

POLITECHNIKA KRAKOWSKA

im. Tadeusza Kościuszki

**WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA
I ENERGETYKI**

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Analiza źródeł zanieczyszczenia zawiesiny
na przykładzie dopływów Zbiornika Dobczyckiego
z zastosowaniem metody znaczników
geochemicznych (*sediment fingerprints*)**

mgr Gabriela Zemelka

PROMOTOR: dr hab. inż. Ewa Szalińska van Overdijk, prof. AGH

PROMOTOR POMOCNICZY: dr inż. Małgorzata Kryłów

KRAKÓW 2020

*Serdeczne podziękowania składam
dr hab. inż. Ewie Szalińskiej van Overdijk, prof. AGH
i dr inż. Małgorzacie Kryłów za wsparcie
merytoryczne, cenne uwagi, jak również za pomoc
w wykonaniu analiz laboratoryjnych. Jestem
wdzięczna mojej rodzinie za stworzenie atmosfery
sprzyjającej napisaniu tej pracy oraz okazywaną
cierpliwość. Specjalne podziękowania dla Taty –
Grzegorza, za nieocenioną pomoc w poborze prób,
nieraz w trudnych warunkach pogodowych
oraz wszechstronne wsparcie, wiarę i motywację.*

Spis treści

1. Wstęp	1
2. Cel i zakres pracy.....	3
3. Teren badań.....	5
3.1. Położenie fizyczno-geograficzne badanych zlewni.....	5
3.2. Budowa geologiczna	8
3.3. Gleby	10
3.4. Hydrologia zlewni	11
3.5. Hydrogeologia zlewni	13
3.6. Klimat i mikroklimat zlewni	14
3.7. Roślinność	15
3.8. Zagospodarowanie zlewni	16
4. Przedmiot badań	19
4.1. Definicje	19
4.2. Znaczenie zawiesiny unoszonej	21
4.2.1. Transport zanieczyszczeń w zawieszynie unoszonej.....	23
4.3. Metody oceny stopnia zanieczyszczenia elementów ekosystemu wodnego.....	24
4.4. Sediment fingerprinting.....	30
5. Metodyka badań.....	32
5.1. Pobór próbek	32
5.1.1. Zawiesina unoszona	37
5.1.2. Osad denny.....	38
5.1.3. Gleba	38
5.1.4. Pył z ulicy.....	39
5.2. Badania laboratoryjne.....	39
5.2.1. Oznaczanie metali ciężkich.....	40
5.2.2. Oznaczanie azotu ogólnego.....	41
5.2.3. Oznaczanie fosforu ogólnego.....	41
5.2.4. Oznaczanie WWA.....	43
5.2.5. Oznaczanie radioizotopów	44
5.2.6. Analiza granulometryczna	44

5.3. Metoda <i>sediment fingerprinting</i>	45
6. Wyniki badań.....	46
6.1. Stężenia metali ciężkich w badanych zlewniach.....	46
6.1.1. Ocena stopnia zanieczyszczenia elementów ekosystemu wodnego	54
6.1.2. Kryterium ekotoksykologiczne (SQG) osadów dennych.....	55
6.1.3. Ocena z wykorzystaniem geochemicznej metody wpływu antropogenicznego na środowisko	56
6.2. Stężenia azotu i fosforu ogólnego w badanych zlewniach.....	60
6.3. Stężenia WWA w badanych zlewniach.....	61
6.4. Stężenia radioizotopów w badanych zlewniach	67
6.5. Skład granulometryczny gruntów badanych zlewni.....	68
7. Dyskusja wyników badań	70
7.1. Stopień i źródła zanieczyszczenia gleb	70
7.1.1. Metale ciężkie	70
7.1.2. Azot i fosfor ogólny	72
7.1.3. WWA	75
7.1.4. Radioizotopy	80
7.2. Zanieczyszczenie zawiesiny unoszonej oraz osadu dennego.....	83
7.2.1. Metale ciężkie	83
7.2.2. Azot i fosfor ogólny	85
7.2.3. WWA	87
7.2.4. Radioizotopy	91
7.3. Sediment fingerprinting.....	93
7.3.1. Znaczniki geochemiczne (sediment fingerprints)	93
7.3.2. Źródła pochodzenia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej	94
8. Podsumowanie i wnioski	102
9. Kierunki dalszych badań.....	104
Słownik terminów.....	105
Załączniki.....	107
Literatura.....	178

1. Wstęp

Do substancji występujących w postaci cząstek ciał stałych i zanieczyszczających atmosferę ziemską, zalicza się wszelkiego rodzaju pyły, które mogą być pochodzenia naturalnego lub te, które przedostają się do atmosfery wskutek gospodarczej działalności człowieka. Wśród zanieczyszczeń pochodzenia naturalnego należy wyróżnić erupcje wulkanów, pożary lasów i stepów. Z kolei wśród zanieczyszczeń antropogenicznych przemysł, energetykę, transport, górnictwo, rolnictwo, mieszkalnictwo i gospodarkę komunalną. W obiegu zanieczyszczeń w zlewni, transport cząstek w fazie stałej ma zasadnicze znaczenie, gdyż mogą się one utrzymywać i przemieszczać na duże odległości. Ponadto należy wskazać, że zanieczyszczenia powietrza przedostają się na powierzchnię Ziemi. Drogami przedostawania się zanieczyszczeń do gleb są głównie opady atmosferyczne i pyły, spływy wód powierzchniowych, osady ściekowe i komposty, spływy z dróg, agrochemikalia, wieloletnie składowiska niebezpiecznych substancji oraz awarie instalacji przemysłowych czy środków transportu chemikaliów. Zanieczyszczenia, które przedostały się do gleb mogą się w nich akumulować lub być wymywane do środowiska wodnego. Proces wymywania substancji zależy od wielu czynników, m.in. geologicznych, hydrologicznych i meteorologicznych zlewni. Jednak czynniki antropogeniczne, w tym użytkowanie gruntów (np. rolnicze, miejskie, przemysłowe) ma kluczowe znaczenie w transporcie zanieczyszczeń ze zlewni do odbiorników wodnych (Szalińska i in. 2010). Zanieczyszczenia zdeponowane w środowisku wodnym osadzają się i akumulują w osadach dennych, które są bardzo dobrym wskaźnikiem jakości wody i ekosystemu wodnego oraz zapisem działalności antropogenicznej. Osady denne mogą być także wtórnym źródłem zanieczyszczenia środowiska wodnego (Lacorte i in. 2006; Urbaniak i in. 2008). Z kolei materiał wymywany ze zlewni pochodzący z różnych procesów i źródeł w zlewni transportowany jest w postaci drobnych (zawiesina unoszona) i gruboziarnistych (wleczyny) cząstek. Zawiesina unoszona stanowi element, który może również negatywnie oddziaływać na środowisko wodne, i który ze względu na swoje zdolności sorpcyjne jest również jednym z czynników odpowiedzialnych za transport zanieczyszczeń. Zmienny skład mineralny, zawartość związków organicznych, jak również zróżnicowanie źródeł jej pochodzenia (naturalne, antropogeniczne) wywierają istotny wpływ na ilość transportowanych

z zawiesiną unoszoną zanieczyszczeń (Bibby i Webster-Brown 2004; Kondolf i in. 2014).

Na zachwianie naturalnego stanu chemicznego i ekologicznego zbiorników wodnych ma wpływ między innymi wykorzystywanie w różnych dziedzinach gospodarki coraz to nowych związków chemicznych, gdzie zawarte są szczególnie niebezpieczne metale ciężkie, które cechuje duża trwałość w środowisku, wysoki poziom bioakumulacji, czy wysoka toksyczność (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Przy przekroczeniu progowych stężeń mogą one powodować zaburzenia zarówno w funkcjonowaniu poszczególnych organizmów, jak i całego ekosystemu małych oraz dużych zbiorników wodnych (Szarek-Gwiazda 2013). Z kolei rozwój rolnictwa w ostatnich latach – a zwłaszcza jego chemizacja – w znacznym stopniu przyczyniły się do wzrostu zawartości składników mineralnych i biogennych w wodach powierzchniowych. Skutkuje to nadmiernym użyźnianiem gleb i w konsekwencji ich eutrofizacją. Efektem tego procesu jest przede wszystkim ograniczenie możliwości wykorzystania wód do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Adamczyk i Jachimowski 2013). Zanieczyszczenia organiczne (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne – WWA) pochodzące z transportu drogowego i atmosfery są kolejnym źródłem zanieczyszczenia środowiska naturalnego (Khanal i in. 2018). W ostatnich dziesięcioleciach, z powodu licznych katastrof reaktorów jądrowych, pojawiły się w środowisku również pierwiastki radioaktywne, takie jak izotop Cs-137. Jest on szczególnie szkodliwy dla organizmów żywych ze względu na dużą biodostępność, wysoką radioaktywność, a także łatwą migrację w łańcuchach troficznych. Już od początku lat 50. i 60. XX wieku, w atmosferze ziemskiej rozprzestrzenił się radioaktywny pył, a gromadzony w glebie Cs-137 jest powodem, dla którego uprawa roślin na zanieczyszczonych obszarach wymaga szczególnej uwagi (Godyń i in. 2016).

Priorytetowe substancje zanieczyszczające stanowiące wysokie ryzyko dla środowiska wodnego wspomniano w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE. Według tych zapisów nie powinny być one pomijane w działaniach podejmowanych w celu poprawy stanu środowiska wodnego, zwłaszcza z uwagi na konieczność osiągnięcia w roku 2021 dobrego stanu chemicznego wód powierzchniowych, zalecanego przez tę Dyrektywę (2013/39/UE). Ustalenie pochodzenia źródeł zanieczyszczeń jest niezbędne do właściwego konstruowania programów zarządzania w zlewni. Metodą powszechnie stosowaną do ustalania pochodzenia źródeł zanieczyszczeń zawiesiny unoszonej w zlewni jest metoda

wykorzystująca znaczniki geochemiczne (ang. *sediment fingerprinting*), która została zastosowana w niniejszej pracy (Phillips i in. 2000; Collins i Walling 2002; Walling 2005; Walling i in. 2008; Belmont i in. 2014). Poprzez porównanie właściwości fizycznych lub geochemicznych zawiesiny unoszonej oraz dopasowanie znaczników geochemicznych (ang. *sediment fingerprints*) do znaczników potencjalnego źródła zanieczyszczeń w zlewni, możliwe jest uzyskanie informacji na temat pochodzenia zanieczyszczeń tej zawiesiny (Walling 2013). Znaczniki geochemiczne powinny uwzględniać informacje o zlewni, w tym charakter zlewni, rodzaj użytkowania zlewni (np. lasy, użytki rolne, łąki i pastwiska, zabudowa mieszkalna), rodzaj gleby czy geologię (Walling i in. 1999). Rozwój metody *sediment fingerprinting* przypada na lata 70. XX wieku, kiedy to naukowcy Klages i Hsieh (1975), Wall i Wilding (1976) oraz Walling i in. (1979) chcieli uzyskać informacje dotyczące źródeł zanieczyszczeń zawiesiny unoszonej transportowanej przez rzeki i strumienie. W tym celu wykorzystali mineralogię, geochemię i mineralne właściwości magnetyczne zawiesiny unoszonej, jako znaczniki geochemiczne (ang. *sediment fingerprints*).

W Polsce problem zawiesiny unoszonej analizowany jest przede wszystkim pod względem ilościowym, a w obecnie obowiązujących aktach prawnych wyznacza się jedynie stężenia graniczne zawiesiny ogólnej (Dz. U. 2019. 2149). Aspekt jakościowy zawiesiny unoszonej nadal stanowi lukę badawczą, której częściowe wypełnienie będzie możliwe za pomocą wykonanych badań w niniejszej pracy. Ważna jest także identyfikacja obszarów, które w największym stopniu narażone są na erozję i jednocześnie stanowią potencjalne źródło zawiesiny unoszonej. Do takiego obszaru należy rzeka Raba, na podstawie której ukazano tę problematykę. Jest ona zlewnią o szczególnym znaczeniu dla badań naukowych, gdyż zlokalizowany na jej głównym cieku zbiornik zaporowy – Zbiornik Dobczycki, jest głównym źródłem wody pitnej dla Krakowa. Jako drugi przykład wybrano niewielką zlewnię potoku Wolnica o urozmaiconej rzeźbie terenu. Do tej pory nie była ona obiektem analiz, a opublikowane wyniki badań modelowych wskazały jedynie, że zanieczyszczenia dopływające tym ciekim – z uwagi na lokalizację jego ujścia – mogły bezpośrednio dopływać do ujęcia wody pitnej (Szlapa i Hachaj 2017).

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest:

1. Wyznaczenie stopnia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej, osadu dennego i gleb w zlewni potoku Wolnica i Raby: metalami ciężkimi (Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Hg), biogenami (N i P ogólny), WWA (NAPH, ACYN, ACEN, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IndP, DahA, BghiP) (również w pyłach z ulicy) oraz radioizotopami (Cs-137 oraz K-40).
2. Oszacowanie zagrożenia dla środowiska wodnego i biocenozy ze strony metali ciężkich (zwłaszcza zakumulowanych w osadzie dennym), z zastosowaniem powszechnie używanych miar oceny zanieczyszczenia tj. klasyfikacji LAWA, kryterium ekotoksykologicznego SQG, indeks geoakumulacji (Igeo), współczynnika zanieczyszczenia (CF), ładunku zanieczyszczeń (PLI) oraz współczynnika wzbogacenia osadów (EF).
3. Wyznaczenie zestawu znaczników geochemicznych (*sediment fingerprints*) reprezentującego zawiesinę unoszoną w badanym przekroju zlewni potoku Wolnica oraz Raby.
4. Opracowanie modelu statystycznego umożliwiającego rozróżnienie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń zawiesiny unoszonej w badanych zlewniach.

Na podstawie przeprowadzonych badań zmierzających do realizacji celów rozprawy doktorskiej, zweryfikowano dwie hipotezy badawcze, stanowiące:

1. Istnieje bezpośredni związek pomiędzy zestawami znaczników geochemicznych próbek zawiesiny unoszonej i gleby, w poszczególnych dopływach zbiornika karpackiego.
2. WWA stanowią dobry wskaźnik zanieczyszczenia pochodzącego ze zlewni antropogenicznej oraz atmosfery.

Niniejsza praca składa się z części wprowadzającej, zawierającej wstęp, cel i zakres pracy (rozdziały 1 i 2) oraz 5 rozdziałów zasadniczych, w których przedstawiono i opisano tereny badań zlewni potoku Wolnica oraz Raby (rozdział 3), omówiono przedmiot badań czyli zawiesinę unoszoną w kontekście środowiskowym oraz wszelkie możliwe metody do oceny wpływu antropogenicznego na środowisko (rozdział 4); opisano pobór i sposoby przygotowania próbek do analizy oraz przedstawiono metody analityczne, stosowane w badaniach zawiesiny unoszonej, osadów dennych, gleby i pyłów z ulicy (rozdział 5). Ponadto przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań, ze

wskazaniem najbardziej typowych metod oceny stanu zanieczyszczenia osadów dennych (rozdział 6) oraz dokonano interpretacji otrzymanych wyników, wraz z zastosowaniem metody znaczników geochemicznych (ang. *sediment fingerprinting*) dla zlewni potoku Wolnica oraz Raby (rozdział 7). Umożliwiło to dokonanie podsumowania i wyznaczenie wniosków w zakresie badanego tematu (rozdział 8), a także ułatwiło wskazanie dalszych kierunków badań (rozdział 9).

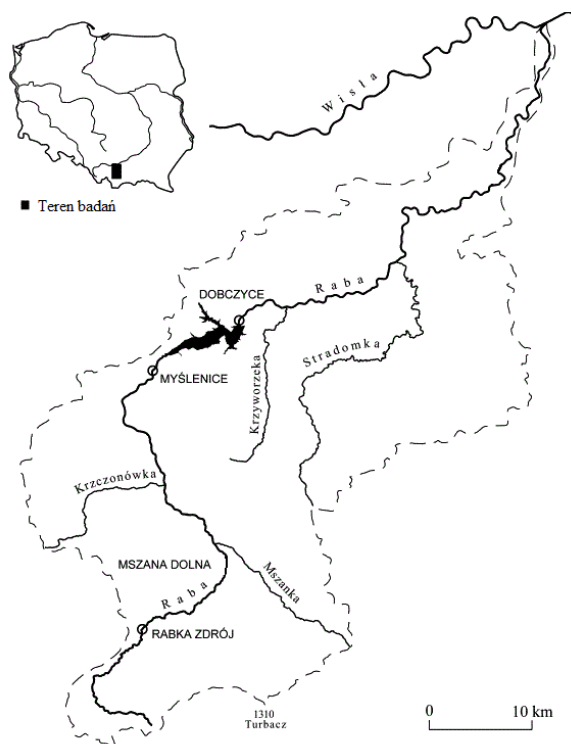
Ze względu na fakt, iż część teoretyczna niniejszej pracy została oparta w większości na publikacjach anglojęzycznych na końcu opracowano zestawienie oryginalnych terminów angielskich z polskimi, jak również wyjaśniono użyte skróty anglojęzyczne.

Praca doktorska została zrealizowana w ramach badań sfinansowanych przez Narodowe Centrum Nauki w Polsce (projekt badawczy PRELUDIUM 12 nr 2016/23/N/ST10/01292, pt. „Charakterystyka zawiesiny unoszonej w zlewni zbiornika karpackiego z wykorzystaniem znaczników geochemicznych (*sediment fingerprints*)”).

3. Teren badań

3.1. Położenie fizyczno-geograficzne badanych zlewni

Rzeka Raba (Rys. 3.1) jest jednym z głównych karpackich, prawobrzeżnych dopływów Wisły (Nachlik 2006). Posiada powierzchnię zlewni 1537 km², długość 137 km i średni spadek 4,4 ‰. Zlewnię można podzielić na dwie główne części: południową – karpacką, która rozciąga się na południe od Dobczyc oraz północną, która wchodzi w obręb Kotliny Sandomierskiej. Część Karpacka zajmuje fragment Pogórza Wielickiego, ciągnącego się od Wieliczki, Dobczyc i Bochni po okolice Myślenic, Wiśniowej, Jodłownika oraz Żegociny. Południowy obszar zlewni Raby wchodzi w obszar górski. Tworzy go Beskid Średni w części północno-zachodniej przechodzący w kierunku południowym oraz Beskid Wyspowy w części południowo-wschodniej. W tej części znajduje się Pogórze Orawsko-Jordanowskie, a od południa Gorce. Natomiast część północną – niziną tworzy fragment Działów Niepołomicko-Bielczańskich, które dalej na północ przechodzą w Równinę Nadwiślańską.

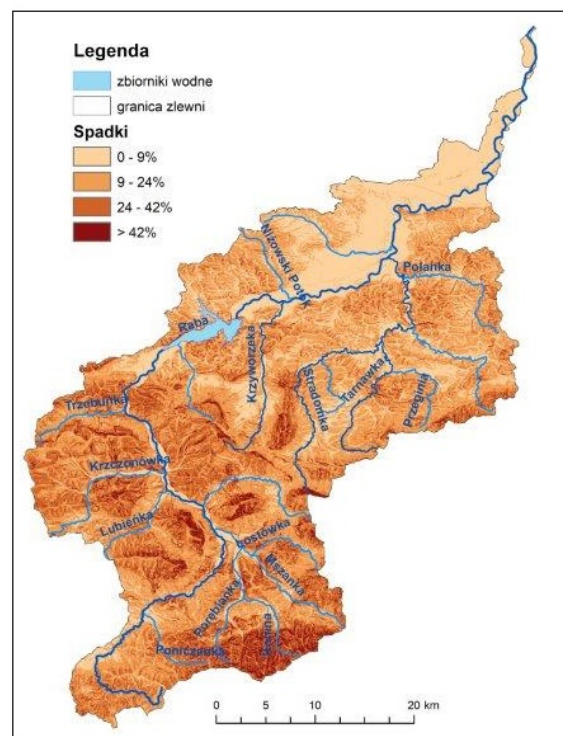


Rys. 3.1. Lokalizacja zlewni Raby na mapie Polski

Źródło: (Kędra 2014)

Ponieważ zlewnia Raby to w dużej części zlewnia góriska (na obszarze Karpat znajduje się 86% zlewni) oraz podgórska o gęsto rozbudowanej sieci dopływów

bocznych, jej dopływy charakteryzują się dużymi spadkami i wąskimi dolinami (Rys. 3.2). Rola obszarów nizinnych jest niewielka (Materek 2000; Nachlik 2006). Ze względu na warunki geomorfologiczne i hydrograficzne zlewni także bieg Raby można podzielić na dwie części: a) górną – od źródeł po cofkę Zbiornika Dobczyckiego (o długości 66 km i średnim spadku 7,8 ‰); b) dolną – od cofki Zbiornika Dobczyckiego do ujścia Raby do Wisły (o długości 60 km i średnim spadku 1 ‰) (Szarek-Gwiazda 2013; Sądag i in. 2016).

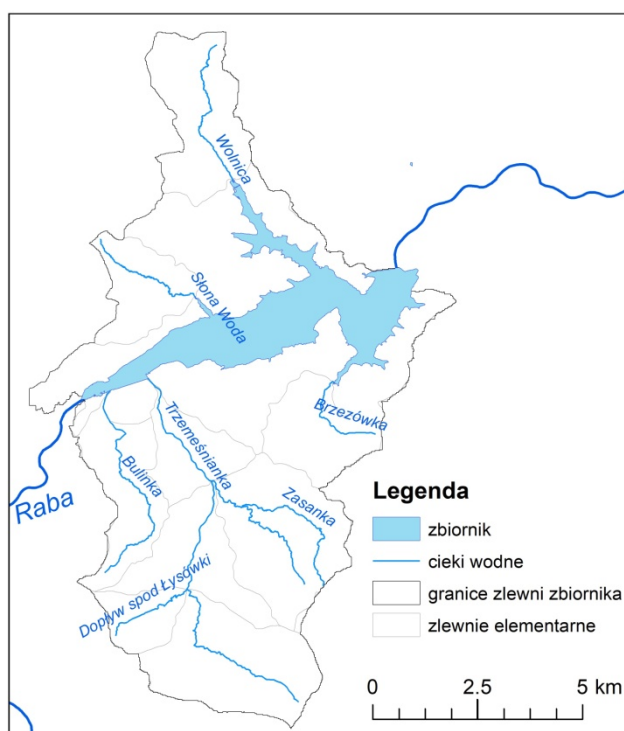


Rys. 3.2. Mapa spadków zlewni Raby
Źródło: (IMGW-PIB)

Rzeka Raba posiada cztery główne dopływy. Na wysokości 375 m n.p.m. w kotlinie Mszany Dolnej w 101 km uchodzi prawobrzeżna Mszanka. Posiada powierzchnię zlewni 174 km² i jest zasobniejsza w wodę od Raby. Poniżej ujścia Mszanki Raba przyjmuje po drodze dopływy: prawobrzeżną Kasinkę (o zlewni 49,6 km²) oraz lewobrzeżną Lubieńkę (o zlewni 47 km²), Trzebunię (o zlewni 32,8 km²) i Krzczonówkę (o zlewni 92,2 km²). Poniżej Zbiornika Dobczyckiego do Raby również uchodzi kilka dopływów, z których ważniejszymi są prawobrzeżna Krzywierzka i Stradomka (Wieczysty 1993; Sądag i in. 2016).

