ions and the share of anthropogenic areas in river basins. The concentrations of  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  were positively correlated with the area of agricultural lands. Higher share of forests negatively affected the pH value and concentration of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . The results also suggest the impact of point and line sources of pollution on the physicochemical properties of the analysed rivers.

**Keywords:** water quality, diverse classes of land cover, Corine Land Cover