Na Rabie zlokalizowany jest Zbiornik Dobczycki (49°51N 19°55E), który jest zbiornikiem zaporowym (retencyjnym). Został on utworzony w 1986 roku poprzez

spiętrzenie wód Raby (na 60 km od źródła rzeki) zaporą, która ma 30 m wysokości i 617 m długości. Zbiornik znajduje się 30 km na południe od Krakowa, w dolinie rzeki Raby między miastami Myślenice i Dobczyce. Dostarcza ponad 50% wody pitnej dla aglomeracji krakowskiej. Jest też istotnym elementem ochrony przeciwpowodziowej. Woda w zbiorniku jest wymieniana około 4 razy w ciągu roku (Szarek-Gwiazda 2013). Pod względem morfologicznym składa się z trzech różnych sektorów: Basenu Myślenickiego ze strefą cofkową, obejmującego największą część powierzchni zbiornika (62% powierzchni całkowitej), Basenu Dobczyckiego znajdującego się w pobliżu zapory (26%) i Zatoki Wolnica (12%). Basen Dobczycki ma charakter dymiktyczny z wiosenną i jesienną homotermią, a Basen Myślenicki i Zatoka Wolnicy są polimiktyczne (Amirowicz 1997, Mazurkiewicz-Boroń 2002). Całkowita długość zbiornika wynosi około 10 km, maksymalna głębokość 26,9 m, średnia głębokość 11,9 m, a szerokość waha się od 0,8 do 1,3 km. Zlewnia własna zbiornika ma powierzchnię 78,2 km².



Rys. 3.3. Zlewnia bezpośrednia Zbiornika Dobczyckiego
Źródło: (IMGW-PIB)

Zasilany jest głównie wodami Raby (88,6% całkowitego dopływu), mniejsze dopływy dostarczają 6,7% wody, spływy bezpośrednie 2,1%, a opady atmosferyczne na powierzchnię zbiornika 2,6% (Mazurkiewicz 1988). Oprócz Raby do zbiornika wpływa również kilka innych dopływów (Rys. 3.3) o łącznej powierzchni zlewni

64,4 km². Do prawych dopływów należą strumienie Trzemeśnianka (o zlewni 29,1 km²), Bulinka (o zlewni 9,9 km²), Ratanica (o zlewni 1,6 km²) i Brzezówka (mająca zlewnię 4,2 km²), a lewe to potok San (o zlewni 3,5 km²), Dębnik (3,9 km²) oraz Wolnica (o zlewni 15,5 km²) (Wieczysty 1993; Sądag i in. 2016).

Potok Wolnica jest największym lewym dopływem Zbiornika Dobczyckiego. Zlewnia leży w obrębie Pogórza Wielickiego i posiada powierzchnię 15,5 km², a długość wynosi 5 km. Obszar źródłowy znajduje się w okolicy Byszyc i Gorzkowa na wysokości ok. 300 m n.p.m. Po uformowaniu ciekę, potok płynie przeważnie na południowy-wschód. Jego koryto w całym biegu jest wąskie. Potok wpada do północnego ramienia zbiornika, a jego ujście znajduje się w okolicy Czechówki na wysokości 269 m n.p.m (Pawełek i Spytek 2008; Sądag i in. 2016).

3.2. Budowa geologiczna

Zlewnia Raby posiada urozmaiconą budowę geologiczną. Znaczna część jej obszaru leży w obrębie masywu karpackiego. Jedyne niewielka południowa część położona jest w obszarze zapadliska przedkarpackiego. Karpaty zewnętrzne, fliszowe zbudowane są z osadów kredowych, paleogeńskich oraz w niewielkiej ilości z górnourajskich. Charakteryzuje je pięć płaszczowin, gdzie od południa można wyróżnić magurską, dukielsko-grybowską, śląską, podśląską i skolską.

Płaszczowina magurska zbudowana jest z osadów paleogenu i znajduje się w południowej części Karpat fliszowych. Poniżej występuje jednostka dukielsko-grybowska, która umiejscowiona jest pod płaszczowiną magurską jedynie w oknach tektonicznych. Zbudowana jest z warstw krościeńskich w postaci cienko ławicowych piaskowców, przeławiconych łupkami oraz z łupków menilitowych.

Na północ rozciąga się płaszczowina śląska, która zbudowana jest z osadów kredowych. Kreda dolna składa się z łupków cieszyńskich i wierzbowskich oraz warstw grodziskich. Natomiast kreda górna wykształcona jest z pstrych łupków, warstw godulskich i istebniańskich dolnych. Płaszczowina podśląska jest mocno zredukowana tektonicznie. Tworzy ona wąską porozrywaną strefę o niewielkim rozprzestrzenieniu, występującą przed nasunięciem jednostki śląskiej oraz w oknach tektonicznych strefy lanckorońsko-żegocińskiej. Utwory tej płaszczowiny wykształcone są w facji łupkowej, łupkowo-piaskowcowej lub marglistej, a tylko sporadycznie w facji piaskowcowo-łupkowej.

Jednostka skolska w obrębie zlewni Raby zajmuje niewielką powierzchnię. Zbudowana jest z łupków podobnych do łupków wierzchowskich jednostki śląskiej, margli krzemionkowych, margli pstrych, warstwy inoceramowej (utworów piaskowców i łupków), łupków pstrych, warstwy hieroglifowej powstałej w postaci cienko ławicowych piaskowców z przeławiczeniami łupków oraz warstwy menilitowej.

Obszar na północ od Karpat zajmuje zapadlisko przedkarpackie. Jest ono rozległym obniżeniem tektonicznym o typowych cechach rowu przedgórskiego. Wypełnione jest utworami miocenu, które wykształcone zostały jako ropy, łupki, mułowce i mułki. Między nimi występują piaski i piaskowce poziome litotamniowego oraz piaski i piaskowce warstw grabowieckich. Osady miocenu zbudowane są z utworów czwartorzędowych o zmiennej miąższości, która zależy od morfologii powierzchni terenu oraz podłoża mioceńskiego.

Budowa geologiczna utworów powierzchniowych na obszarze Karpat i zapadliska przedkarpackiego jest zróżnicowana. W tworzeniu utworów powierzchniowych czynniki związane ze zmianami klimatu w czwartorzędzie miały znacznie większy udział na obszarze zapadliska przedkarpackiego (gdzie istotną rolę odegrały zlodowacenia) niż na obszarze Karpat.

W obrębie osadów czwartorzędowych masywu karpackiego rozróżnia się utwory akumulacji rzecznej i utwory pokryw zboczowych. W zależności od różnego pochodzenia mogą one być zwietrzelinowe, zwietrzelinowo-soliflukcyjne, deluwialne i koluwalne. Utwory akumulacji rzecznej pochodzące z plejstocenu i holocenu tworzą tarasy, z których plejstoceniowe występują we fragmentach. Jedynie holoceniowe tarasy zalewowe i osady koryt rzecznych (kamieńce) występują we wszystkich dolinach rzek i większości potoków. Natomiast tarasy rzeczne zbudowane są z piasków i żwirów zasilonych, przykrytych warstwą osadów gliniasto-pyłastych.

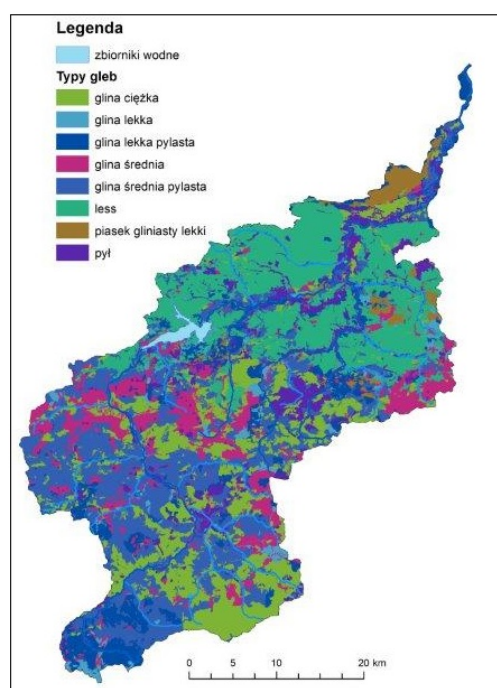
Utwory poryw zboczowych występują w postaci glin lessowych (pyłastych), glin zwietrzelinowych i rumoszu skalnego. Ich skład zależy od wykształcenia litologiczno-facjalnego podłoża fliszowego. Z materiału fliszowego i zwietrzeliny powstały występujące na stokach koluwia osuwiskowe. Osuwiska znajdują się w rejonie Gdowa, Trzemeśni, Łostówki (koło Mszany Dolnej) oraz na południe od Wieliczki. W obrębie zapadliska przedkarpackiego utwory powierzchniowe zbudowane są z gliny zwałowej akumulacji lodowcowej z głazami narzutowymi pochodzenia skandynawskiego piasków i żwirów rzeczno-lodowcowych oraz rzecznych, a także osadów eolicznych (piaski wydymowe, lokalnie lessy). Na wysoczyznach międzydolinnych zachowały się gliny

zwałowe oraz piaski z głazami skandynawskimi (Golonka 1981; Józefko 1989; Kowalski i Górka 1989; Oszczytko i in. 1990; Dynowska i Maciejewski 1991; Nachlik 2006).

W zlewni Wolnicy na podłożu warstw istebniańskich występujących na powierzchni północnej części zlewni zalega płat utworów młodszych. Tworzą go piaskowce warstw krośnieńskich ze słabo przepuszczalnymi utworami warstw menilitowych oraz piaskowce ciężkowickie podścielone nieprzepuszczalnymi warstwami pstrych łupków. Utwory te budują południową zlewnię Wolnicy (Wieczysty 1993).

3.3. Gleby

Zróznicowanie budowy geologicznej w zlewni Raby znalazło odzwierciedlenie w rzeźbie terenu oraz w zmienności występowania typów i gatunków gleb (Rys. 3.4). Beskidzką część dorzecza Raby pokrywają głównie gleby brunatne kwaśne i sporadycznie występujące brunatne właściwe i wyługowane powstałe z utworów fliszowych, o składzie granulometrycznym glin średnich i ciężkich pylastych.



Rys. 3.4. Mapa typów gleb zlewni Raby
Źródło: (IMGW-PIB)

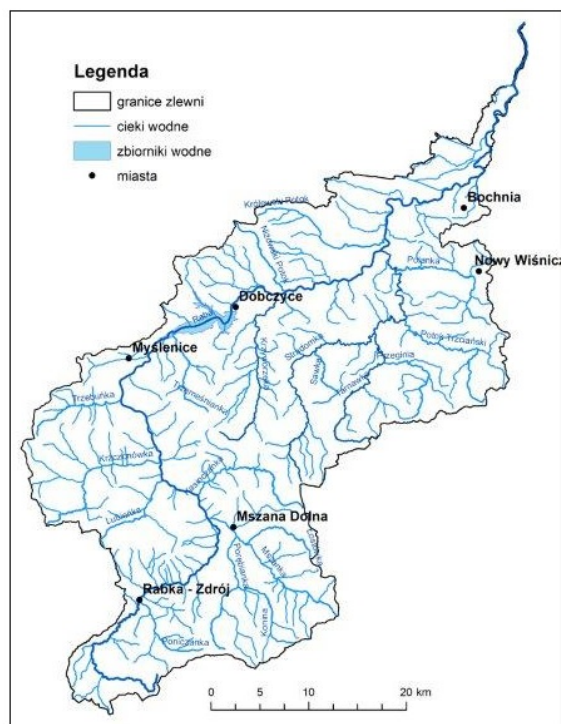
Pogórze Wielickie sąsiadujące z obszarem beskidzkim, pokrywają gleby gliniaste, brunatne wyługowane oraz gleby płowe, powstałe ze skał fliszowych oraz utworów

pyłowych różnego pochodzenia. Czasami występują również gleby bielcowe. Pod względem składu granulometrycznego są to przeważnie utwory pyłowe oraz gliny średnie i ciężkie pylaste, częściowo występują również gliny pylaste lekkie (Adamczyk i Tokaj 1957; Szarek-Gwiazda 2013). Na Pogórzu Wiśnickim, zwłaszcza w zlewni Wolnicy, dominują gleby pylaste i pylasto-ilaste wytworzone z utworów lessopodobnych, które należą do typu gleb płowych (Rys. 3.4). Występują tu również gleby bielcowe i brunatne kwaśne o składzie granulometrycznym piasków gliniastych i glin średnich. W bezpośrednim sąsiedztwie zbiornika oraz w obniżeniach terenu występują gleby glejowe, natomiast w dolinie Raby i dolinach jej dopływów dominują mady o dość ciężkim składzie granulometrycznym (Wieczysty 1993; Szarek-Gwiazda 2013).

3.4. Hydrologia zlewni

W zlewni Raby (Rys. 3.5) występuje duża zmienność stanów wody, co jest związane z jej górskim charakterem. Na wahania stanów wody oraz jej dopływów mają wpływ m.in. zmiany koryt rzecznych i opady atmosferyczne. Najniższe zaobserwowane sploty jednostkowe w dorzeczu Raby (w okresie 1921-1990) notuje się w obrębie Beskidów i sięgają one powyżej 1 l/s/km², a poza tym obszarem (Krzyworzeka, Stradomka) spadają poniżej 0,5 l/s/km². Pojawiające się różnice wywołane są warunkami hydrogeologiczno-glebowymi mające wpływ na retencyjne własności zlewni. Najwyższe wartości przepływów minimalnych zaobserwowano w kwietniu, a najniższe w miesiącach jesiennych (wrzesień-październik) i zimowych (styczeń-luty). Średni wieloletni (1951-1990) przepływ Raby waha się od 0,9 m³/s w profilu Rabka, poprzez 2,4 m³/s przed ujściem Mszanki i 5,8 m³/s po ujściu tego dopływu, do 9,3 m³/s w Gdowie i 17 m³/s przy ujściu Raby do Wisły.

Przepływom średnim odpowiadają sploty jednostkowe od 10 l/s/km² (Stradomka w odcinku ujściowym) do 19 l/s/km² (Mszanka w odcinku Mszany Dolnej). Wyższe sploty jednostkowe pojawiają się w górnych częściach zlewni Mszanki. W latach suchych średni roczny przepływ wynosił na Rabie 46% średniego wieloletniego, a na Stradomce 33%. Natomiast w latach mokrych przepływ średni wynosił na Stradomce nawet 200% przepływu średniego. Wskaźnik zmienności przepływów średnich w dorzeczu Raby jak i jej dopływów jest zmienny i zależy od długości okresu obserwacji. Na Stradomce wynosi od 6,0 do 4,5, a na Rabie często przekracza 3,0.



Rys. 3.5. Mapa hydrograficzna zlewni Raby
Źródło: (IMGW-PIB)

Wskaźnik wykazuje najwyższe wielkości w marcu-kwietniu i lipcu oraz najniższe w styczniu i wrześniu-listopadzie. Coroczne wezbrania wiosenne w marcu i kwietniu spowodowane spływem wód z topniejącego śniegu są przyczyną wysokich wartości. Natomiast w lipcu to wynik letnich wezbrań opadowych z deszczów nawalnych. Najniższe wielkości przepływów średnich w miesiącach jesiennych to powód wyczerpywania się zasobów retencyjnych dorzecza, natomiast przy mroźnych zimach i zjawiskach lodowych najniższe wartości przepływów mogą występować w miesiącach zimowych.

Najwyższe przepływy maksymalne (w okresie 1921-1990) zaobserwowano na Rapie w odcinku ujściowym do Wisły ($1500 \text{ m}^3/\text{s}$), na Mszance ($350 \text{ m}^3/\text{s}$) oraz na Stradomce ($400 \text{ m}^3/\text{s}$). Wielkościom maksymalnym odpowiadają spływy jednostkowe od 1000 l/s/km^2 (Proszówki) do 2100 l/s/km^2 (Mszanka w Mszanie Dolnej). Na Rapie występują również maksymalne przepływy, które związane są z wezbraniem i powodzią, głównie w okresie letnim (70% od maja do października, w tym 25% w lipcu).

Wezbrania w dorzeczu Raby spowodowane są trwającymi przez kilka dni z rzędu rozlewnymi deszczami, mającymi swoje maksymalne nasilenie w środkowej części dorzecza (Beskidzie Wyspowym i Gorcach), a przy mniejszych opadach w obszarze

źródłowym. Największe wezbranie przed oddaniem do eksploatacji Zbiornika Dobczyckiego miało miejsce w lipcu 1934 roku, kiedy to zostały osiągnięte kulminacyjne przepływy w Stróży – 800 m³/s, Gdowie – 1000 m³/s i Proszówkach – 1500 m³/s. Kolejne największe wezbrania pojawiły się w 1960 roku i 1970 roku, oraz po utworzeniu zbiornika w latach 1997, 2010 i 2017. Wezbranie z 1970 roku odznaczało się znacznym nasileniem intensywności z biegiem rzeki, największym po 1934 roku, bowiem kulminacyjne przepływy wynosiły w Gdowie 993 m³/s i Proszówkach 1390 m³/s. (Sądag i in. 2016).

3.5. Hydrogeologia zlewni

Według regionalizacji Kleczkowskiego na obszarze zlewni Raby występują dwa różne regiony hydrogeologiczne (Kleczkowski 2002), tj. pasmo przedkarpackie i zewnątrz część masywu karpackiego. Na obszarze zapadliska przedkarpackiego krążenie wód podziemnych odbywa się w obrębie pokryw utworów czwartorzędowych i podłoża skał fliszowych (piaskowców, łupków z niewielkim udziałem innych utworów). Utwory pokryw czwartorzędowych dzielą się na występujące w dolinach (oraz na dnie Raby w obrębie jej tarasów zalewowych i nadzalewowych) utwory pochodzenia rzecznoaluwialnego (aluwia), tj. piaski, żwiry i namuły. Natomiast na wierzchołkach i stokach występują eluwia i deluwia, tj. zwietrzliny, rumosze i pokrywy gliniaste (utwory lessowe) oraz osunięte masywy skalne (koluria) (Nachlik 2006; Sądag i in. 2016).

Poziom wodonośny w miocenie występuje w utworach m.in. piaskach i piaskowcach poziomu litotamniowego oraz piaskach i piaskowcach warstw grabowieckich. Natomiast utwory wypełniające zapadlisko, takie jak łupki, ily, mułowce i mułki są z reguły niewodonośne (Kowalski i Górka 1989). Przeważają tu wody szczelinowe oraz szczelinowo-porowe w piaskowcach, łupkach, marglach i zlepionych fliszowych (kreda i trzeciorzęd). Wodonośność tych utworów jest niewielka.

Na obszarze masywu karpackiego wody podziemne występują w utworach czwartorzędowych oraz fliszowych (kreda i trzeciorzęd). Pod względem hydrogeologicznym utwory czwartorzędowe dzieli się na piaszczysto-żwirowe utwory dolin rzecznych oraz utwory gliniasto-rumoszowe pokryw zboczowych. Pojawiają się tu wypływy w postaci źródeł, wycieków i podmokłości (Józefko 1989; Wójcik i Rączkowski 1994; Nachlik 2006).

3.6. Klimat i mikroklimat zlewni

W Polskich Karpatach Zachodnich wyróżnia się kilka pięter klimatycznych (Hess 1965). Zlewnia Raby leży w dwóch regionach klimatycznych, tj. w strefie klimatu umiarkowanie chłodnego (na terenie Beskidów powyżej 750 m n.p.m.) oraz strefie klimatu umiarkowanie ciepłego (poniżej 750 m n.p.m.) (Hess 1965; Nachlik 2006). Średnia roczna temperatura waha się od 2,7°C (na Turbaczu) do 7,9°C (w Myślenicach), a średnia temperatura zlewni wynosi od 6 do 8°C. Oprócz zróżnicowania temperatur powietrza spowodowanego niejednakowym wzniesieniem poszczególnych części zlewni oraz wpływem lokalnych warunków morfologicznych, zauważa się ich zmienność w czasie, szczególnie w przypadku średnich temperatur miesięcznych, co jest cechą klimatu występującego w tej szerokości geograficznej. Najwyższą średnią temperaturę miesięczną dorzecza Raby notuje się w lipcu (18,8°C), natomiast najniższą w styczniu (- 3,5°C) (Sądag i in. 2016).

Duże zróżnicowanie wykazują również miesięczne i roczne sumy opadów atmosferycznych. W miarę przyrostu wysokości terenu n.p.m. sumy opadów wzrastają. Średnie roczne sumy opadów na terenie dorzecza Raby w latach 1976-1985 wynosiły od 613 mm w odcinku ujściowym Raby do Wisły do 1300 mm w Gorcach. Wartości miesięcznych i rocznych sum opadów atmosferycznych także zmieniają się w czasie. Przeważająca część rocznych sum opadów (17,1% opadów rocznych) przypada na miesiące letnie (czerwiec-sierpień). W dorzeczu Raby w latach 1976-1985 zaobserwowano średnie sumy opadów od 240 mm (w dolinie Wisły) do 500 mm (w Gorcach). Najmniej opadów notowano w zimie (grudzień-luty), gdzie średnie sumy wynosiły od 140 mm (w Ujściu Solnym) do 200 mm (w Beskidzie Makowskim, Wyspowym i Gorcach), co odpowiada zaledwie 4,7% opadów rocznych. Natomiast opady śniegu występują głównie w najwyższych partiach zlewni już pod koniec września i mogą trwać aż do końca maja (Wieczysty 1993; Nachlik 2006; Sądag i in. 2016).

Rozkład kierunków wiatrów na terenie zlewni Raby jest bardzo zróżnicowany i związany z cyrkulacją górsko-dolinną oraz wiatrami fenowymi (halnymi). Na odsłoniętych wierzchołkach Pogórza Karpackiego prędkości wiatru wynoszą 3 m/s, a na szczycie Beskidów średnie roczne prędkości wiatru wzrastają do 45 m/s (Sądag i in. 2016).

3.7. Roślinność

W dorzeczu Raby, powyżej Zbiornika Dobczyckiego pomimo górskiego charakteru, rzadko występują trwałe użytki zielone, które stanowią 8,6% powierzchni ogólnej zlewni. Najwięcej roślinności można zaobserwować na wysokościach 750-1000 m n.p.m., gdzie warunki uprawy na gruntach ornych stają się niekorzystne. Na niewielki procent występowania użytków zielonych w dorzeczu Raby mają wpływ przede wszystkim duże zaludnienie oraz obecność gospodarstw rolniczych. Na obszarze górnej granicy upraw polowych (750-800 m n.p.m.) można zaobserwować wzrost użytków zielonych, co wynika głównie z korzyści uzyskiwanych z uprawy roślin polowych na tych wysokościach. Wzrost użytków zielonych można zauważyć również w bezpośrednim sąsiedztwie gospodarstw ze względów praktycznych (utyliczacja gnojówki, wypas krów dojnych) oraz pozaprodukcyjnych (estetyka otoczenia gospodarstw, rekreacja). Sposób użytkowania terenu (koszenie, spasanie), działalność antropogeniczna i warunki ekologiczne terenu mają wpływ na różnorodność zbiorowisk roślinnych. Pod wpływem koszenia wykształcają się dwa zespoły roślinne, tj. rajgrasu wyniosłego, który dominuje na wysokościach nie przekraczających 600 m n.p.m. oraz mietlicy pospolitej z mieczykiem dachówkowatym występujący na wysokościach od 600 do 900 m n.p.m. W zbiorowiskach roślinnych rajgrasu dominują m.in. kupkówka pospolita, rajgras wyniosły, wiechlina łąkowa, stokłosa bezostna, konietlica łąkowa, kostrzewa łąkowa, tymotka łąkowa, koniczyna łąkowa, komonica zwyczajna i lucerna nerkowata. Natomiast w zespole mietlicy pospolitej z mieczykiem dachówkowatym: mietlica pospolita, kostrzewa czerwona, grzebienica pospolita, konietlica łąkowa i tomka wonna. Często występują także rośliny motylkowate oraz zioła.

Na pastwiskach w dorzeczu Raby występuje zespół życicy trwałej z grzebienicą pospolitą, który tworzą życica trwała, grzebienica pospolita i koniczyna biała. Do najbardziej wartościowych pastwisk należą przede wszystkim pastwiska przyzagrodowe. Wraz z wysokością (powyżej 1000 m n.p.m.) pogarsza się skład botaniczny. Na wilgotniejszych terenach, przede wszystkim u podnóży stoków, na zboczach dolin i w dolinach użytkowanie pastwiskowe prowadzi często do nadmiernego rozrastania śmiałka darniowego oraz sitów, co jest często powodem degeneracji terenów pastwiskowych. Do typowej roślinności występującej na terenach wilgotnych można zaliczyć zespół wełnianki szerokolistnej z kozłkiem całolistnym, który występuje jedynie na powierzchni wód wysiękowych.

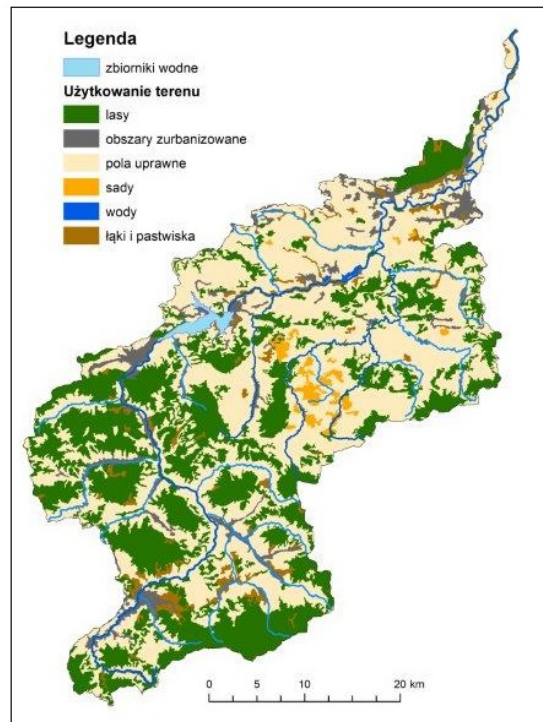
Na gruntach ornych, które liczniej występują w dolnych partiach zlewni (Siepraw, Wieliczka, Dobczyce) dominują rośliny zbożowe, okopowe, pastewne i warzywa. Wraz ze spadkiem wysokości n.p.m. ilość upraw wyraźnie wzrasta. W strukturze zasiewów znaczący udział mają również rośliny pastewne. Najwięcej roślin pastewnych uprawianych jest w źródłowej części Raby – w gminie Raba Wyżna, w Rabce i Niedźwiedziu. Zauważa się wyraźny wzrost udziału roślin pastewnych wraz ze wzrostem wysokości n.p.m, co jest spowodowane naturalnymi warunkami przyrodniczymi, sprzyjającymi uprawie tych roślin na wyższych wysokościach. (Wieczysty 1993; Trzcńska-Tacik i Stachurska-Swakoń 2001).

3.8. Zagospodarowanie zlewni

Zróznicowanie ukształtowania terenu oraz warunków geologicznych i glebowych ma wpływ na strukturę zagospodarowania terenu. W zlewniach prawostronnych przeważają lasy, natomiast w zlewniach lewostronnych grunty orne (Wieczysty 1993). Również zlewnia Raby i potoku Wolnica różnią się pod względem użytkowania gruntów, co wynika z ich położenia. Rysunki przedstawiają typy pokrycia terenu zlewni Raby (Rys. 3.6) oraz potoku Wolnica (Rys. 3.7), określone na podstawie zdjęć wykonanych przez satelitę Landstat TM, zgodnie z jednolitą dla Europy legendą pokrycia terenu (CLC 2012).

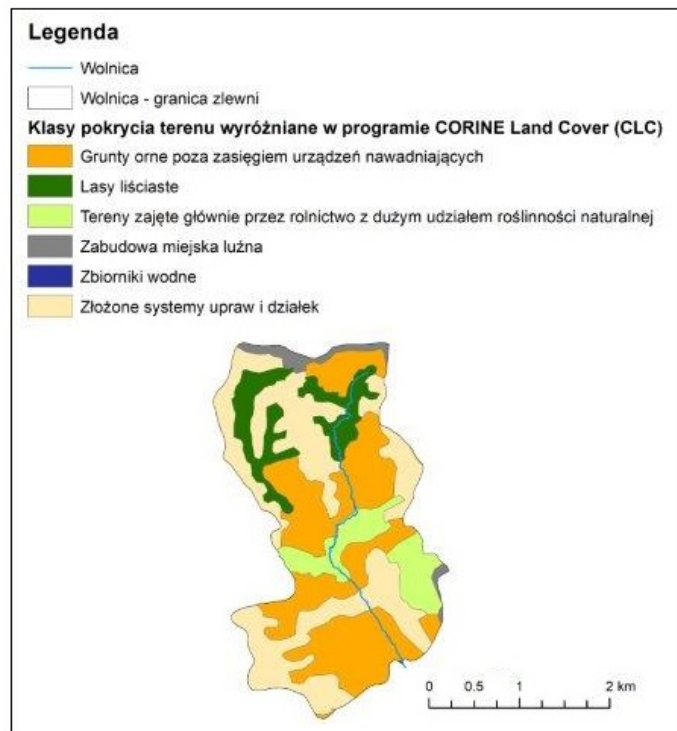
Zagospodarowanie terenu w zlewni Raby jest zróżnicowane (Rys. 3.6). W górnej części znajduje się więcej łąk i pól niż lasów. W części źródłowej potoku Mszanki przeważają lasy świerkowe. Zwarte tereny leśne występują pomiędzy Rabką i Stróżą, gdzie stopień zalesienia wynosi 50%. Natomiast zlewnie niektórych dopływów w masywie Turbacza zalesione są nawet w 65% (Koninka, Konia). Udział lasów w zlewni wzrasta wraz z wysokością n.p.m., a także związany jest ze spadkami terenu. Struktura zagospodarowania przestrzennego zlewni Raby pokazuje, że dominują w niej lasy, które stanowią 54,6% powierzchni. Grunty orne (18,4%), łąki i pastwiska (1,9%) oraz uprawy mieszane (12,1%) występują rzadziej. Obszary zabudowane obejmują 13% całkowitej powierzchni. Największy udział gruntów ornych występuje w gminie Biskupice, Gdów, Jodłownik i Bochnia. Najmniej gruntów ornych posiadają gminy Kłaj, Rabka Zdrój, Pcim, Niedźwiedź i Drwinia. Tereny niektórych gmin objęto ochroną prawną m.in. Lipnica Murowana, Nowy Wiśnicz, Dobra, Jodłownik, Limanowa, Limanowa Miasto, Mszana Dolna miasto, Raba Wyżna, Jordanów i Jordanów miasto.

Powierzchnie terenów przeznaczonych na cele komunalne zajmują niewielkie powierzchnie w obszarach gmin. Największe udziały występują w gminach miejskich m.in. Bochnia, Wieliczka.



Rys. 3.6. Zagospodarowanie terenu zlewni Raby
Źródło: (CLC 2012, IMGW-PIB)

Sytuacja jest nieco inna w zlewni potoku Wolnica (Rys. 3.7), gdzie grunty orne (42,6%) oraz łąki i pastwiska (42,1%) pokrywają większość terenu, a lasy zajmują zaledwie 9,4% powierzchni. Obszary zabudowane (3,1%) pokrywają najmniejszą część (Wieczysty 1993; Nachlik 2006; CLC 2012; Sądag 2016; Zemełka 2019; Zemełka i in. 2019).



Rys. 3.7. Zagospodarowanie terenu zlewni potoku Wolnica
 Źródło: (CLC 2012, IMGW-PIB)

4. Przedmiot badań

4.1. Definicje

W anglojęzycznej literaturze przedmiotu stosuje się termin *suspended sediment*, a w polskiej można spotkać dwa pojęcia: „rumowisko unoszone” oraz „zawiesina unoszona”. Pierwsze pojęcie stosowane jest głównie w hydrologii w kontekście ilościowym, natomiast termin „zawiesiny unoszonej”¹ używany jest w kontekście jakościowym.

Pod pojęciem „rumowisko” rozumie się m.in. cząstki mineralne transportowane przez płynącą wodę. Klasyfikacji rumowiska można dokonywać ze względu na różne kryteria i z różną szczegółowością. Według najprostszej klasyfikacji rumowisko dzieli się ze względu na sposób transportu. Bednarczyk i Duszyński (2008) oraz Parzonka i in. (1998) dzielą je na: wleczone, unoszone i zawieszony; Baścik i in. (2006) na: toczyny, wleczyne i zawiesiny, a Przedwojski (1998) i Zawadzki (2013) wyróżniają rumowisko unoszone i wleczone (denne) oraz zawieszony i rozpuszczone. Natomiast Bajkiewicz-Grabowska i Mikulski (2007) dzielą je na: toczyny, wleczyne, unosiny, zawiesiny i roztwory. Toczyny stanowią rumosze skalny, czyli głazy i duże odłamki skał przetaczane po dnie lub tylko przesuwane podczas wielkich wezbrań. Rumowisko wleczone, czyli takie, które w czasie ruchu nie traci kontaktu z dnem, tworzą otoczaki, żwiry, piaski. Unosiny stanowią rumowisko transportowane w masie wody, które stanowi najdrobniejszą frakcję mineralną i te cząstki organiczne, których ciężar właściwy jest większy od ciężaru wody. Zawiesiny są materiałem pochodzenia organicznego, którego ciężar właściwy jest mniejszy od ciężaru właściwego wody, co powoduje, że cząstki te przemieszczają się w dół rzeki na powierzchni wody. Roztwory natomiast stanowią związki chemiczne wylugowane ze skał przez wodę.

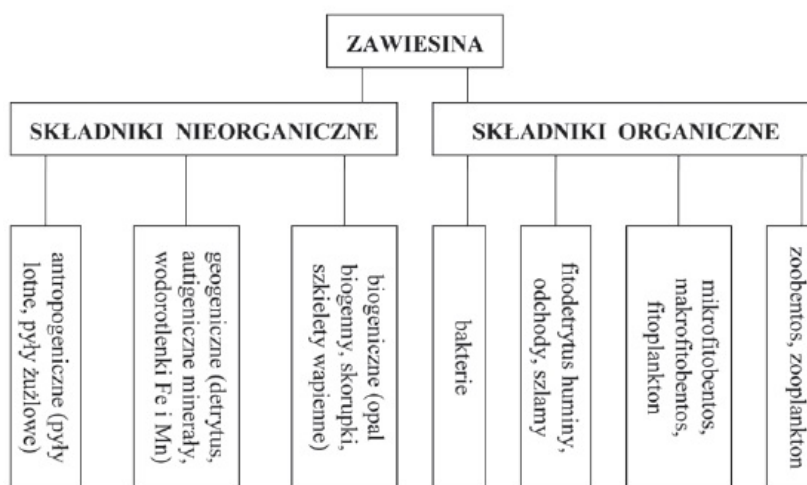
Często stosuje się również podział „rumowiska” na dwa typy, różniące się mechanizmem ruchu oraz metodami pomiaru natężenia transportu. Są to: „rumowisko wleczone”, poruszające się przy zachowaniu kontaktu z dnem oraz „rumowisko unoszone”, transportowane w toni wodnej, bez kontaktu z dnem (Bajkiewicz-Grabowska i Mikulski 2007; Hämmerling i in. 2014). Rumowisko unoszone, dalej: zawiesina unoszona dostaje się do cieków wodnych w procesie denudacji, czyli stopniowego obniżania się powierzchni Ziemi w wyniku wietrzenia, erozji (eolicznej i wodnej) oraz

¹ W niniejszej pracy przyjęto stosować nomenklaturę „zawiesiny unoszonej” o frakcji ziaren poniżej 62,5 µm.

ruchów masowych. Jego transport odbywa się w sposób ciągły lub okresowy, wzdłuż całej długości lub na pewnych odcinkach aż do ujścia cieków wodnych. Transportowany materiał przemieszczany jest z terenów górzystych i wyżynnych na niziny, i dalej do rzek oraz mórz (Bednarczyk i Duszyński 2008; Hämmering i in. 2014; Kondolf i in. 2014). Na przebieg i intensywność procesów odprowadzania zawiesiny unoszonej ze zlewni ma wpływ przede wszystkim rodzaj podłoża, natężenie spływu powierzchniowego, rodzaj roślinności, forma użytkowania stoków oraz zjawiska meteorologiczne (Bajkiewicz-Grabowska i Mikulski 2007).

Zawiesina rozumiana w kontekście jakościowym, stanowi drobne frakcje materiału przenoszonego w roztworze wodnym i podlegającego dyspersji, które są zatrzymywane podczas filtrowania na sączku celulozowym o niewielkiej średnicy porów 0,45 μm (Dojlido 1995; Adamiec 2003). Natomiast w kontekście niniejszej pracy, zawiesina to również drobnoziarnisty materiał – poniżej 62,5 μm , który związany jest z transportem osadów dennych oraz wielu substancji pochodzenia naturalnego i antropogenicznego, znajdujących się w systemach rzecznych.

W skład zawiesiny unoszonej wchodzi zarówno cząstki mineralne, jak i organiczne (Rys. 4.1). Do mineralnych składników zawiesin zaliczyć można m.in.: cząstki drobnego piasku, glinę, wytrącone związki żelaza lub manganu (Hermanowicz i in. 1999). Znaczny udział mają również minerały ilaste oraz okresowo – substancje organiczne. Zawiesinę pochodzenia organicznego stanowią żywe i martwe organizmy wodne, organiczne składniki ścieków bytowo-gospodarczych oraz przemysłowych (Adamiec 2003; Hämmering i in. 2014).



Rys. 4.1. Składniki zawiesiny

Źródło: (Adamiec 2003)

Charakteryzując zawiesinę w toni wodnej określa się również jej skład granulometryczny. Zawiesina unoszona jest mieszaniną ziaren o różnej wielkości, gęstości i kształcie. Zróżnicowanie uziarnienia powodowane jest różną budową geologiczną podłoża, zmiennymi w czasie i na długości koryta warunkami hydraulicznymi przepływu wody i transportu zawiesiny. Wielkość ziaren zawiesiny jest jedną z podstawowych jej cech fizycznych. Wiele właściwości zawiesiny zależy głównie od wielkości ziaren. Skład granulometryczny może zostać określony za pomocą analiz sitowych, pomiarów wykorzystujących metody optyczne lub fotograficzne. Częstki o wielkości drobnej gliny i żwiru znajdują się w wodach, jednak zawiesina unoszona rzadko kiedy posiada w swoim składzie granulometrycznym materiał o frakcji większej niż piasek średni, złożony z ziaren o wielkości $0,25 < d \leq 0,5$ mm. W większości rzek zawiesina unoszona składa się wyłącznie z cząstek mułu czy gliny o wielkości frakcji poniżej $62,5 \mu\text{m}$ (Walling i Webb 1992). W skład granulometryczny zawiesiny unoszonej może wchodzić frakcja piaskowa – piasek bardzo drobny o wielkości $0,05 < d \leq 0,1$ mm, frakcja pyłowa – pył gruby o wielkości $0,02 < d \leq 0,05$ mm, pył drobny o wielkości $0,002 < d \leq 0,02$ mm oraz frakcja ilasta o wielkości $d \leq 0,002$ mm) (Mocek 2015).

4.2. Znaczenie zawiesiny unoszonej

Zawiesina unoszona jest naturalnym i niezbędnym składnikiem ekosystemów wodnych i odgrywa ważną rolę w hydrologii, geomorfologii i ekologii rzek, kształtując warunki życia biologicznego transportując na znaczne odległości substancje niezbędne do prawidłowego funkcjonowania całych łańcuchów pokarmowych. Ponadto stanowi ważny czynnik w tworzeniu różnorodnych obszarów wodno-błotnych. Są one jednymi z najcenniejszych elementów środowiska naturalnego i odgrywają również bardzo istotną rolę w gospodarce, stanowiąc naturalne oczyszczalnie ścieków oraz odnawialne rezerwuary wody słodkiej (Owens 2005).

Zawiesina unoszona ma także wpływ na szereg problemów związanych z zanieczyszczeniem, degradacją ekologiczną, powodzią i uszkodzeniami infrastruktury w rozwijającej się gospodarce. Przyczyniają się do tego budowa geologiczna zlewni, geomorfologia terenu, warunki klimatyczne, a także sposób zagospodarowania i użytkowania zlewni oraz rodzaj i ilość zanieczyszczeń docierających do zbiorników wodnych (Vercruysse i in. 2017). Zachodzące w ostatnich latach zmiany w pokryciu terenu i użytkowaniu ziem, związane głównie z regresem rolnictwa oraz

powierzchni gruntów ornych, mają swoje odzwierciedlenie w procesach zachodzących w zlewni (Tellman i in. 2015; Szwagrzyk i in. 2018). Skutkami zmian w użytkowaniu zlewni i zaniku pól uprawnych, jest często pogłębianie koryt oraz niedociążenie ich materiałem dostarczonym ze stoków podczas intensywnych opadów deszczu. Ilość, częstotliwość, czas trwania oraz natężenie opadów atmosferycznych ma istotne znaczenie w zmianach rzeźby terenu. Procesy wywołane deszczami nawalnymi oraz rozlewnymi mają największe znaczenie w przekształcaniu koryt rzecznych i dostarczają znaczne ilości materiału, w tym zawiesiny unoszonej. Zróżnicowanie przestrzenne opadów ma kluczowe znaczenie dla wielkości wezbrań i przebiegu transportu zawiesiny unoszonej w zlewni. Natomiast gleba jako czynnik bezpośredni, dostarcza szeregu łatwo rozpuszczalnych związków, przedostających się podczas infiltracji wód opadowych (Macioszczyk i Dobrzyński 2002; Wijngaard 2017).

Przestrzenne zróżnicowanie koncentracji, parametrów ilościowych i jakościowych zawiesiny unoszonej w toni wodnej, uwarunkowane są wieloma czynnikami naturalnymi i antropogenicznymi. Powszechnie uważa się, że ilość transportowanej zawiesiny unoszonej w wodach wynika głównie ze zmian klimatycznych, na które nakłada się działalność człowieka. Warunki termiczne również pełnią ważną rolę w kształtowaniu i przebiegu wezbrań oraz zjawisk erozyjnych. Temperatura powietrza wpływa na zmiany retencji gruntowej, kształtowanie się wielkości parowania, zamarzanie gleby, odmienny przebieg wegetacji, ilość pokrywy roślinnej, jak również na spływ i spłukiwanie powierzchniowe. Natomiast obecność pokrywy śnieżnej przyczynia się do działalności procesów denudacyjnych w zlewni. Utrudnia również zamarzanie gruntu, co sprzyja infiltracji podczas topnienia i po stopnieniu śniegu. Z tego powodu spływ powierzchniowy i spłukiwanie mogą być niewielkie w czasie powolnych odwilży lub roztopów (Ciupa 2012; Kijowska-Strugała 2015; Jarsjö 2019). Następuje również skokowy wzrost powierzchni słabo przepuszczalnych i nieprzepuszczalnych (np. dróg, parkingów, dachów) oraz sieci drenażowych (np. drogi, kanały burzowe) (Reczyński i in. 2010; Ciupa 2012). Ma to szczególne znaczenie w małych miejskich zlewniach, gdzie obieg wody jest pod silnym wpływem antropopresji. Skutkiem tego jest zachwianie naturalnych proporcji pomiędzy infiltracją i spływem powierzchniowym, co ogranicza infiltrację i zwiększa składową odpływ powierzchniowy. Wielu autorów wskazuje, że na kształtowanie transportu fluwialnego ma wpływ sposób zagospodarowania małych zlewni, jak również zwraca uwagę na rolę dróg. Prace te dotyczą przede wszystkim zlewni leśnych

i rolniczych (Ciupa 2012). Z kolei sedymentacja zmniejsza pojemności zbiorników wodnych, jak również ogranicza dostęp promieni słonecznych pod powierzchnię wody, hamując tym samym proces fotosyntezy. Powoduje to ciągle nasilanie się zjawisk niedotlenienia głębszych partii wód powierzchniowych, ale także ogranicza głębokość, na jakiej mogą się rozwijać organizmy roślinne. Wpływa także na specyfikę niektórych procesów biologicznych, określając warunki bytowania zespołów bakterii i organizmów bentosowych zasiedlających osady (Kostrzewski i in. 1991; Bibby i Webster-Brown 2004).

4.2.1. Transport zanieczyszczeń w zawieszynie unoszonej

Zawiesina unoszona stanowi element zanieczyszczenia mogący negatywnie oddziaływać na środowisko wodne. W literaturze spotyka się odniesienia do problemu przemian lub transformacji, jakim podlegają zawiesiny w trakcie przemieszczania się z biegiem rzeki, a także jak zmienia się w tym czasie rodzaj i stopień ich zanieczyszczenia. Zmienna zawartość związków mineralnych i organicznych, jak również źródła pochodzenia (naturalne, antropogeniczne) wywierają istotny wpływ na ilość transportowanych z zawieszyną zanieczyszczeń (Taylor i Owens 2009; Dean i in. 2016; Vercruyse 2017). Wśród zagranicznych badaczy coraz częściej pojawiają się opinie, że zawiesina stanowi istotny element transportu metali ciężkich w rzekach i potokach (Brekhovskikh i in. 2001; Bibby i Webster-Brown 2004; Rügner i in. 2019). Kostecki, Adamiec i Helios-Rybicka zbadali zawartości metali ciężkich w zawieszynie na terenie Polski. Kostecki zwrócił uwagę, że zawiesina stanowi istotny element zanieczyszczenia metalami ciężkimi zbiornika Dzierżno Duże oraz rzek Kłodnica, Bytomka, Czarniawka i Potoku Toszeckiego (Kostecki 2000; Kostecki i in. 2005). Prace Adamiec i Helios-Rybickiej obejmowały przede wszystkim Odrę i jej dopływy. Zostały w nich scharakteryzowane zawiesiny pod względem stężeń, składu mineralnego i zawartości metali ciężkich. Badania te wskazały na duże zanieczyszczenie metalami ciężkimi zawiesin pobranych w rzekach przepływających przez tereny silnie przekształcone antropogenicznie (Adamiec i Helios-Rybicka 2002, 2002a; Adamiec 2003). Problem transportu metali w zawieszynie unoszonej pojawił się również w innych krajach, Bibby i Webster-Brown (2004) potwierdzili zawartość metali ciężkich w zawieszynie unoszonej wód w północnej części Nowej Zelandii, z kolei Nasrabadi i in. (2018) w wodach południowo-zachodnich Niemczech i Iranie. Badania wykazały również, że stężenia metali ciężkich w małych i średnich zlewniach były stabilne w czasie

i odzwierciedlały presję miejską, przemysłową lub tło geochemiczne danej zlewni. Z opublikowanych badań prowadzonych w Polsce i zagranicą wynika, że w zawieszynie z reguły obserwowane są wyższe zawartości zanieczyszczeń toksycznych w porównaniu z osadami dennymi rzek, jak w przypadku rzeki Przemsza w Polsce (Strzebońska i in. 2017), Jangcy w Chinach (Song i in. 2010). Ponadto niekorzystne oddziaływanie zawiesiny unoszonej na środowisko wodne jest znacznie większe w porównaniu z osadami dennymi, gdyż w nich zanieczyszczenia są „unieruchomione”, stanowiąc jedynie potencjalne źródło zanieczyszczenia. Natomiast metale ciężkie występujące w zawieszynie unoszonej mogą stanowić realne zagrożenie (Walling 2005).

4.3. Metody oceny stopnia zanieczyszczenia elementów ekosystemu wodnego

Powszechnie stosowane metody oceny stopnia zanieczyszczenia elementów ekosystemu wodnego zostały utworzone przede wszystkim dla gleb oraz osadów dennych. Wskaźniki te stosuje się również do oceny stopnia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej. Współczesne badania dotyczące osadów dennych związane są często z oceną toksyczności oraz określaniem ryzyka ekologicznego i zdrowotnego powodowanego przez metale ciężkie. Jednakże część z nich oparta jest na kryterium geochemicznym, umożliwiającym ocenę stopnia zanieczyszczenia osadów dennych w odniesieniu do tła geochemicznego, czyli zawartości pierwiastków występujących w osadach w warunkach naturalnych.

W Niemczech do oceny stopnia zanieczyszczenia elementów ekosystemu wodnego od wielu lat stosuje się tzw. klasyfikację LAWA (Tab. 4.1). W tej klasyfikacji wydzielono 7 klas czystości wody, osadów dennych oraz zawiesiny m.in. w zależności od ich zanieczyszczenia metalami ciężkimi (LAWA 1998).

W ostatnim dwudziestoleciu nastąpił rozwój metod badań ekotoksykologicznych w środowisku wodnym oraz jednocześnie sposobów oceny ryzyka wywołanego obecnością zanieczyszczeń w zbiornikach, będących odbiornikami ścieków i sphywów obszarowych. W związku z tym stworzono liczne metody określania standardów jakości osadów dennych (ang. *Sediment Quality Guidelines* – SQG), które zostały opracowane głównie przez instytucje związane z ochroną środowiska w Ameryce Północnej (m.in. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), US Environmental Protection Agency (USEPA), American Society for Testing and Materials (ASTM), U.S. Federal Government), zarówno dla ekosystemów słodkowodnych, jak i morskich.

Tab. 4.1. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych i zawieszynie unoszonej w klasyfikacji LAWA

Metal	Klasa czystości [mg/kg]						
	I	I-II	II*	II-III	III	III-IV	IV
Zn	≤100	≤200	≤400	≤800	≤1600	≤3200	≤3200
Pb	≤25	≤50	≤100	≤200	≤400	≤800	≤800
Cu	≤20	≤40	≤80	≤160	≤320	≤640	≤640
Ni	≤30	≤60	≤120	≤240	≤480	≤960	≤960
Cr	≤80	≤160	≤320	≤640	≤1280	≤2560	≤2560
Cd	≤0,3	≤0,6	≤1,2	≤2,4	≤4,8	≤9,6	≤9,6

*Zalecane dopuszczalne wartości zanieczyszczenia

gdzie: Klasa I – Niezanieczyszczone, Klasa I-II – Niezanieczyszczone/umiarkowanie zanieczyszczone, Klasa II* – Umiarkowanie zanieczyszczone, Klasa II-III – Umiarkowanie zanieczyszczone/ silnie zanieczyszczone, Klasa III – Silnie zanieczyszczone, Klasa III-IV – Silnie/ bardzo silnie zanieczyszczone, Klasa IV – Bardzo silnie zanieczyszczone.

Źródło: (LAWA 1998)

Niektóre z tych wytycznych zostały wykorzystane jako podstawa do ustalenia własnych wartości zalecanych przez inne kraje np. w Kanadzie (Smith i in. 1996), Australii i Nowej Zelandii (ANZECC 1997), Hong Kongu (Chapman i in. 1999) i są stosowane w działaniach mających na celu zapobieganie zanieczyszczeniom i wyznaczaniu najbardziej zanieczyszczonych obszarów. Istnieje wiele podejść do tworzenia SQG, które są stosowane do oceny zagrożenia wywoływanego obecnością związków organicznych i metali ciężkich w osadach dennych (MacDonald i in. 2000; Kalinowski i Załęska-Radziwiłł 2009; Kwok i in. 2013). MacDonald i in. (2000) podzielili SQG na dwie kategorie: TEC (ang. *Threshold effect concentration*) oraz PEC (ang. *Probable effect concentration*). Kategoria TEC jest przeznaczona do identyfikacji stężeń zanieczyszczeń, poniżej których nie oczekuje się szkodliwego wpływu na organizmy bentosowe. Obejmuje ona:

- a) LEL (ang. *Lowest effect level*) (Persaud i in. 1993),
- b) TEL (ang. *Threshold effect level*) (Smith i in. 1996),
- c) ERL (ang. *Effect range-low*) (Long i Morgan 1991),
- d) MET (ang. *Minimal effect threshold*) (EC i MENVIQ 1992),
- e) SQAL (ang. *Chronic equilibrium partitioning threshold*) (USEPA 1997a).

Natomiast kategoria PEC jest przeznaczona do identyfikacji stężeń zanieczyszczeń, powyżej których można oczekiwać szkodliwy wpływ na organizmy bentosowe. Są to:

- a) SEL (ang. *Severe effect level*) (Persaud in in. 1993),
- b) PEL (ang. *Probable effect level*) (Smith i in. 1996),
- c) ERM (ang. *Effect range-median*) (Long i Morgan 1991),
- d) TET (ang. *Toxic effect threshold*) (EC i MENVIQ 1992).

Istnieje również podejście zintegrowane (ang. *Consensus-Based Approach* – CB), które jest pomocne przy rozwiązywaniu problemów wynikających z różnic pomiędzy pozostałymi SQG. Wartości progowe stężeń zanieczyszczeń uzyskiwane przy użyciu różnych metod znacznie się od siebie różnią nawet, jeśli należą do tej samej kategorii. W Tab. 4.2 przedstawiono przykłady wartości stężeń progowych dla metali ciężkich (MacDonald i in. 2000; Kalinowski i Załęska-Radziwiłł 2009).

Tab. 4.2. Wytyczne SQG [mg/kg] dotyczące metali ciężkich w ekosystemach słodkowodnych, które odzwierciedlają TEC oraz PEC

	TEC				
Metal	TEL	LEL	MET	ERL	CB TEC
As	5,9	6	7	33	9,79
Cd	0,596	0,6	0,9	5	0,99
Cr	37,3	26	55	80	43,4
Cu	35,7	16	28	70	31,6
Pb	35	31	42	35	35,8
Hg	0,174	0,2	0,2	0,15	0,18
Ni	18	16	35	30	22,7
Zn	123	120	150	120	121
					CB TEC – CB PEC
	PEC				
Metal	PEL	SEL	TET	ERM	CB PEC
As	17	33	17	85	33,0
Cd	3,53	10	3	9	4,98
Cr	90	110	100	145	111
Cu	197	110	86	390	149
Pb	91,3	250	170	110	128
Hg	0,486	2	1	1,3	1,06
Ni	36	75	61	50	48,6
Zn	315	820	540	270	459

Źródło: (MacDonald i in. 2000)

W Polsce nie ma regulacji prawnych dotyczących zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej metalami ciężkimi. Obecnie nie występują również normy klasyfikujące osady

denne i służące ocenie stopnia ich zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Jest to powodem trudnego do oszacowania zagrożenia związanego z ich mobilnością i różną biodostępnością w zróżnicowanych warunkach środowiska (Nocoń 2012). Zazwyczaj jako pierwszy etap oceny zanieczyszczenia metalami ciężkimi stosuje się porównanie z tłem geochemicznym. W naukach o środowisku, tło geochemiczne oznacza „naturalną zawartość składnika w naturalnej matrycy, pozbawionej wpływu antropogenicznego” (Matschullat i in. 2000). W literaturze dostępne są różne wartości podane m.in. przez Turekian i Wedepohl (1961), czy Martin i Meybeck (1979). Dla polskich gleb najczęściej stosowane są wartości podane przez Kabata-Pendias (1993) – Cd 0,05 – 0,35 mg/kg, Cr 5 – 120 mg/kg, Cu 2 – 60 mg/kg, Pb 3 – 40 mg/kg, Zn 10 – 120 mg/kg.

W próbkach środowiskowych oceny stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi dokonuje się zwykle przy użyciu różnych kryteriów geochemicznych. Jednym z najczęściej stosowanych jest indeks geoakumulacji (Igeo) (równ. (4.1)) zaproponowany przez Müllera (1981):

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1,5B_n \quad (4.1)$$

gdzie: C_n – oznacza zawartość pierwiastka w próbce, B_n – wartość tła geochemicznego pierwiastka w minerałach ilastych (Cd – 0,3 mg/kg, Pb – 20 mg/kg, Cu – 45 mg/kg, Zn – 95 mg/kg, Mn – 850 mg/kg i Fe – 30890 mg/kg, Hg – 0,04 mg/kg (Turekian i Wedepohl 1961).

Na podstawie wartości Igeo Müller ustalił 7 klas czystości osadów (Tab. 4.3).

Tab. 4.3. Siedem klas czystości osadów na podstawie Igeo

Klasa	Wartość indeksu	Jakość osadu
0	$I_{geo} \leq 0$	Niezanieczyszczony osad
1	$0 < I_{geo} < 1$	Niezanieczyszczony do umiarkowanie zanieczyszczonego
2	$1 < I_{geo} < 2$	Umiarkowanie zanieczyszczony
3	$2 < I_{geo} < 3$	Umiarkowanie do silnie zanieczyszczonego
4	$3 < I_{geo} < 4$	Silnie zanieczyszczony
5	$4 < I_{geo} < 5$	Silnie do ekstremalnie zanieczyszczonego
6	$5 < I_{geo}$	Ekstremalnie zanieczyszczony

Źródło: (Müller 1981)

Kryteria geochemiczne świadczące o zanieczyszczeniu osadów dennych, a pozwalające określić zanieczyszczenie zawiesiny unoszonej zaproponował Państwowy Instytut Geologiczny PAN. Wyniki badań odnoszone są do wartości charakteryzujących

tło geochemiczne, a więc do warunków naturalnych bez piętna antropopresji. Wartości przekraczające ten poziom oceniane są w trzystopniowej skali (Tab. 4.4). Osad oceniony zostaje za zanieczyszczony nawet w przypadku, gdy przekroczenie zawartości dopuszczalnej stwierdza się tylko dla jednego pierwiastka.

Tab. 4.4. Kryteria geochemicznej oceny osadów dennych [mg/kg]

Metal	Tło geochemiczne	Klasa I	Klasa II	Klasa III
Cd	<0,5	1	3,5	6
Cr	6	50	100	400
Cu	7	40	100	300
Ni	6	16	40	50
Pb	15	30	100	200
Zn	73	200	500	1000

gdzie: Klasa I – niezanieczyszczone, Klasa II – miernie zanieczyszczone, Klasa III – zanieczyszczone.

Źródło: (Bojakowska i Sokołowska 1998)

Inną metodą, którą można zastosować do klasyfikacji jakości próbek środowiskowych, jest współczynnik zanieczyszczenia (CF) (równ. (4.2)), w którym średnie stężenie danego pierwiastka w próbkach jest dzielone przez przedprzemysłowe stężenie pierwiastka (Martin i Meybeck 1979):

$$CF = C_{\text{metal}}/B_n \quad (4.2)$$

gdzie: C_{metal} – oznacza zawartość pierwiastka w próbce, B_n – przedprzemysłowa zawartość pierwiastka (Cd 0,2 mg/kg, Cr 71 mg/kg, Cu 32 mg/kg, Pb 16 mg/kg, Zn 127 mg/kg) (Hakanson 1980).

Na podstawie wartości CF określono 4 stopnie zanieczyszczenia próbek środowiskowych (Tab. 4.5).

Tab. 4.5. Wartości oraz stopnie zanieczyszczenia na podstawie współczynnika zanieczyszczenia (CF)

Wartość współczynnika CF	Stopień zanieczyszczenia
<1	Niskie
1 – 3	Umiarkowane
3 – 6	Znaczne
> 6	Bardzo wysokie

Źródło: (Martin i Meybeck 1979)

Stopień zanieczyszczenia metalami ciężkimi można ocenić również stosując metodę wskaźnika ładunku zanieczyszczeń (PLI) (równ. (4.3)) dla danego miejsca:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times CF_n)^{1/n} \quad (4.3)$$

gdzie: n – oznacza liczbę metali, CF – współczynnik zanieczyszczenia (wspomniany wyżej).

Na podstawie wartości PLI określono 3 stopnie zanieczyszczenia miejsca (Tab. 4.6).

Tab. 4.6. Wartości oraz stopnie zanieczyszczenia na podstawie wskaźnika PLI

Wartość wskaźnika PLI	Stopień zanieczyszczenia miejsca
< 1	Czyste środowisko
= 1	Niskie zanieczyszczenie
> 1	Pogorszenie warunków jakości środowiska

Źródło: (Tomilson i in. 1980)

Wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych na zawartość metali ciężkich w osadach dennych można także wyznaczyć poprzez zastosowanie wartości współczynnika wzbogacenia osadów (EF) z wykorzystaniem zawartości np. żelaza lub glinu jako czynnika normalizującego. Współczynnik wzbogacenia oblicza się za pomocą wzoru (równ. (4.4)) opartego na równaniu zaproponowanym przez Buata-Menarda i Chesselet (1979):

$$EF = (C_n/C_{ref})/(B_n/B_{ref}) \quad (4.4)$$

gdzie: C_n – oznacza zawartość badanego metalu, C_{ref} – zawartość referencyjnego metalu, B_n – zawartość badanego metalu w tle, B_{ref} – zawartość referencyjnego metalu w tle.

Siedem kategorii zanieczyszczeń ustalono na podstawie EF, od braku wzbogacenia do skrajnie surowego wzbogacenia (Tab. 4.7).

Tab. 4.7. Wartości oraz kategorie zanieczyszczenia na podstawie współczynnika EF

Wartość współczynnika EF	Kategorie zanieczyszczenia
<1	Brak wzbogacenia
<3	Wzbogacenie drobne
3 – 5	Wzbogacenie umiarkowane
5 – 10	Umiarkowanie intensywne wzbogacenie
10 – 25	Ciężkie wzbogacenie
25 – 50	Bardzo silne wzbogacenie
> 50	Niezwykle silne wzbogacenie

Źródło: (Birch 2003)

4.4. Sediment fingerprinting

W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na informacje dotyczące oceny źródła zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej w latach 70. XX wieku, wielu naukowców (np. Klages i Hsieh 1975; Wall i Wilding 1976; Walling i in. 1979) próbowało wykorzystać alternatywne, bezpośrednie podejście na podstawie metody badania znaczników geochemicznych (ang. *sediment fingerprints*). Zasadniczo metoda ta polegała na porównaniu własności fizycznych lub chemicznych próbek zawiesiny unoszonej z próbkami pochodzącymi ze zlewni, wykorzystując pierwotnie obecność w próbkach znaczników geochemicznych (Wall i Wilding 1976), mineralogicznych (Klages i Hsieh 1975) czy minerałów magnetycznych (Walling i in. 1979; Oldfield i in. 1985). Jednak zakres tych badań był ograniczony jedynie do jakościowego określenia prawdopodobnego pochodzenia źródeł zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej, co umożliwiło rozróżnienie tylko ich niewielkiej ilości.

Pierwsze wyniki badań znaczników geochemicznych wskazywały, które źródła zanieczyszczeń były prawdopodobnie najważniejsze zarówno podczas opadów, jak i różnych pór roku. Natomiast na przełomie lat 80. i 90. XX wieku udoskonalono tę metodę i zwrócono uwagę na szereg aspektów metodologicznych (Collins i Walling 2002; Lamba i in. 2015). Przede wszystkim, poprzez obecność w próbkach większej ilości (niż w latach ubiegłych) znaczników geochemicznych (ang. *sediment fingerprints*), do których obecnie zalicza się m.in.: granulometrię, radioizotopy (Cs-137, Pb-210, Ra-226, Be-7), kationy (Ca, K, Mg, Na), metale (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn), oraz pierwiastki biogenne (P i N), można określić lokalizację kilku źródeł oraz śledzić migrację zanieczyszczeń w środowisku (Collins i Walling 2002; Walling 2005; Walling i in. 2008; Belmont i in. 2014). Określenie optymalnej kombinacji znaczników geochemicznych (ang. *sediment fingerprints*) dla danej zlewni następuje z wykorzystaniem metod statystycznych. Analiza skupień w połączeniu z analizą wariancji (Walling i Woodward 1995) i analizą dyskryminacji (Collins i in. 1996, 1997, 1997a) są stosowane w celu zidentyfikowania optymalnej kombinacji właściwości znaczników geochemicznych. Zastosowanie tych procedur jest często poprzedzone użyciem testów statystycznych, takich jak test Kruskala-Wallisa w celu wyeliminowania niepotrzebnych wskaźników. Badanie ich zdolności do odróżnienia potencjalnych źródeł zanieczyszczenia osadów oraz ich optymalny dobór, pozwalają na stworzenie zestawu znaczników geochemicznych dla każdego typu próbek (Collins i in. 1996, 1997, 1997a).

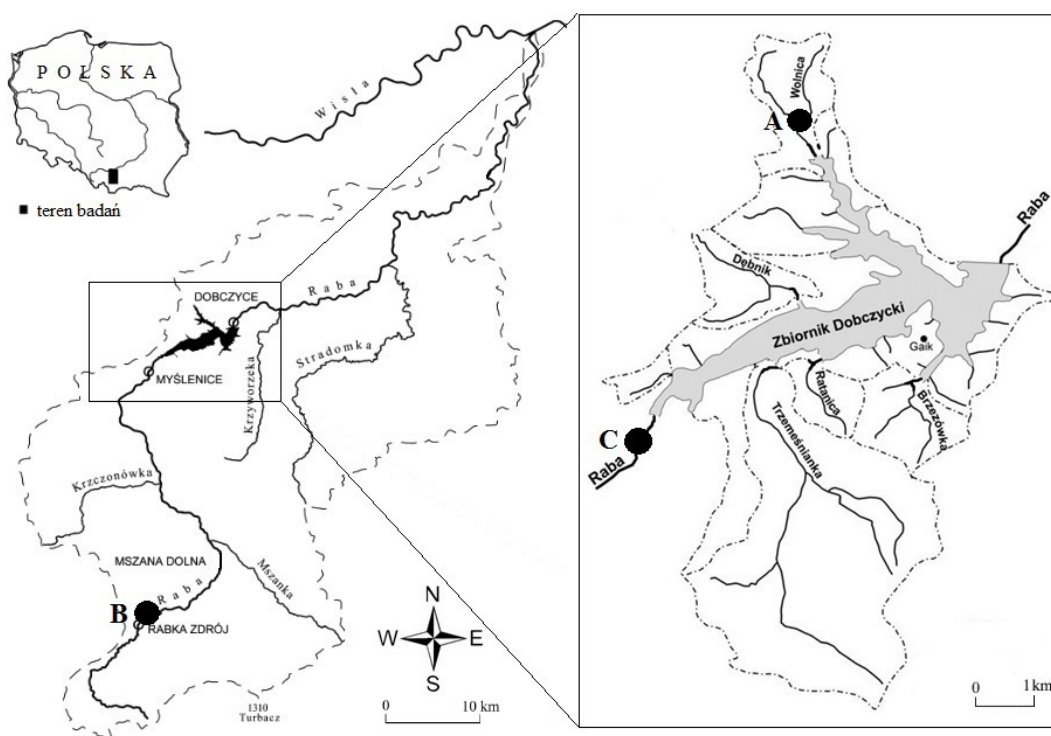
Optymalny dobór zestawu znaczników geochemicznych próbek, powinien uwzględniać charakter zlewni, rodzaj użytkowania zlewni (np. lasy, użytki rolne, łąki i pastwiska, zabudowa mieszkalna), rodzaj gleby i geologię. Jednak ze względu na ograniczenia techniczne i finansowe oznaczenie pełnej listy wszystkich możliwych znaczników jest niewykonalne (Lamba i in. 2015).

Powstanie tej metody miało wpływ na rozwijający się kierunek badań geochemicznych. Jej zastosowanie zostało rozszerzone o źródła zanieczyszczenia osadu dennego w zlewniach miejskich (Franz i in. 2014), wykorzystując w tym celu osad denny pochodzący z obszarów zalewowych jako alternatywę dla zawiesiny unoszonej (np. Bottrill in. 1999), jak również dla osadów dennych jezior w celu wyjaśnienia niedawnych zmian zachodzących na terenie obszarów zalewowych (np. Foster i Walling 1994; Owens i in. 1999; Owens i Walling 2002; Foster i in. 2003). Z powodzeniem zastosowano ją na wielu małych i dużych zlewniach i zbiornikach wodnych w różnych regionach świata, takich jak Wielka Brytania, USA i Chiny (Walling i in. 2008; Smith i Blake 2014; Zhang i Liu 2016; Zhou i in. 2016; Chen i in. 2019; Huangfu i in. 2020). Za pomocą tej metody również w Polsce dokonano analizy źródła pochodzenia zawiesiny, na przykładzie rzeki Homerki w Beskidzie Sądeckim. W tych analizach wskazano duży udział nieutwardzonych dróg jako źródła zawiesiny unoszonej (Froehlich i Walling 1997; Walling i in. 2008; Walling 2013).

5. Metodyka badań

5.1. Pobór próbek

Do badań wybrano dwie zlewnie karpackie: górnej Raby oraz potoku Wolnica, które mają szczególne znaczenie dla badań naukowych, również ze względu na zlokalizowany na Rabie – Zbiornik Dobczycki, który, jak już wspomniano jest głównym źródłem wody pitnej dla Krakowa. Zlewnie te różnią się sposobem użytkowania terenu, co sprawia, że są dobrym przykładem obrazującym obieg i przemiany zanieczyszczeń w środowisku wodnym. Struktura zagospodarowania przestrzennego rzeki Raby w większym stopniu jest zróżnicowana (patrz Rozdz. 3.8). Zlewnia potoku Wolnicy użytkowana jest rolniczo, gdzie za główne źródło zanieczyszczenia uważane są nawozy mineralne. Ze względu na zwiększoną ilość napływających ładunków biogennych (głównie azotu i fosforu), wody tego ciekłu są bardziej podatne na eutrofizację. Jednak pomimo dużej odległości od aglomeracji miejsko-przemysłowej obie zlewnie – jak i Zbiornik Dobczycki – narażone są jednocześnie na zanieczyszczenia pochodzące z przemysłu metalurgicznego i elektrociepłowniczego z regionu Krakowa i Skawiny (Szarek-Gwiazda 2013).

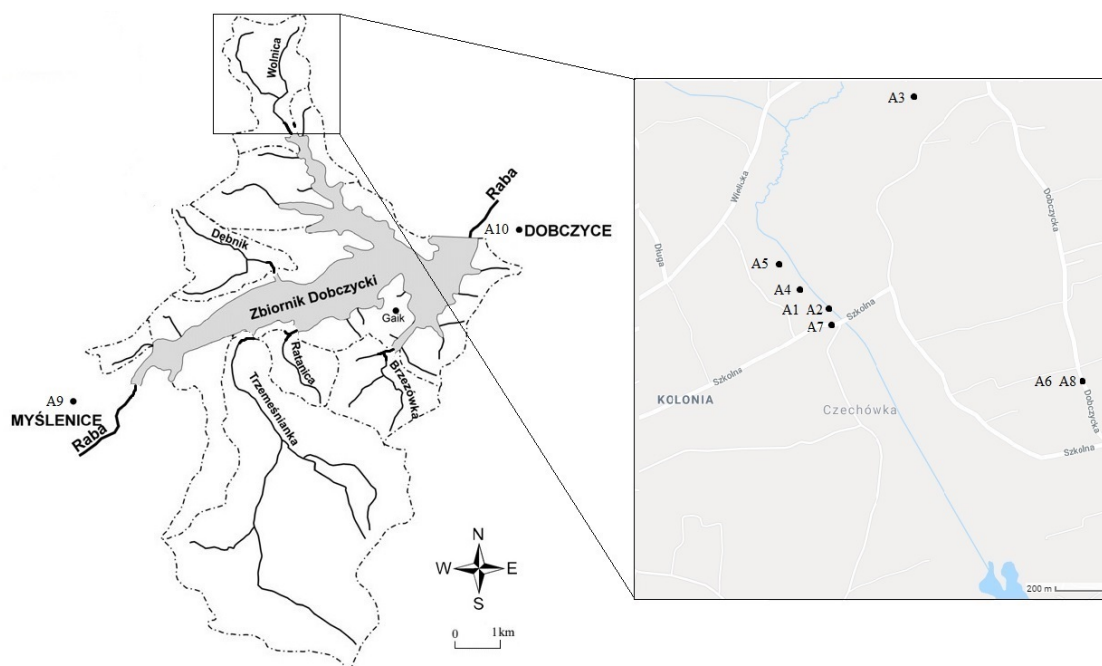


Rys. 5.1. Lokalizacja punktów poboru próbek
(A – potok Wolnica, B – Raba przy Rabce-Zdrój, C – Raba przy ujściu)

Źródło: (Pawełek i Spytek 2008; Kędra 2014)

Prace badawcze rozpoczęto od badań wstępnych, które prowadzono w zlewni potoku Wolnica w odległości 4 km od Zbiornika Dobczyckiego (punkt A) oraz zlewni Raby w odległości 500 m od zbiornika w odcinku ujściowym (punkt C). Natomiast badania główne prowadzono w zlewni Raby przy Rabce-Zaryte – 30 km od zbiornika (punkt B) oraz w tych samych miejscach potoku Wolnica (Rys. 5.1). W ramach badań wstępnych przeprowadzonych w zlewni potoku Wolnica w 2016 i 2017 roku dokonano wstępnych poborów zawiesiny unoszonej (punkt A1), osadu dennego (punkt A2) oraz gleby (4 typy użytkowania: las (punkt A3), użytek rolny (punkt A4), łąki i pastwiska (punkt A5), zabudowana mieszkalna (punkt A6)) (Rys. 5.2, Tab. 5.1).

Celem tych badań było ustalenie zakresu stężeń wybranych zanieczyszczeń oraz przeprowadzenie wstępnej charakterystyki zlewni. Kolejnym etapem było zamontowanie batometru samoczynnego BS-2 w korycie ciek (patrz Rozdz. 5.1.1). Wstępna analiza udowodniła, że urządzenie na tym terenie działa w sposób poprawny, pozwala uzyskać zawiesinę unoszoną w ok. 95% frakcji mniejszej niż 63 μm oraz z powodzeniem może być zastosowane podczas badań głównych.



Rys. 5.2. Lokalizacja punktów poboru próbek w zlewni potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1), osad denny (A2), gleba: las (A3), użytek rolny (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowa mieszkalna (A6), pył z ulicy: przy potoku Wolnica (A7), przy zabudowie mieszkalnej (A8), Myślenice (A9), Dobczyce (A10)

Źródło: (Pawełek i Spytek 2008; Mapy Google)

Badania główne w zlewni potoku Wolnica trwały od września 2017 do listopada 2018 roku (z wyłączeniem miesięcy zimowych, tj. grudzień 2017, styczeń 2018, luty 2018, marzec 2018). Obejmowały pobór zawiesiny unoszonej (punkt A1), osadu dennego (punkt A2), gleby (4 typy użytkowania: las (punkt A3), użytek rolny (punkt A4), łąki i pastwiska (punkt A5), zabudowana mieszkalna (punkt A6)) oraz pyłu z ulicy (5 miejsc: przy potoku Wolnica (punkt A7), przy zabudowie mieszkalnej zlewni potoku Wolnica (punkt A8), Myślenice (punkt A9), Dobczyce (punkt A10) i Kraków (punkt D)). Wszystkie zestawy próbek (zawiesina unoszona, osad denny, gleba, pył z ulicy) w poszczególnej serii badawczej zostały pobrane w ten sam dzień. Pobór powtarzano co miesiąc z uwzględnieniem warunków meteorologicznych i hydrologicznych (wiosna, lato, jesień). Pobory podczas wiosny i lata uwzględniały czas przed i po opadach. Natomiast pobór próbek podczas jesieni odbywał się przy najmniejszym przepływie.

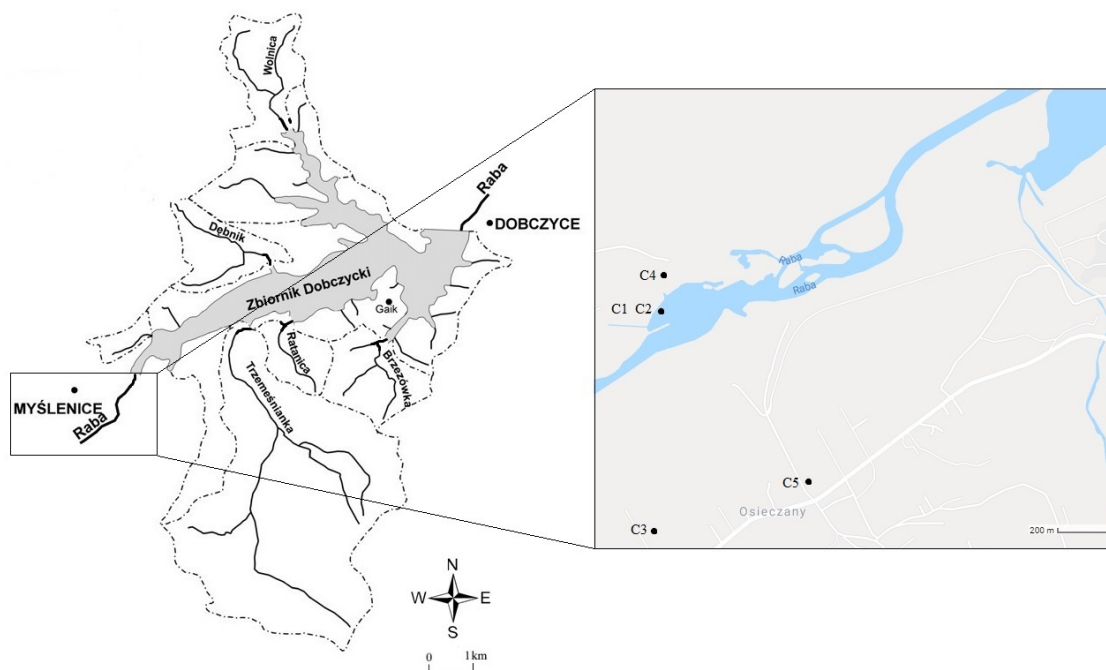
Tab. 5.1. Opis stanowisk i terminów poboru próbek w zlewni potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki
Badania wstępne 2016 – 2017	
Oznaczenie serii badawczej (miesiąc/rok): 08/16*, 03/17, 05/17, 06/17	
A1	Zawiesina unoszona
A2	Osad denny
	Gleba:
A3	– Las
A4	– Użytek rolny
A5	– Łąki i pastwiska
A6	– Zabudowa mieszkalna
Badania główne 2017 – 2018	
Oznaczenie serii badawczej (miesiąc/rok): 09/17, 10/17, 11/17, 04/18, 05/18, 06/18, 07/18, 08/18, 09/18, 10/18, 11/18	
A1	Zawiesina unoszona
A2	Osad denny
	Gleba:
A3	– Las
A4	– Użytek rolny
A5	– Łąki i pastwiska
A6	– Zabudowa mieszkalna
	Pył z ulicy:
A7	– przy potoku Wolnica
A8	– przy zabudowie mieszkalnej
A9	– Myślenice
A10	– Dobczyce
D	– Kraków

* – pobór bez gleby

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

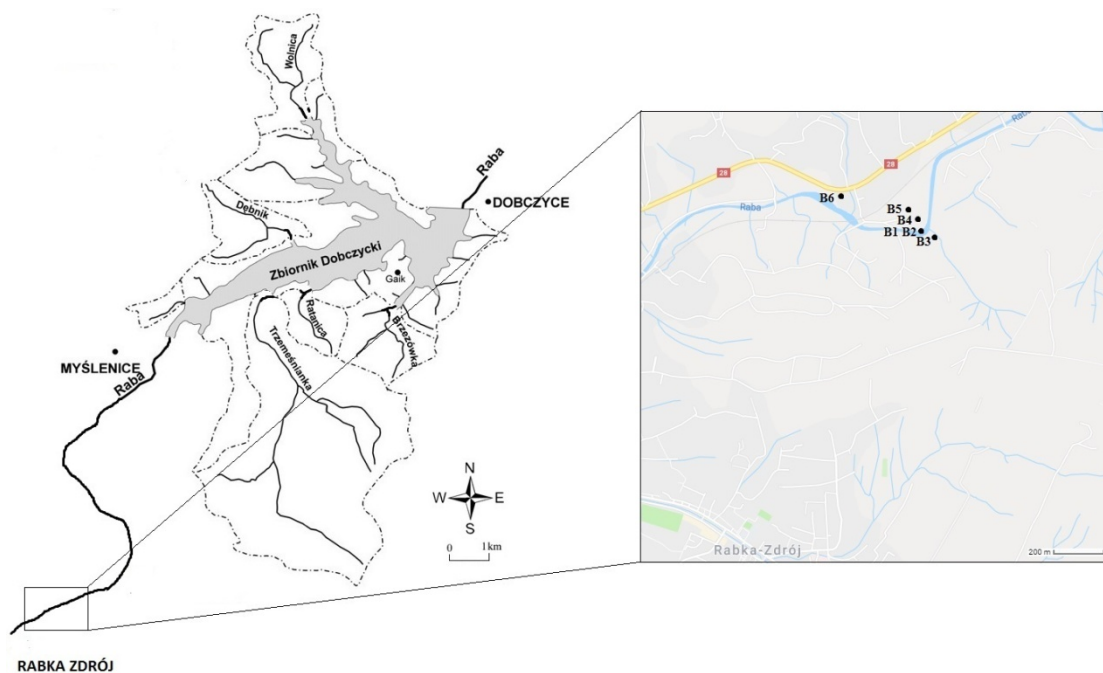
Badania wstępne w zlewni Raby przeprowadzono przy odcinku ujściowym do Zbiornika Dobczyckiego w 2016 i 2017 roku pobierając zawiesinę unoszoną (punkt C1), osad denny (punkt C2) oraz glebę (3 typy użytkowania: użytek rolny (punkt C3), łąki i pastwiska (punkt C4), zabudowana mieszkalna (punkt C5)) w marcu oraz maju 2017 (Rys. 5.3, Tab. 5.2).



Rys. 5.3. Lokalizacja punktów poboru próbek w zlewni Raby przy ujściu do Zbiornika Dobczyckiego: zawiesina unoszona (C1), osad denny (C2), gleby: użytek rolny (C3), łąki i pastwiska (C4), zabudowa mieszkalna (C5)

Źródło: (Pawełek i Spytek 2008; Mapy Google)

Celem tych badań było ustalenie zakresu stężeń wybranych zanieczyszczeń oraz wstępna charakterystyka zlewni badawczej. Zamontowano również batometr samoczynny BS-2 w korycie (patrz Rozdz. 5.1.1). Wstępny wybór przekroju przy ujściu okazał się być obszarem zalewowym (zwłaszcza w miesiącach letnich), co uniemożliwiło pobór zawiesiny unoszonej w dalszych etapach prac terenowych. W związku z tym do badań głównych wybrano inny przekrój Raby. Badania główne w zlewni Raby w miejscowości Rabka-Zaryte trwały od maja do listopada 2018 roku, pobierając próbki zawiesiny unoszonej (punkt B1), osadu dennego (punkt B2), gleby (4 typy użytkowania: użytek rolny (punkt B3), łąki i pastwiska (punkt B4), zabudowa mieszkalna (punkt B5), las (punkt B6)) (Rys. 5.4, Tab. 5.2). Comiesięczny pobór uwzględniał ten sam schemat, który zastosowano podczas poborów w zlewni potoku Wolnica.



Rys. 5.4. Lokalizacja punktów poboru próbek w zlewni Raby w Rabce-Zdrój: zawiesina unoszona (B1), osad denny (B2), gleby: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6)
 Źródło: (Pawełek i Spytek 2008; Mapy Google)

Tab. 5.2. Opis stanowisk i terminów poboru próbek w zlewni Raby

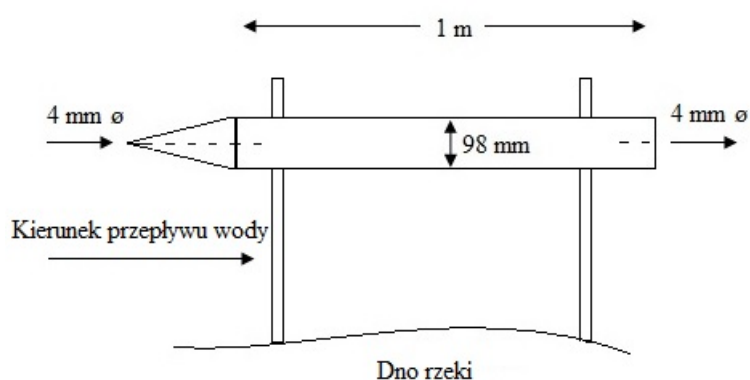
Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki
Badania wstępne 2016 – 2017	
Oznaczenie serii badawczej (miesiąc/rok): 08/16*, 03/17, 05/17	
C1	Zawiesina unoszona
C2	Osad denny
C3	Gleba:
C4	– Użytek rolny
C5	– Łąki i pastwiska
	– Zabudowa mieszkalna
Badania główne 2018	
Oznaczenie serii badawczej (miesiąc/rok): 05/18, 06/18, 07/18, 08/18, 09/18, 10/18, 11/18	
B1	Zawiesina unoszona
B2	Osad denny
B3	Gleba:
B4	– Użytek rolny
B5	– Łąki i pastwiska
B6	– Zabudowa mieszkalna
	– Las

* – pobór bez gleby

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

5.1.1. Zawiesina unoszona

Podczas badań głównych zawiesinę unoszoną (A1) w zlewni potoku Wolnica (Rys. 5.2, Tab. 5.1) oraz Raby (B1) (Rys. 5.4, Tab. 5.2) pobrano za pomocą batometrów samoczynnych BS-2 (ang. *time-integrated collector*) (Phillips i in. 2000; Banasik i Hejduk 2005). Materiał zbierano do plastikowych pojemników o pojemności 20 L. Batometry zostały zamontowane na stałe w dwóch przekrojach analizowanych cieków (po jednym w każdym przekroju). Składają się one z nieprzezroczystej rury, wykonanej z materiału PCV, o długości 1 m i średnicy 100 mm. Od strony czołowej rura ma zamknięcie lejcowate z otworem, o średnicy 4 mm, zwróconym w kierunku napływającej wody. Zakończona jest szczelnie przylegającym denkiem, w którym znajduje się otwór również o średnicy 4 mm (Rys. 5.5, Fot. 5.1).



Rys. 5.5. Schemat batometru BS-2 do poboru zawiesiny unoszonej
Źródło: (Banasik i Hejduk 2005)



Fot. 5.1. Zdjęcie batometru BS-2 zamontowanego w potoku Wolnica
Źródło: (fot.: Zemelka)

Urządzenie to wykorzystuje przepływ wody w celu wymuszenia sedymentacji i może być stosowane do zbierania próbek zawiesiny unoszonej (o średnicy ziaren mniejszych niż 63 μm) w wodach na małych obszarach. Urządzenie działa na zasadzie *in-situ* i po zanurzeniu woda przepływa przez rurkę wlotową w sposób ciągły z prędkością

proporcjonalną do prędkości przepływu wody. Duża różnica w prędkości (ponad 600 razy) wpływającej wody z zawieszoną i przepływu przez urządzenie powoduje, że jedynie znikoma ilość najdrobniejszych ziaren może wydostać się z urządzenia. Zmniejszenie prędkości przepływu wywołane sedymentacją zawieszonych cząstek osadu powoduje, że woda płynie przez cylinder w kierunku rury wylotowej (Banasik i Hejduk 2005).

Podczas badań wstępnych zawieszinę unoszoną w zlewni potoku Wolnica (A1) (Rys. 5.2, Tab.5.1) oraz Raby (C1) (Rys. 5.3, Tab. 5.2) pobrano ręcznie do plastikowych pojemników o pojemności 20 L. Po poborze próbki zawiesziny unoszonej zostały odwirowane w wirówce (Centrifuge MPW-251) z prędkością 4000 obr./min przez 5 min, a następnie wysuszone w temperaturze pokojowej.

5.1.2. Osad denny

Osad denny (~100 g) z warstwy powierzchniowej (0-5 cm) został pobrany ręcznie do torebek polietylenowych w bliskiej odległości od batometrów samoczynnych zamontowanych w zlewni potoku Wolnica (A2) (Rys. 5.2, Tab. 5.1) oraz Raby (B2 i C2) (Rys. 5.3 i 5.4, Tab. 5.2).

Ze świeżo pobranych próbek usunięto materiał obcy w postaci korzeni roślin i kamieni, następnie przesiano je na mokro przez sito o średnicy oczek 63 μm i wysuszone w temperaturze pokojowej.

5.1.3. Gleba

Próbki gleby (~200 g) z warstwy powierzchniowej (0-5 cm) pobrano ręcznie do plastikowych torebek polietylenowych w zlewni potoku Wolnica (A3, A4, A5, A6) (Rys. 5.2, Tab. 5.1) oraz Raby (B3, B4, B5, B6 i C3, C4, C5) (Rys. 5.3 i 5.4, Tab. 5.2). Lokalizacja poszczególnych miejsc poboru odpowiadała różnemu typowi użytkowania gruntów, tj.: las, użytek rolny, łąki i pastwiska oraz zabudowa mieszkalna. Ponadto miejsca poboru były ściśle związane z lokalizacją zamontowanych batometrów samoczynnych. Każda próbka składała się z 5 podpróbek, aby zwiększyć ich reprezentatywność. Próbki zebrano na obszarze o wymiarach 10x10 m² (po przekątnych: cztery w narożnikach oraz na skrzyżowaniu).

Po poborze z próbek gleby usunięto materiał obcy – korzenie roślin, kamienie i organizmy zwierzęce. Następnie próbki przesiano na mokro przez sito o średnicy oczek 63 μm i wysuszone w temperaturze pokojowej.

5.1.4. Pył z ulicy

Pył z ulicy (~100g) został pobrany ręcznie do plastikowych torebek polietylenowych za pomocą zmiotki i szufelki. Miejsca poboru uwzględniały lokalizację zamontowanego batometru samoczynnego. Próbki pyłu pobrano w zlewni potoku Wolnica z jezdni bezpośrednio przy batometrze (A7) oraz przy zabudowie mieszkalnej (A8) (Rys. 5.2, Tab. 5.1). Dla porównania próbki pyłu z ulicy pobrano z trzech punktów miejskich: w Myślenicach (A9), Dobczycach (A10) i południowej części Krakowa (D) (Rys. 5.2, Tab. 5.1). Przed wykonaniem analiz laboratoryjnych pobrane próbki przechowywano w zaciemnionym miejscu.

5.2. Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne przeprowadzono pod kątem oznaczenia stężeń metali ciężkich (Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Hg), związków N i P, związków organicznych, takich jak WWA, a także radioizotopów Cs-137 oraz K-40. Wybór powyższych związków podyktowany był powszechnością oznaczeń, łatwością porównania z innymi opracowaniami, jak również możliwościami technicznymi oraz finansowymi. Poszczególne badania laboratoryjne wykonano w różnych miejscach, w zależności od dostępu aparatury badawczej:

- Analizy zawartości metali ciężkich wykonano w Laboratorium Katedry Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska.
- Analizy zawartości radioizotopów Cs-137, K-40 oraz Hg wykonano w laboratorium Limnology and Environmental Geology Uniwersytetu Genewskiego w Szwajcarii na Wydziale Department F.-A. Forel for Environmental and Aquatic Sciences.
- Analizy granulometryczne wykonano w Laboratorium Geotechnicznym Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki w Krakowie na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki.
- Pozostałe analizy przeprowadzono w Laboratorium Katedry Technologii Środowiskowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki w Krakowie na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki.

5.2.1. Oznaczanie metali ciężkich

Suche próbki (0,5 g) zawiesiny unoszonej, osadu dennego oraz gleby (Tab. 5.3) poddano mineralizacji z 10 ml 65% HNO₃ Suprapur® (Merck) w zamkniętym układzie mikrofalowym (Milestone Start D Microwave Digestion System). Proces ten przebiegał w temperaturze 175°C przez 10 minut zgodnie z metodą 3051 (USEPA 1994). Pomiary metali ciężkich (Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe) przeprowadzono za pomocą spektrofotometrii absorpcji atomowej (Thermo Scientific iCE 3500). W celu zapewnienia precyzji pomiarów dla każdej partii próbek wykonano zerową próbę kalibracyjną z 3-krotnym powtórzeniem. Wartość współczynnika zmienności CV wynosiła <5%. W procesie walidacji metody użyto certyfikowanego materiału odniesienia osadu z jeziora (LKSD-4, CCRMP, Canmet, Kanada). W materiale odniesienia zawartość metali ciężkich wynosiła: Pb – 91 mg/kg, Zn – 194 mg/kg, Cd – 1,9 mg/kg, Cu – 31 mg/kg, Mn – 500 mg/kg, Ni – 31 mg/kg, Fe – 2,8 %. Średni odzysk wynosił 90 – 105%.

Tab. 5.3. Opis próbek pobranych ze zlewni potoku Wolnica oraz Raby do oznaczania metali ciężkich (badania wstępne nie obejmowały oznaczeń Hg)

Oznaczenie próbki	Oznaczenie serii badawczej
<i>Badania wstępne 2016 – 2017</i>	
A1, A2	08/16
A1, A2, A3, A4, A5, A6	03/17, 05/17, 06/17
C1, C2	08/16
C1, C2, C3, C4, C5	03/17, 05/17
<i>Badania główne 2017 – 2018</i>	
A1, A2, A3, A4, A5, A6	09/17, 10/17, 11/17, 04/18, 05/18, 06/18, 07/18, 08/18, 09/18, 10/18, 11/18
B1, B2, B3, B4, B5, B6	05/18, 06/18, 07/18, 08/18, 09/18, 10/18, 11/18

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Całkowita zawartość Hg w suchych próbkach (0,1 g) zawiesiny unoszonej, osadu dennego oraz gleby (tylko podczas badań głównych) została określona za pomocą techniki zimnych par w atomowej spektrometrii absorpcyjnej (DMA-80 Milestone). Limit detekcji wynosił 0,0015 ng Hg. Czas analizy jednej próbki wynosił 3 min (USEPA 7473; ASTM D-6722-01; Thevenon i in. 2011). Dla każdej partii próbek wykonano zerową próbę kalibracyjną z 3-krotnym powtórzeniem. Wartość współczynnika zmienności CV wynosiła <6%. W procesie walidacji metody użyto certyfikowanego materiału odniesienia – osadu morskiego (SRM 2702 NIST, Baltimore, MD, USA).

Zawartość Hg w materiale odniesienia wynosiła $0,4474 \pm 0,0069$ mg/kg. Średni odzysk wynosił 97 – 103%.

5.2.2. Oznaczanie azotu ogólnego

Zawartość azotu ogólnego w badanych próbkach zawiesiny unoszonej, osadu dennego oraz gleby (Tab. 5.4) oznaczono metodą Kiejdahla z miareczkowym oznaczeniem końcowym (według normy PN-EN 16169:2012). W kolbie Kiejdahla o objętości 250 ml umieszczano analizowaną próbkę (0,2 g) z 5 ml, 95% kwasu siarkowego(VI) i 0,5 g mieszaniny selenowej. Następnie mineralizowano na płaszczu grzewczym do osiągnięcia białych dymów. Po skończeniu mineralizacji próbki, zawarty w niej azot amonowy i azot organiczny występuje w postaci kwaśnego siarczanu (VI) amonu. Do ostudzonego, zmineralizowanego roztworu dodano roztwór 50% wodorotlenku sodu i 3 krople fenoloftaleiny, następnie przeniesiono ilościowo do aparatu Parnasa-Wagnera. Do ostudzonego roztworu dodano wodę destylowaną w ilości 50 ml i przeniesiono ilościowo do aparatu Parnasa-Wagnera. Następnie dodano około 25 ml 50% roztworu wodorotlenku sodu. Zawarty w próbce azot amonowy oddestylowano do kolby zawierającej 10 – 20 ml 0,02 M roztworu kwasu siarkowego(VI) z barwnikiem mieszanym (czerwień metylowa i zieleń bromokrezolowa). Roztwór amoniaku w kwasie siarkowym(VI) oznaczono przez miareczkowanie roztworem NaOH o stężeniu 0,04 M, aż do uzyskania lekko zielonego zabarwienia. Stężenie azotu ogólnego obliczono na podstawie równania (5.1):

$$c = [0,56 \times (a - b) \times 1000] / V \text{ [mg N/g]} \quad (5.1)$$

gdzie: a – oznacza objętość kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,04 M, b – objętość zmiareczkowanego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,04 M, V – objętość badanej próbki użytej do oznaczenia.

Każdą próbkę analizowano dwukrotnie. Próbkę zerową przygotowano analogicznie jak próbki do badań. Wartość współczynnika zmienności CV wynosiła <2%. Średni odzysk wynosił 98 – 107%.

5.2.3. Oznaczanie fosforu ogólnego

Fosfor ogólny został oznaczony w próbkach zawiesiny unoszonej, osadu dennego oraz gleby (Tab. 5.4) z zastosowaniem metody spektrofotometrycznej (według normy

PN-EN 14672:2006 oraz PN-EN ISO 6878:2006). W kolbie Kiejdahla o objętości 250 ml umieszczano analizowaną próbkę (0,05 g) i mineralizowano ją na płaszczu grzewczym z 2 ml 95% kwasu siarkowego(VI) do pojawienia się białych dymów. Po ostudzeniu roztworu dodano 1 ml 65% kwasu azotowego(V) i mineralizowano odpędzając tlenki azotu do ponownego pojawienia się białych dymów. Po ostudzeniu dodano kilka kropel fenoloftaleiny oraz dodano kroplami 6 molowy roztwór wodorotlenku sodu aż do osiągnięcia różowego zabarwienia (pH 10,3). Następnie roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 50 ml i uzupełniono do kreski. Dodano 1 cm³ kwasu askorbinowego oraz 2 cm³ odczynnika mieszanego (roztwór molibdenianu amonu oraz winianu antymonylo-potasowego). Do pomiaru absorbancji użyto długość fali 880 nm i kuwetę 1 cm. Odczytaną wartość na spektrofotometrze podstawiono do wzoru (5.2) i na tej podstawie obliczono stężenie fosforu ogólnego:

$$c = 0,07 \times A \times (1000/V) \text{ [mg P/g]} \quad (5.2)$$

gdzie: A – oznacza absorbancję, V – objętość badanej próbki użytej do oznaczenia.

W warunkach kwaśnych fosforany reagują z molibdenianem(VI) amonu i winianem antymonylowo-potasowym, tworząc kompleks fosforanowo-molibdenowy. Następnie molibden ulega redukcji przez kwas askorbinowy, tworząc związek o intensywnym niebieskim zabarwieniu, zwany błękitem molibdenowym.

Każdą próbkę analizowano dwukrotnie. Próbkę zerową przygotowano analogicznie jak próbki do badań. Wartość współczynnika zmienności CV wynosiła <3%. Średni odzysk wynosił 95 – 105%.

Tab. 5.4. Opis próbek pobranych ze zlewni potoku Wolnica oraz Raby do oznaczania azotu i fosforu ogólnego

Oznaczenie próbki	Oznaczenie serii badawczej
<i>Badania wstępne 2016 – 2017</i>	
A1, A2	08/16
A1, A2, A3, A4, A5, A6	03/17, 05/17, 06/17
C1, C2	08/16
C1, C2, C3, C4, C5	03/17, 05/17
<i>Badania główne 2017 – 2018</i>	
A1, A2, A3, A4, A5, A6	09/17, 10/17, 11/17, 04/18, 05/18, 06/18, 07/18, 08/18, 09/18, 10/18, 11/18
B1, B2, B3, B4, B5, B6	05/18, 06/18, 07/18, 08/18, 09/18, 10/18, 11/18

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

5.2.4. Oznaczanie WWA

Oznaczono stężenia szesnastu związków wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – WWA (NAPH, ACYN, ACEN, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IndP, DahA, BghiP) w zawieszynie unoszonej, osadzie dennym, glebie zlewni potoku Wolnica oraz Raby, jak również w pyłe z ulicy (Tab. 5.5). Oznaczenia wykonano z zastosowaniem normy Standards Methods 6400.

Próbki ekstrahowano w aparacie Soxhleta za pomocą mieszaniny rozpuszczalników heksan: aceton (4:1 v/v) przez 24 godziny. Ekstrakty oczyszczano na kolumnie z aktywowanym żelem krzemionkowym, z niewielką ilością bezwodnego siarczanu sodu. Anality wmywano przy użyciu dichlorometanu i odparowano pod strumieniem azotu do objętości 1 ml. Przygotowane do analizy próbki przeniesiono do fiołki z teflonową uszelką. Próbkę analizowano za pomocą kapilarnego chromatografu gazowego firmy Thermo Scientific Trace GC Ultra, na kolumnie DB-1 firmy D&W. Gazem nośnym był hel o przepływie 80 cm/s. Użyto detektora – FID (płomieniowo-jonizacyjnego) z zastosowaniem metody splitless i dozownika split-splitless. Temperatura iniekcji wynosiła 280°C, temperatura detekcji 300°C. Przebieg warunków temperaturowych analizy był następujący: w 80°C zatrzymanie przez 5 min, wzrost do 300°C z szybkością 10°C/min, zatrzymanie w temperaturze 300°C przez 10 min. Ilość próbki podawana na kolumnę wynosiła 1µl. Stężenia mieszaniny wzorców wynosiły 10, 5 i 2,5 µg/dm³ każdego z 16 związków. W celu zapewnienia precyzji pomiarów, dla każdej partii próbek wykonano zerową próbę kalibracyjną z 2-krotnym powtórzeniem. Wartość współczynnika zmienności CV wynosiła <7%. Średni odzysk wynosił 92 – 103%. Stężenia WWA zostały oznaczone metodą chromatografii gazowej GC-FID.

Tab. 5.5. Opis próbek pobranych ze zlewni potoku Wolnica oraz Raby do oznaczania WWA

Oznaczenie próbki	Oznaczenie serii badawczej
<i>Badania główne 2017 – 2018</i>	
A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, D	09/17, 11/17, 04/18, 06/18
B1, B2, B3, B4, B5, B6	05/18, 06/18, 08/18, 09/18

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

5.2.5. Oznaczanie radioizotopów

W zawieszynie unoszonej, osadzie dennym oraz glebie zlewni potoku Wolnica oraz Raby (Tab. 5.6) określono aktywności Cs-137 oraz K-40 za pomocą spektroskopii gamma z użyciem detektora germanowego, o wysokiej czystości (HPGe) w kapsule próżniowej (seria Ortec, GWL, USA). Czas pomiaru wynosił do 3 dni. Wydajność detektora uzyskano przez pomiar materiału odniesienia gleby (IAEA-375, Nowozybkow, Rosja). W materiale odniesienia zawartość Cs-137 wynosiła 5280 ± 160 Bq/kg, a K-40 – 424 ± 15 Bq/kg. Wartość współczynnika zmienności CV wynosiła $<5\%$. Średni odzysk wynosił 95 – 107%.

Tab. 5.6. Opis próbek pobranych ze zlewni potoku Wolnica oraz Raby do oznaczania radioizotopów

Oznaczenie próbki	Oznaczenie serii badawczej
Badania główne 2017 – 2018	
A1, A2, A3, A4, A5, A6	06/18, 10/18
B1, B2, B3, B4, B5, B6	

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

5.2.6. Analiza granulometryczna

Analiza granulometryczna zawiesiny unoszonej, osadów dennych oraz gleby zlewni potoku Wolnica i Raby, pobranych podczas badań głównych (Tab. 5.7) została wyznaczona według norm: PN-88/B-04481 i PN-86-B-02481. Pełną analizę uziarnienia próbek (w szczególności o ziarnach mniejszych od $63 \mu\text{m}$) przeprowadzono z zastosowaniem metody sedymentacyjnej (areometrycznej). Metoda ta polegała na wyznaczeniu zmian gęstości zawiesiny jednorodnej w czasie sedymentacji za pomocą areometru.

Tab. 5.7. Opis próbek pobranych ze zlewni potoku Wolnica oraz Raby do analizy granulometrycznej

Oznaczenie próbki	Oznaczenie serii badawczej
Badania główne 2017 – 2018	
A1, A2, A3, A4, A5, A6	06/18
B1, B2, B3, B4, B5, B6	

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

5.3. Metoda *sediment fingerprinting*

W celu ustalenia pochodzenia źródeł zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej potoku Wolnica oraz Raby zastosowano metodę wykorzystującą znaczniki geochemiczne (ang. *sediment fingerprinting*). Metoda ta polegała na porównaniu stężeń wybranych zanieczyszczeń w pobranych próbkach (podczas badań głównych) zawiesiny unoszonej z próbkami gleby, pochodzącymi z badanych zlewni (z czterech typów użytkowania: las, użytk rolny, łąki i pastwiska, zabudowa mieszkalna), wykorzystując obecność znaczników geochemicznych (ang. *sediment fingerprints*). Jako znaczniki geochemiczne wybrano metale ciężkie (Ni, Cd, Pb, Cu, Mn, Zn, Fe, Hg), związki N i P, związki organiczne tj. 16 WWA oraz radioizotop Cs-137. Wybór analizowanych znaczników geochemicznych oparto na wcześniejszych pracach badawczych (Collins i Walling 2002; Walling 2005; Walling i in. 2008; Belmont i in. 2014), jak również łatwością oznaczeń i dostępnością do aparatury laboratoryjnej.

Do zidentyfikowania wybranych znaczników, które są optymalne dla danej zlewni, zastosowano dwuetapową analizę statystyczną (Collins i in. 1997, 1997a). W pierwszym etapie wykorzystany został nieparametryczny test H Kruskala-Wallisa ($p > 0,05$), jako podstawa do wyeliminowania zbędnych wskaźników poprzez badanie zdolności poszczególnych wskaźników do rozróżnienia potencjalnych źródeł zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej. Wskaźniki, dla których test H Kruskala-Wallisa nie przekroczył wartości krytycznej zostały uwzględnione w następnym etapie. Polegał on na przeprowadzeniu nieparametrycznego testu Wilcoxona, który dodatkowo wyeliminował niepotrzebne wskaźniki. W celu rozróżnienia źródeł pochodzenia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej w zlewni potoku Wolnica oraz Raby, zbudowano model wykorzystując liniową analizę dyskryminacyjną (ang. LDA – *Linear Discriminant Analysis*). Model zakładał, że średnie stężenia *sediment fingerprints*, które nie zostały odrzucone na podstawie wykonanych testów bezpośrednio odzwierciedlały stężenia w pobranych próbkach gleb. Do opisu związku między zawiesiną unoszoną, a daną glebą zastosowano model regresji liniowej. Analizy statystyczne były wykonywane za pomocą pakietu statystycznego R z zastosowaniem interfejsu RStudio (RStudio Inc. 2019).

6. Wyniki badań

Badania prowadzone w latach 2016-2018 obejmowały analizę stężeń zanieczyszczeń (metali ciężkich, azotu ogólnego, fosforu ogólnego, WWA, radioizotopów) oraz składu granulometrycznego zawiesiny unoszonej, osadu dennego, gleby i pyłów z ulicy w zlewni potoku Wolnica oraz górnej Raby, zasilającej Zbiornik Dobczycki. Wszystkie surowe wyniki zanieczyszczeń zawiesiny unoszonej, osadów dennych, gleb oraz pyłu z ulicy w zlewni potoku Wolnica oraz Raby przedstawiono zbiorczo w Tabelach w Załączniki. Ze względu na fakt, iż zasadnicza część pracy dotyczy zastosowania metody *sediment fingerprinting*, czyli poszukiwania zależności pomiędzy zanieczyszczeniami znajdującymi się w zawieszynie unoszonej, a próbkami pochodzącymi ze zlewni, w niniejszym rozdziale zdecydowano się przedstawić skrócone wyniki stężeń (wartości min-max, średnie, odchylenie standardowe), jak również wyniki badań z zastosowaniem powszechnie używanych miar oceny zanieczyszczenia, tj.: w przypadku metali ciężkich klasyfikacji LAWA, SQG, Igeo, CF, PLI, EF (patrz Rozdz. 4.3).

6.1. Stężenia metali ciężkich w badanych zlewniach

Przebadano 86 próbek pobranych w zlewni potoku Wolnica oraz 54 próbki w zlewni Raby. Wykonano łącznie 1088 oznaczeń metali ciężkich (Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Hg). Uzyskane z badań wyniki zanieczyszczeń metalicznych zawiesiny unoszonej, osadów dennych oraz gleb ze zlewni potoku Wolnica przedstawiono w Tab. 1 – 6 oraz zlewni Raby w Tab. 7 – 12 (patrz Załączniki). Zbiorcze zestawienie wyników w zlewni potoku Wolnica zostało przedstawione poniżej w Tab. 6.1, a w zlewni Raby w Tab. 6.2.

Zawiesina unoszona (A1) zlewni potoku Wolnica charakteryzowała się największymi stężeniami Zn, Mn, Ni oraz Fe. Również rozrzut tych wyników był największy, na co wskazuje większa niż w pozostałych próbkach wartość odchylenia standardowego. W osadzie dennym (A2) zaobserwowano najmniejsze stężenia Cu oraz Hg. Z kolei w glebie z lasu (A3) najmniejsze stężenia występowały dla Zn, Cd, Ni, Fe, a największe dla Pb oraz Hg. W glebie z użytku rolnego (A4) największe stężenie zanotowano dla Cd. Gleba z łąk i pastwisk (A5) wykazała najniższe stężenia Pb i Mn. Natomiast w glebie z zabudowy mieszkalnej (A6) najwyższe stężenie zaobserwowano jedynie dla Cu (Tab. 6.1).

Tab. 6.1. Wartości stężeń metali ciężkich ze zlewni potoku Wolnica w: zawieszinie unoszonej (A1), osadzie dennym (A2), gleb z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6)

Ozn. próbki	Wart. stat.	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
A1	min – max	6,1 – 20,5	93,1 – 746,2	0,184 – 0,984	8,2 – 27,6	497 – 3049	11,08 – 32,28	12446 – 35730	0,065 – 0,144
	<i>średnia</i>	13,3	349,8	0,448	19,0	1926	20,57	21557	0,114
	odch. std.	4,5	194,0	0,213	6,1	849	5,81	5928	0,023
A2	min – max	4,1 – 16,8	25,3 – 66,3	0,1 – 0,652	3,7 – 14,8	281 – 748	6,38 – 23,5	9899 – 20425	0,025 – 0,141
	<i>średnia</i>	9,8	50,2	0,288	10,1	471	14,94	15339	0,044
	odch. std.	3,5	11,8	0,147	3,0	139	5,20	3468	0,033
A3	min – max	4,0 – 51,2	17,9 – 63,8	0,060 – 0,581	4,4 – 8,7	89 – 258	3,8 – 11,74	4680 – 11398	0,038 – 0,238
	<i>średnia</i>	30,5	39,7	0,218	6,4	150	6,81	9197	0,113
	odch. std.	13,3	11,2	0,132	1,1	48	1,92	1739	0,068
A4	min – max	13,0 – 43,3	60,6 – 168,2	0,215 – 1,041	9,5 – 25,4	226 – 553	10,95 – 26,44	9905 – 28117	0,043 – 0,064
	<i>średnia</i>	26,0	112,5	0,612	14,5	319	16,25	16892	0,052
	odch. std.	7,4	28,6	0,212	3,8	80	3,72	4258	0,007
A5	min – max	2,8 – 36,0	25,8 – 154,0	0,122 – 0,997	6,6 – 21,4	30 – 452	7,61 – 27,18	7399 – 24408	0,039 – 0,062
	<i>średnia</i>	16,3	71,0	0,471	11,6	237	12,99	13348	0,048
	odch. std.	8,8	38,9	0,217	4,1	103	5,0	4449	0,007
A6	min – max	11,5 – 49,9	55,3 – 213,0	0,290 – 0,992	10,1 – 30,5	269 – 640	9,72 – 24,21	10464 – 16639	0,037 – 0,204
	<i>średnia</i>	24,9	125,4	0,489	17,4	389	16,5	13613	0,086
	odch. std.	9,1	40,4	0,167	5,3	86	5,06	1985	0,05

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań; patrz Załączniki)

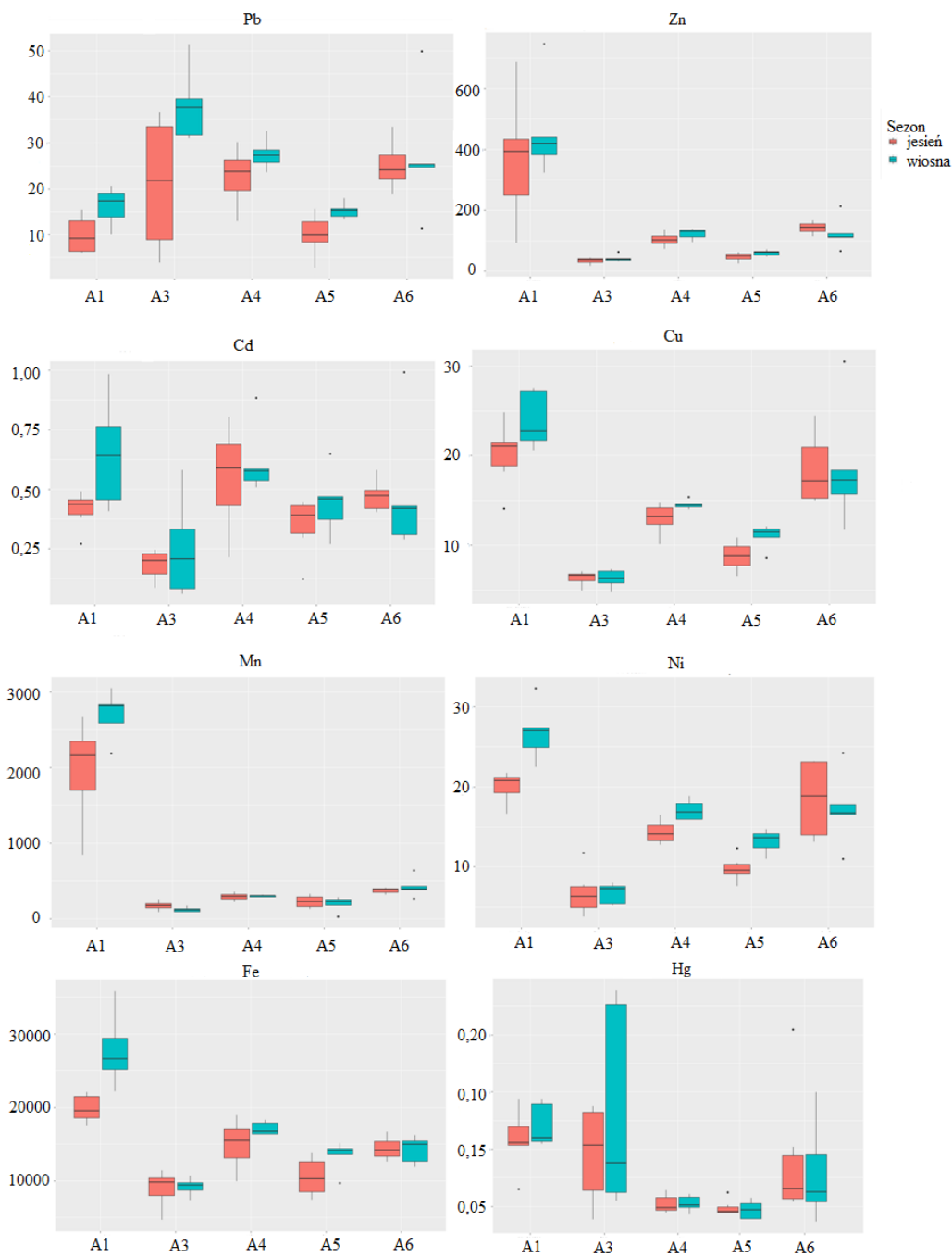
Tab. 6.2. Wartości stężeń metali ciężkich zlewni Raby w: zawieszinie unoszonej (C1 i B1), osadzie dennym (C2 i B2), glebie z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (C6 i B6)

Ozn. próbki	Wart. stat.	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
C1	min – max	2,9 – 34,5	34,1 – 357,1	0,212 – 0,563	10,4 – 44,1	236 – 1320	12,25 – 55,6	9172 – 28972	0,053 – 0,248
B1	<i>średnia</i>	14,4	122,0	0,355	23,1	695	31,11	18464	0,135
	odch. std.	10,7	111,6	0,1	11,8	421	14,35	6367	0,07
C2	min – max	16,6 – 25,9	93,6 – 168,1	0,137 – 0,714	25,6 – 42,2	492 – 955	31,53 – 67,89	10436 – 29447	0,123 – 1,011
B2	<i>średnia</i>	20,0	118,8	0,412	34,8	718	49,64	25162	0,372
	odch. std.	3,1	21,5	0,176	6,1	138	9,39	5831	0,309
C3	min – max	20,7 – 47,6	80,9 – 181,2	0,001 – 1,303	14,7 – 30,4	304 – 731	17,86 – 45,05	13410 – 25468	0,175 – 0,212
B3	<i>średnia</i>	32,4	142,4	0,772	21,8	574	28,4	20173	0,194
	odch. std.	8,3	38,0	0,469	5,8	169	9,33	3822	0,015
C4	min – max	3,4 – 26,4	26,9 – 87,3	0,1 – 1,019	8,2 – 16,3	228 – 534	17,93 – 31,61	7369 – 17929	0,103 – 0,26
B4	<i>średnia</i>	18,9	69,4	0,489	13,0	423	24,43	14737	0,161
	odch. std.	8,2	19,7	0,339	2,5	87	4,37	3152	0,066
C5	min – max	17,7 – 92,3	78,2 – 360,5	0,293 – 2,158	15,0 – 42,9	414 – 1155	24,64 – 37,64	12343 – 20343	0,061 – 0,832
B5	<i>średnia</i>	52,0	271,3	1,204	35,1	694	30,81	16846	0,222
	odch. std.	22,8	95,8	0,616	8,4	250	4,44	2487	0,275
C6	min – max	11,2 – 35,5	74,3 – 137,2	0,152 – 0,885	18,0 – 29,9	393 – 615	25,38 – 43,47	18744 – 28209	0,083 – 0,206
B6	<i>średnia</i>	21,7	108,7	0,611	23,7	505	33,93	22839	0,119
	odch. std.	8,2	28,6	0,248	3,9	99	5,86	3054	0,045

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań; patrz Załączniki)

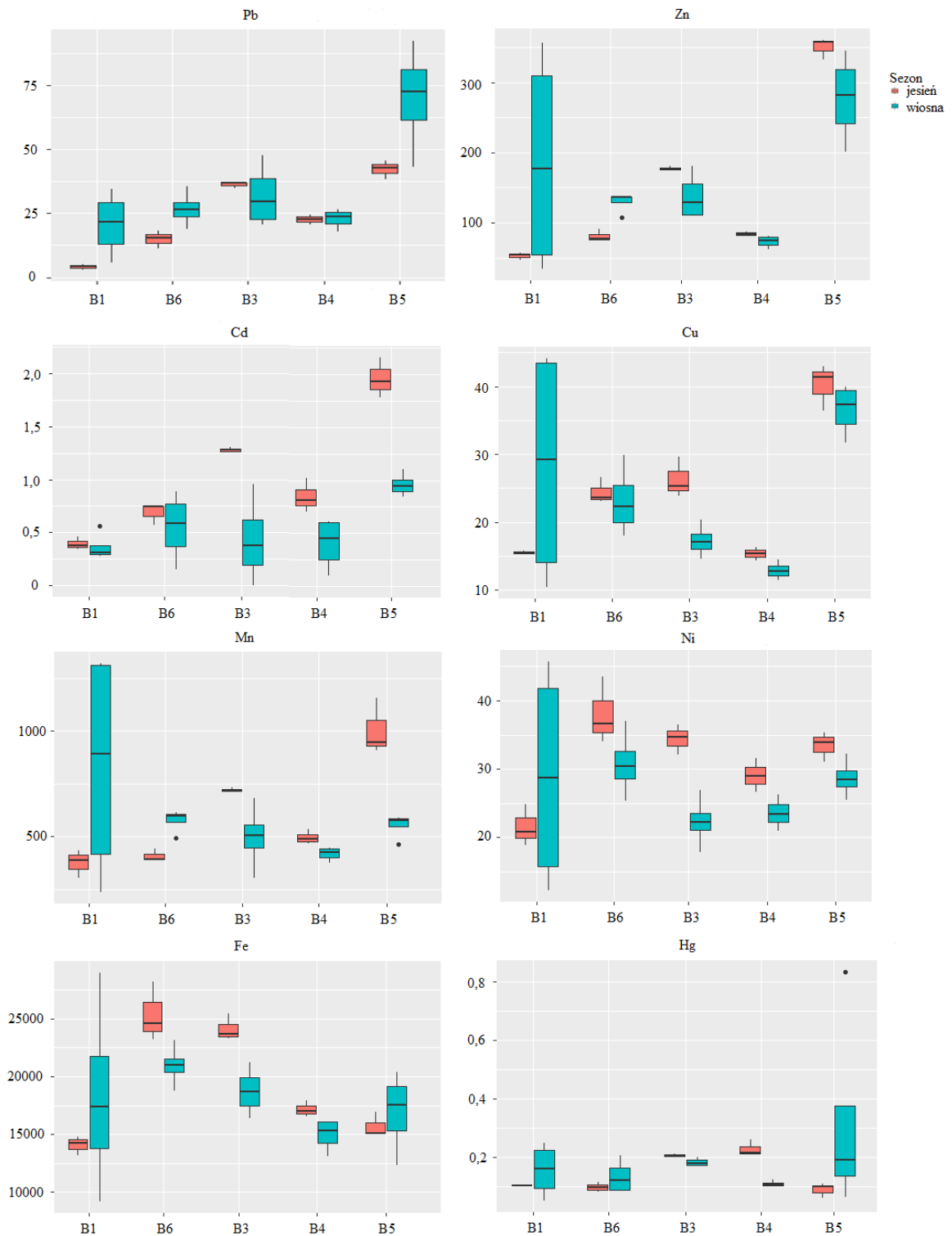
Zawiesina unoszona (C1 i B1) Raby charakteryzowała się najmniejszymi stężeniami Pb, Ni oraz Hg, a największymi Cu i Mn. W osadzie dennym (C2 i B2) najwyższe stężenia zanotowano dla Ni oraz Fe. Natomiast w glebie z użytku rolnego (C3 i B3) najmniejsze stężenie występowało dla Cd. W glebie z łąk i pastwisk (C4 i B4) najniższe stężenia pojawiły się dla Zn, Cu, Mn oraz Fe, a najwyższe dla Hg. W glebie z zabudowy mieszkalnej (C5 i B5) największe stężenia zanotowano dla Pb, Zn oraz Cd (Tab. 6.2).

Różnice w stężeniach metali ciężkich pomiędzy sezonami, podczas których pobierano próbki w zlewni potoku Wolnica i Raby przedstawiono odpowiednio na Rys. 6.1 i Rys. 6.2. Serie badawcze zostały podzielone na dwie pory roku: wiosnę oraz jesień. Obliczone dane statystyczne dla zlewni potoku Wolnica przedstawiono w Tab. 13 – 14 (patrz Załączniki), dla zlewni Raby w Tab. 15 – 16 (patrz Załączniki). Jak wynika z obliczeń, średnie stężenia metali wykazały zmienność sezonową. W zlewni potoku Wolnica wyższe średnie stężenia metali odnotowano w okresie wiosennym (w ok. 90% przypadków). Natomiast w zlewni Raby stężenia te były nieznacznie wyższe dla sezonu jesiennego.



Rys. 6.1. Wykres skrzynkowy obrazujący rozkład stężeń metali [mg/kg] w różnych typach użytkowania gruntów zlewni potoku Wolnica: zawiesinie unoszonej (A1), w glebie z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) dla dwóch sezonów (jesień i wiosna)

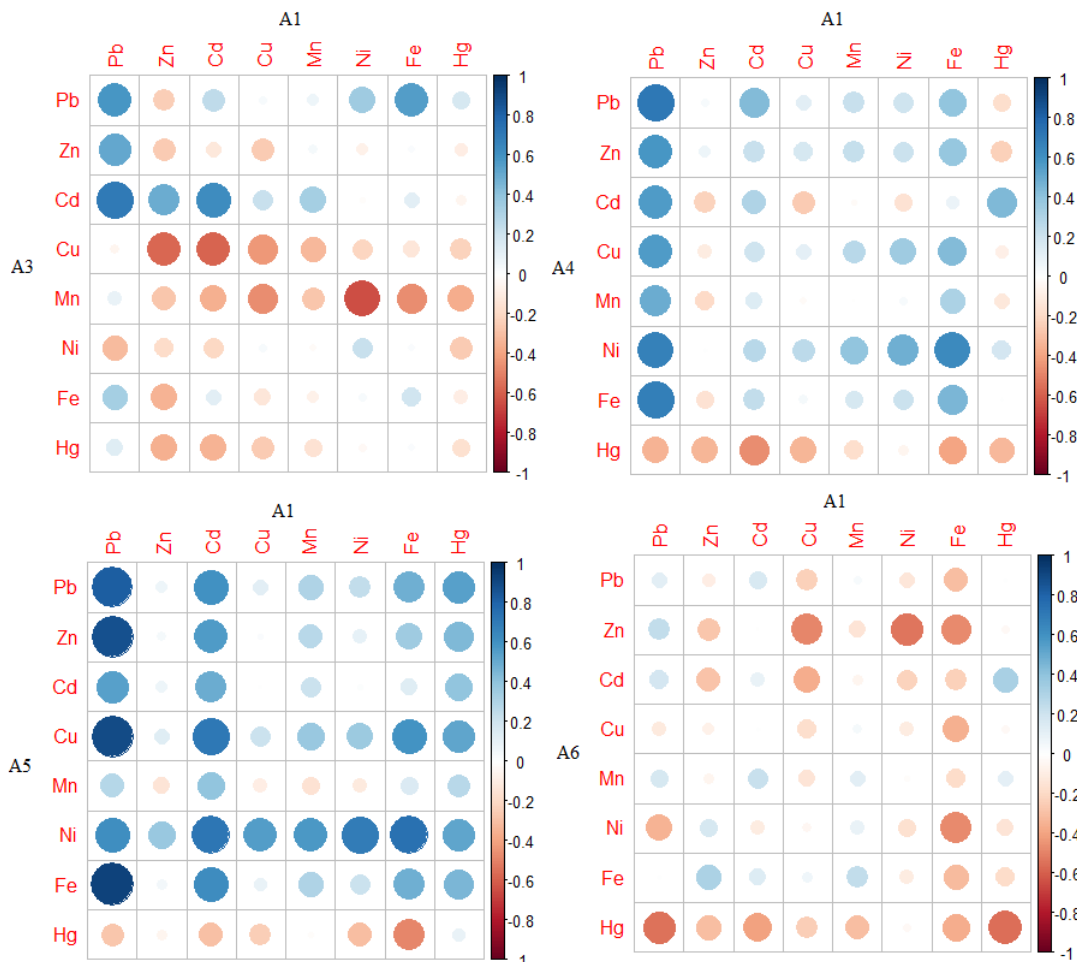
Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)



Rys. 6.2. Wykres skrzynkowy obrazujący rozkład stężeń metali [mg/kg] w różnych typach użytkowania gruntów zlewni Raby: zawiesziny unoszonej (B1), gleby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) dla dwóch sezonów (jesień i wiosna)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Stopień zanieczyszczenia gleb z różnych typów użytkowania w stosunku do stopnia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej (A1) w zlewni potoku Wolnica przedstawiono za pomocą korelacji (Rys. 6.3). Współczynniki korelacji obliczono dla całego okresu badań głównych, tj. od września 2017 do listopada 2018 roku. Stężenia metali w zawieszynie unoszonej, a glebą z lasu (A3) wykazały dodatnie korelacje ze stężeniami Pb–Pb, Pb–Cd, Cd–Cd, Fe–Pb. Korelacja silnie ujemna występowała ze stężeniami Ni–Mn (Rys. 6.3; Tab. 17; patrz Załączniki). Dodatnie korelacje ze stężeniami metali w zawieszynie unoszonej, a glebą z użytku rolnego (A4) występowały między Pb–Pb, Pb–Ni, Pb–Fe, oraz Fe–Ni (Rys. 6.3; Tab. 18; patrz Załączniki). Stężenia metali w zawieszynie unoszonej, a glebą z łąk i pastwisk (A5) wykazywały silnie dodatnie korelacje ze stężeniami Pb–Pb, Pb–Zn, Pb–Cu, Pb–Fe, oraz Cd–Cu, Cd–Ni i Fe–Ni (Rys. 6.3; Tab. 19; patrz Załączniki).

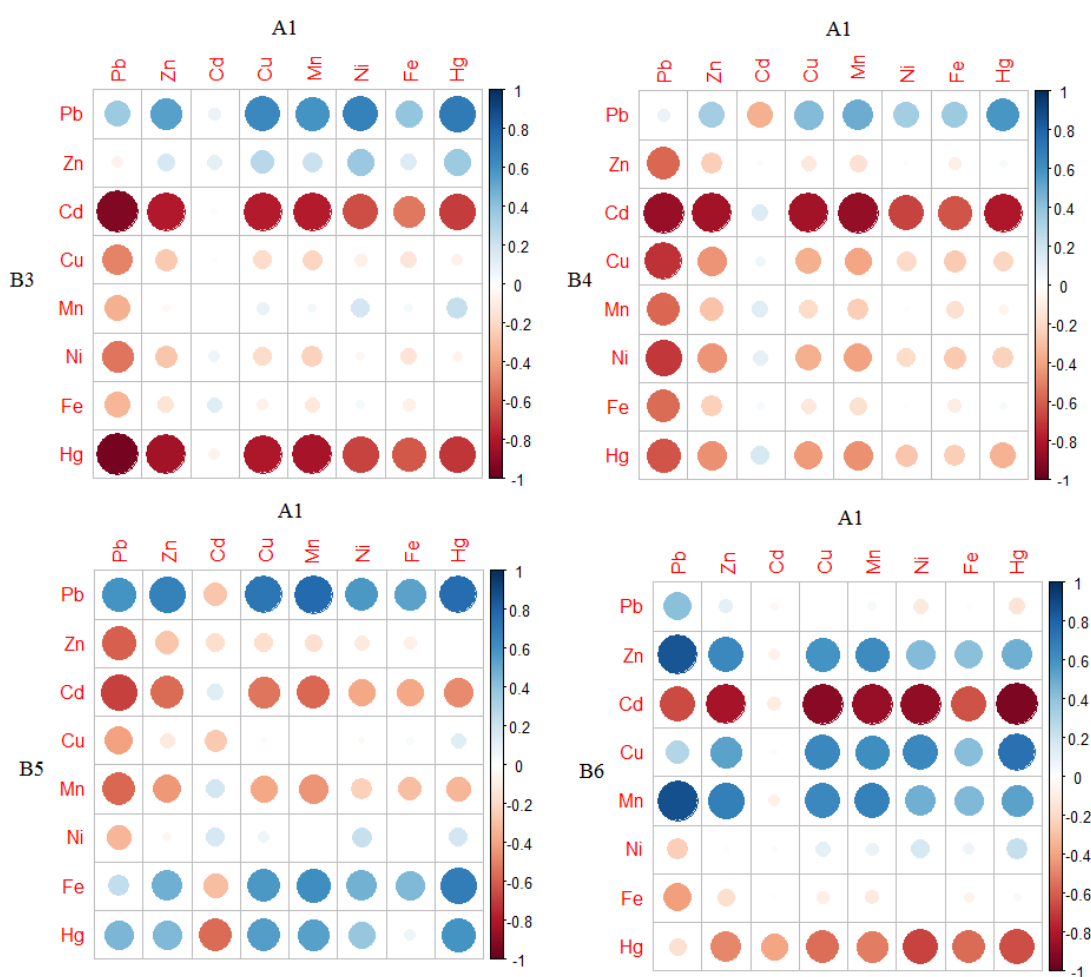


Rys. 6.3. Korelacje między metalami dla poszczególnych typów użytkowania gruntów zlewni potoku Wolnica: zawiesiny unoszonej (A1), gleby z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Między stężeniami metali w zawieszinie unoszonej, a glebą z zabudowy mieszkalnej (A6) nie występowały korelacje dodatnie. Natomiast pojawiły się korelacje ujemne ze stężeniami metali w zawieszinie unoszonej, a glebie z zabudowy mieszkalnej (A6) między Pb–Hg, Ni–Zn oraz Hg–Hg (Rys. 6.3; Tab. 20; patrz Załączniki).

Korelacja umożliwiła również przedstawienie stopnia zanieczyszczenia gleb z różnych typów użytkowania w stosunku do stopnia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej zlewni Raby (B1) (Rys. 6.4). Współczynniki korelacji obliczono dla całego okresu badań głównych, tj. od maja 2018 do listopada 2018 roku, a wyniki przedstawiono w Tab. 21 – 24 (patrz Załączniki).



Rys. 6.4. Korelacje między metalami dla poszczególnych typów użytkowania gruntów zlewni Raby: zawiesiny unoszonej (B1), gleby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) zlewni Raby
 Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

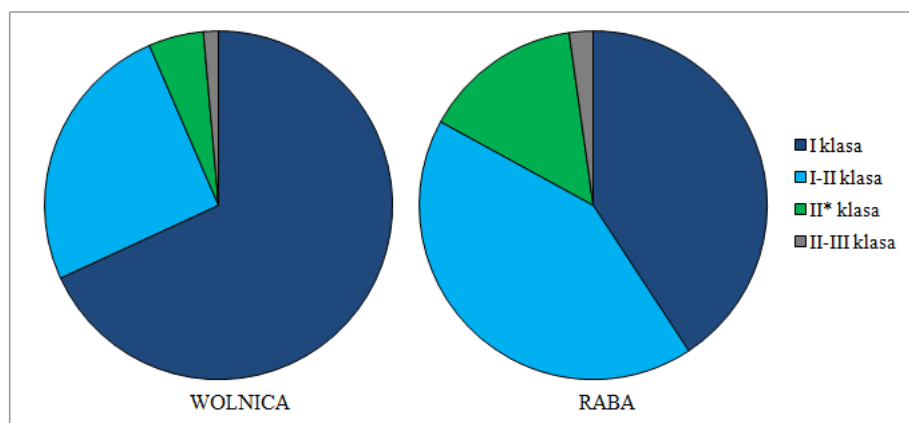
Dodatnie korelacje ze stężeniami metali w zawieszinie unoszonej, a glebą z użytku rolnego (B3) występowały między Cu–Pb, Mn–Pb, Ni–Pb, Hg–Pb. Natomiast silnie

ujemne korelacje zaobserwowano między Pb–Cd, Pb–Hg, Zn–Cd, Zn–Hg, Cu–Cd, Cu–Hg, Mn–Cd, Mn–Hg oraz Hg–Hg (Rys. 6.4; Tab. 21; patrz Załączniki). Stężenia metali w zawieszynie unoszonej, a glebą z łąk i pastwisk (B4) wykazywały słabo dodatnie korelacje ze stężeniami Cu–Pb, Mn–Pb, Hg–Pb. Silnie ujemne korelacje pojawiły się między Pb–Cd, Pb–Cu, Pb–Ni, Zn–Cd, Cu–Cd, Mn–Cd oraz Hg–Cd (Rys. 6.4; Tab. 22; patrz Załączniki). Między stężeniami metali w zawieszynie unoszonej, a glebie z zabudowy mieszkalnej (B5) występowały słabe korelacje dodatnie między Zn–Pb, Cu–Pb, Mn–Pb, Hg–Pb, Hg–Fe, a korelacje ujemne pojawiły się między metalami Pb–Cd (Rys. 6.4; Tab. 23; patrz Załączniki). Stężenia metali w zawieszynie unoszonej, a glebą z lasu (B6) wykazały silnie dodatnie korelacje ze stężeniami Pb–Zn, Pb–Mn, Hg–Cu. Silnie ujemne korelacje zaobserwowano między metalami Zn–Cd, Cu–Cd, Mn–Cd, Ni–Cd, Hg–Cd (Rys. 6.4; Tab. 24; patrz Załączniki).

6.1.1. Ocena stopnia zanieczyszczenia elementów ekosystemu wodnego

Na podstawie przeprowadzonych badań dokonano oceny stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi zlewni potoku Wolnica oraz Raby używając w tym celu różnych kryteriów zanieczyszczenia. Stopień zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej, osadów dennych oraz gleb potoku Wolnica i Raby przedstawiono w oparciu o klasyfikację LAWA (1998). Wyniki dla wybranych metali znajdują się w Tab. 25 – 28 (patrz Załączniki).

Stwierdzono, że większość pobranych próbek była niezanieczyszczona (klasa I) (Rys. 6.5). Wyniki badań zawartości Pb, Zn, Cd, Cu, Ni wskazały, że zawiesina unoszona, osad denny oraz gleby pobrane z czterech typów użytkowania zlewni potoku Wolnica oraz Raby spełniały kryterium jakości określonego wskaźnikiem wynoszącym odpowiednio 100, 400, 1,2, 80, 120 mg/kg (klasa II). Jedynie wartość wskaźnika dla Zn w 40% próbek zawiesiny unoszonej pobranej z potoku Wolnica została przekroczona (klasa III). W przypadku Cd gleby zlewni Raby nie spełniły kryterium jakości określonego wskaźnikiem LAWA. Wskaźnik ten został przekroczony w 43% próbek, w szczególności dla gleb z użytku rolnego oraz zabudowy mieszkalnej pobranych podczas badań głównych w okresie jesiennym.



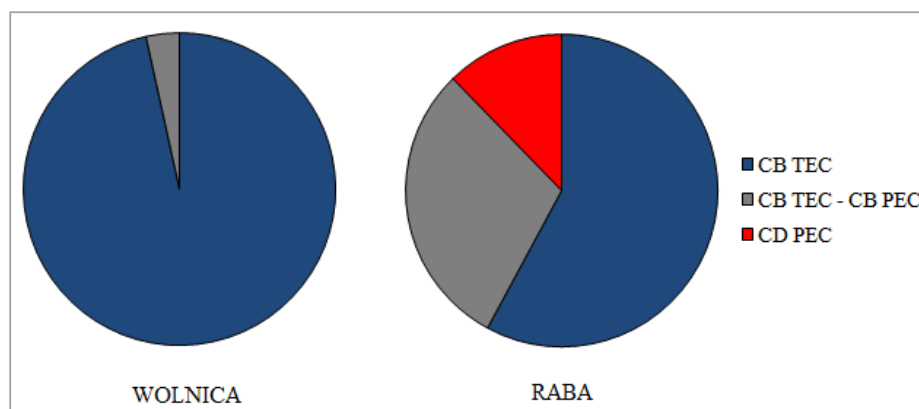
Rys. 6.5. Kryterium jakości określone wskaźnikiem LAWA dla gleb zlewni potoku Wolnica oraz górnej Raby dla analizowanych metali ciężkich
 Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

6.1.2. Kryterium ekotoksykologiczne (SQG) osadów dennych

Jakość osadów dennych w potoku Wolnica oraz Raby oceniono również pod kątem kryterium ekotoksykologicznego, które oparte jest na dwóch wartościach progowych: TEC (wartości poniżej których nie przewidywano szkodliwego oddziaływania na organizmy bentosowe) i PEC (wartość prawdopodobna, określająca stężenie przy przekroczeniu którego spodziewane były negatywne oddziaływania na organizmy bentosowe) (MacDonald i in. 2000). Natomiast zawartości metali pomiędzy wartościami TEC i PEC były potencjalnie nietoksyczne na organizmy wodne. Kryterium ekotoksykologiczne dla osadów dennych potoku Wolnica przedstawiono w Tab. 29 (patrz Załączniki), dla osadów dennych Raby w Tab. 30 (patrz Załączniki).

Stwierdzono, że osady denne potoku Wolnica w większości pobranych próbek (80%) nie przekraczały progowych wartości TEC dla wybranych metali ciężkich (Rys. 6.6). W pozostałych próbkach zawartość jedynie Ni w okresie jesiennym mieściła się między wartościami TEC i PEC.

Sytuacja wyglądała nieco inaczej dla osadów dennych Raby, gdzie próbki były bardziej zanieczyszczone (Rys. 6.6). Zawartości Ni w aż 70% próbek były powyżej wartości progowej PEC. Zawartości Zn, Cu i Hg w odpowiednio 30, 60, 71% próbek mieściły się pomiędzy wartościami TEC i PEC. Natomiast jedynie zawartości Pb i Cd nie przekroczyły progowych wartości TEC.



Rys. 6.6. Kryterium ekotoksykologiczne (SQG) dla zlewni potoku Wolnica oraz górnej Raby dla analizowanych metali ciężkich
 Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

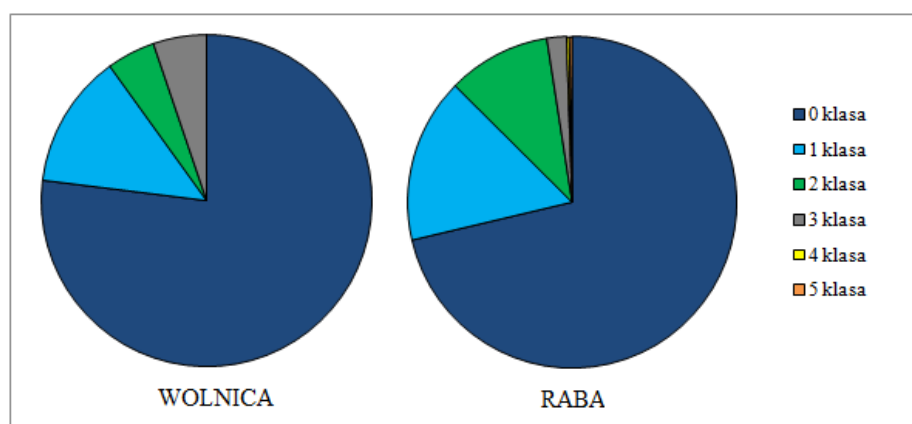
6.1.3. Ocena z wykorzystaniem geochemicznej metody wpływu antropogenicznego na środowisko

Stopień zanieczyszczenia próbek zawiesiny unoszonej, osadów dennych oraz gleb zlewni potoku Wolnica oraz Raby oceniono w oparciu o indeks geoakumulacji (Igeo) zaproponowany przez Müllera (1981) (Rys. 6.7). Jako zawartość naturalną poszczególnych metali przyjęto wartość tła geochemicznego skały ilastej wyznaczonego przez Turekiana i Wedepohla (1961). W oparciu o indeks geoakumulacji przedstawiono klasy geochemiczne dla wybranych metali ciężkich (Tab. 31 – 34; patrz Załączniki).

Analizując otrzymane wyniki zawiesina unoszona zlewni potoku Wolnica była w większości przypadków niezanieczyszczona (klasa 0). W przypadku Zn zawiesina unoszona potoku Wolnica w 53% próbek była umiarkowanie zanieczyszczona (klasa 2) oraz w 13% próbek umiarkowanie do silnie zanieczyszczona (klasa 3). Wyniki badań zawartości Mn wskazały, że próbki zawiesiny unoszonej były w 33% umiarkowanie zanieczyszczone (klasa 2). Stwierdzono również, że osad denny oraz gleby zlewni potoku Wolnica były głównie niezanieczyszczone (klasa 0).

W przypadku zlewni Raby zauważono, że zawiesina unoszona, osad denny oraz gleby były przeważnie niezanieczyszczone (klasa 0). Jedynie w pojedynczych przypadkach zanotowano wyższe klasy. Dla Cd aż 78 % próbek gleby z użytku rolnego była zanieczyszczona (klasa 2 i 3). Dla Pb gleba z zabudowy mieszkalnej zlewni Raby w 33 % próbek mieściła się w klasie 2, co wskazywało na umiarkowane zanieczyszczenie. Także 89% próbek gleby z zabudowy mieszkalnej wskazały na zanieczyszczenie Cd (klasa 1, 2, 3). Zawartość Zn wskazała, że 20% próbek zawiesiny unoszonej oraz 56% próbek gleby z zabudowy było umiarkowanie zanieczyszczone

(klasa 2). Ponadto, we wszystkich pobranych próbkach analizowanych zlewni zauważono wysokie zanieczyszczenie Hg.



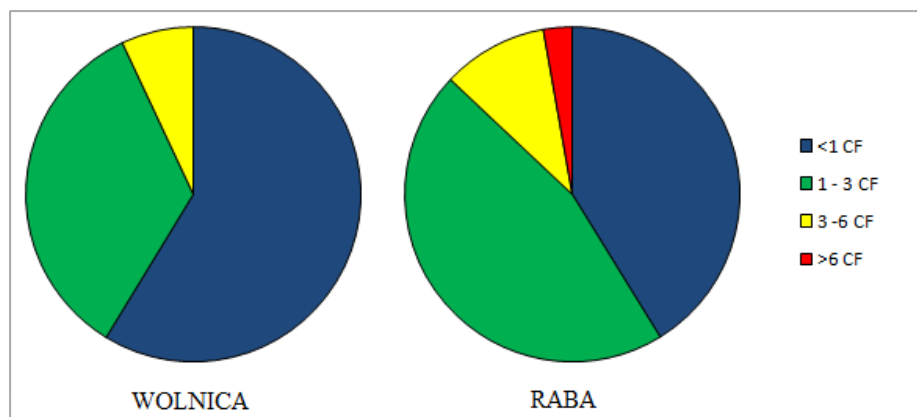
Rys. 6.7. Ogólna ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni potoku Wolnica oraz górnej Raby dla analizowanych metali ciężkich w oparciu o wskaźnik Igeo Müllera

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Do klasyfikacji jakości próbek środowiskowych wykorzystano również współczynnik zanieczyszczenia (CF) (Martin i Meybeck 1979). Jako zawartość naturalną poszczególnych metali przyjęto wartość tła geochemicznego ustalonego przez Hakansoną (inna niż powyżej) i jest to wartość przedprzemysłowego stężenia pierwiastka (Hakanson 1980). W oparciu o wartość współczynnika CF stopień zanieczyszczenia wybranych metali ciężkich przedstawiono w Tab. 35 – 38 (patrz Załączniki).

Zgodnie z tym współczynnikiem ogólny stopień zanieczyszczenia w zlewni potoku Wolnica został oceniony jako niski ($CF < 1$) (Rys. 6.8). W kilku przypadkach wskaźnik ten był wyższy. Dla Zn w 53% i dla Cd w 20% próbek zawiesiny unoszonej wskaźnik wskazywał na znaczne zanieczyszczenie ($CF 3 - 6$). Zawartość Pb w próbkach gleb pobranych ze zlewni potoku Wolnica przeważnie charakteryzowała się umiarkowanym zanieczyszczeniem ($CF 1 - 3$). Dla Cd w 43% próbek z użytku rolnego wskaźnik wskazywał na znaczne zanieczyszczenie ($CF 3 - 6$).

W zlewni Raby stopień zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej został określony jako niski ($CF < 1$), a osadu dennego oraz gleb jako umiarkowany ($CF 1 - 3$). W przypadku Pb 33% próbek gleby z zabudowy mieszkalnej odznaczało się znacznym zanieczyszczeniem ($CF 3 - 6$). Próbki gleb były w większości zanieczyszczone Cd ($CF 3 - 6$ oraz > 6). Ogólny stopień zanieczyszczenia w zlewni Raby został przedstawiony na Rys. 6.8.

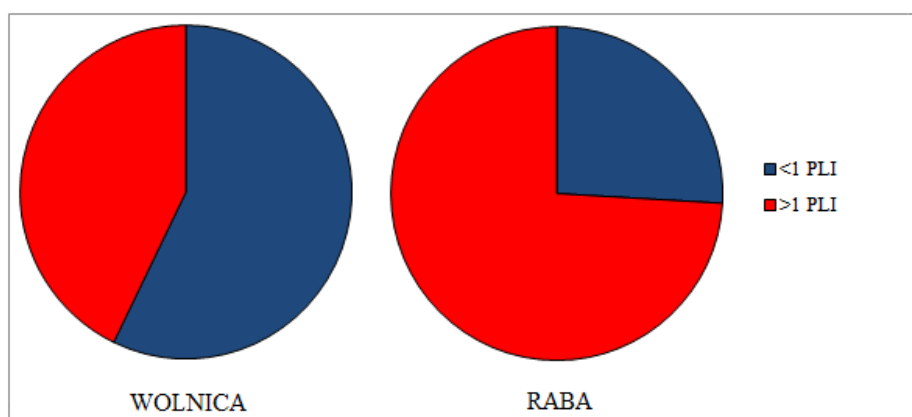


Rys. 6.8. Ogólna ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni potoku Wolnica oraz górnej Raby dla analizowanych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia CF

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Stopień zanieczyszczenia metalami ciężkimi oceniono stosując metodę wskaźnika ładunku zanieczyszczeń (PLI) dla danego miejsca. Wyniki przedstawiono w Tab. 39 – 42 (patrz Załączniki).

W zlewni potoku Wolnica 40% wszystkich próbek wskazywało na pogorszenie warunków jakości środowiska ($PLI > 1$) (Rys. 6.9). Jedynie próbki osadu dennego oraz gleby z lasu wskazały na czyste środowisko ($PLI < 1$). Znacznie gorzej wyglądała sytuacja w zlewni Raby (Rys. 6.9). Aż 72% próbek (w tym wszystkie pobrane z gleby z użytku rolnego) wskazały na pogorszenie warunków jakości środowiska.



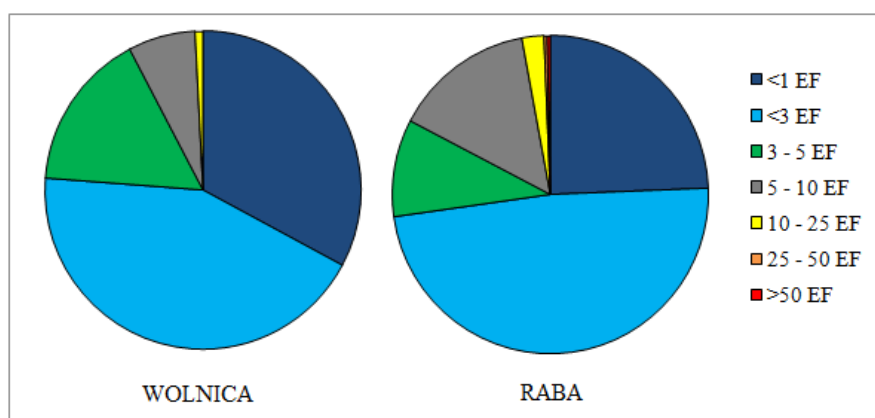
Rys. 6.9. Ogólna ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni potoku Wolnica oraz górnej Raby dla analizowanych metali ciężkich w oparciu o wskaźnik ładunku zanieczyszczeń PLI

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych na zawartość wybranych metali ciężkich został wyznaczony poprzez zastosowanie wartości współczynnika wzbogacenia osadów (EF) z wykorzystaniem zawartości żelaza, jako czynnika normalizującego (Buat-Menard i Chesselet 1979). Jako zawartość naturalną poszczególnych metali przyjęto wartość tła geochemicznego ustalonego przez Turekiana i Wedepoola (1961). Otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 43 – 46 (patrz Załączniki).

Zastosowany współczynnik w zawieszynie unoszonej, osadzie dennym oraz glebach zlewni potoku Wolnica z reguły wskazał na wzbogacenie drobne (EF<3) (Rys. 6.10). Dla Zn w 40% próbek zawiesziny unoszonej wskaźnik wskazywał na umiarkowane intensywne wzbogacenie (EF 5 – 10). W próbkach gleb z lasu przeważnie zawartość Pb charakteryzowała się umiarkowanie intensywnym wzbogaceniem (EF 5 – 10), a Hg dodatkowo ciężkim wzbogaceniem (EF 10 – 25).

Podobna sytuacja miała miejsce w zlewni Raby, gdzie wskaźnik ten z reguły wskazywał na wzbogacenie drobne (EF<3) (Rys. 6.10). Dla próbek zawiesziny unoszonej, osadu dennego i gleb najczęściej obserwowano zanieczyszczenie Hg. Jedynie w przypadku Pb w glebie z zabudowy mieszkalnej zanotowano przeważnie wzbogacenie umiarkowane (EF 3 – 5) i umiarkowanie intensywne (EF 5 – 10). Dla Cd w większości próbek gleby z użytku rolnego oraz zabudowy mieszkalnej zauważono umiarkowane i intensywne wzbogacenie (EF 3 – 5, EF 5 – 10).



Rys. 6.10. Ogólny wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych w zlewni potoku Wolnica oraz górnej Raby dla analizowanych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia EF

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

6.2. Stężenia azotu i fosforu ogólnego w badanych zlewniach

Przebadano łącznie 140 próbek. Uzyskane z badań wyniki stężenia azotu i fosforu ogólnego w zawieszynie unoszonej, osadach dennych oraz glebach zlewni potoku Wolnica przedstawiono w Tab. 47 – 48 oraz zlewni Raby w Tab. 49 – 50 (patrz Załączniki). Skrócone wyniki przedstawiono poniżej w Tab. 6.3 oraz 6.4.

Tab. 6.3. Stężenia azotu i fosforu ogólnego [mg/g] w: zawieszynie unoszonej (A1), osadzie dennym (A2), glebach z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) zlewni potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	N			P		
	<i>min – max</i>	<i>średnia</i>	<i>odch. std.</i>	<i>min – max</i>	<i>średnia</i>	<i>odch. std.</i>
A1	0,325–2,909	1,383	0,686	0,016–2,196	0,609	0,541
A2	0,345–3,38	1,202	0,713	0,013–1,213	0,427	0,272
A3	0,212–4,6	2,798	1,448	0,232–0,583	0,383	0,099
A4	0,617–4,358	2,589	1,383	0,328–1,028	0,656	0,205
A5	1,107–3,806	2,492	0,922	0,313–0,776	0,47	0,177
A6	0,540–4,462	2,771	1,394	0,515–0,837	0,66	0,082

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Na podstawie uzyskanych wyników z trzech lat badań (2016-2018) stwierdzono różnicowane stężenia azotu i fosforu ogólnego w zależności od lokalizacji punktu badawczego oraz okresu poboru (Tab. 6.3 i Tab. 6.4). W potoku Wolnica stężenia azotu ogólnego zawierały się w granicach od 0,212 do 4,69 mg/g. Najniższe i zarazem najwyższe stężenie azotu ogólnego zaobserwowano w glebie z lasu (odpowiednio próbka A3-07/18 i A3-04/18). Natomiast stężenia fosforu ogólnego wahały się od 0,013 do 2,196 mg/g. Najniższe stężenie fosforu ogólnego zanotowano w osadzie dennym (próbka A2-05/18), a najwyższe w zawieszynie unoszonej (próbka A1-06/17).

Stężenia azotu ogólnego w zawieszynie unoszonej Raby z całego okresu badań wahały się od 0,09 do 8,015 (próbka B1-05/18) mg/g. Najniższe stężenie zanotowano w osadzie dennym (próbka C2-08/16), a najwyższe w zawieszynie unoszonej (próbka B1-05/18) (Tab. 6.4). Z kolei stężenia fosforu ogólnego zawierały się w przedziale od 0,082 do 1,486 mg/g. Najniższe stężenie zaobserwowano w osadzie dennym (próbka C2-08/16), a najwyższe w glebie z użytku rolnego (próbka B3-10/18) (Tab. 6.4).

Tab. 6.4. Stężenia azotu i fosforu ogólnego [mg/g] w: zawieszynie unoszonej (C1 i B1), osadzie dennym (C2 i B2), w glebie z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (C6 i B6) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	N			P		
	<i>min – max</i>	<i>średnia</i>	<i>odch. std.</i>	<i>min – max</i>	<i>średnia</i>	<i>odch. std.</i>
C1	0,963 – 3,454	2,091	1,262	0,088 – 0,541	0,254	0,25
B1	0,579 – 8,015	2,492	2,607	0,166 – 0,963	0,610	0,311
C2	0,09 – 1,45	0,553	0,777	0,082 – 0,541	0,239	0,262
B2	1,584 – 4,699	2,566	1,129	0,615 – 0,977	0,811	0,143
C3	2,974 – 3,130	3,052	0,11	0,23 – 0,804	0,517	0,406
B3	2,157 – 5,433	3,884	1,465	0,995 – 1,486	1,329	0,167
C4	1,879 – 2,087	1,983	0,147	0,572 – 0,695	0,634	0,087
B4	0,538 – 3,715	2,558	1,126	0,575 – 0,996	0,764	0,166
C5	2,547 – 3,327	2,937	0,552	0,698 – 0,799	0,749	0,071
B5	2,694 – 5,751	4,029	1,209	0,629 – 1,019	0,839	0,136
B6	1,164 – 4,138	1,951	1,138	0,374 – 1,265	0,851	0,313

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

6.3. Stężenia WWA w badanych zlewniach

Przebadano 28 próbek zawiesziny unoszonej, osadów dennych, gleb i pyłu z ulicy zlewni potoku Wolnica, 24 próbki zawiesziny unoszonej, osadów dennych, gleb zlewni Raby oraz 12 próbek pyłu z ulicy w Myślenicach, Dobczycach i Krakowie. Pobrany materiał analizowano pod kątem zawartości szesnastu WWA (naftalen – NAPH, acenaftylen – ACYN, acenaften – ACEN, fluoren – FLU, fenantren – PHE, antracen ANT, fluoranten – FLT, piren – PYR, benzo(a)antracen – BaA, chryzen – CHR, benzo(b)fluoranten – BbF, benzo(k)fluoranten – BkF, benzo(a)piren – BaP, indeno(1,2,3,-cd)piren – IndP, dibenzo(a,h)antracen – DahA benzo(g,h,i)perylen – BghiP). Uzyskane z badań wyniki stężeń WWA w zlewni potoku Wolnica przedstawiono w Tab. 51 – 52 (patrz Załączniki), w pyle w Tab. 53 (patrz Załączniki) oraz w zlewni Raby w Tab. 54 – 55 (patrz Załączniki). Skrócone wyniki przedstawiono w Tab. 6.5 – 6.7.

W zawieszynie unoszonej (A1) potoku Wolnica suma szesnastu WWA wahała się od 447,7 – 2591,1 µg/kg s.m (suchej masy), a w osadzie dennym (A2) od 1122,1 – 2733,4 µg/kg s.m. W glebach z: lasu (A3) suma mieściła się w przedziale od 417,9 – 950,1 µg/kg s.m, użytku rolnego (A4) od 397,9 – 759,5 µg/kg s.m, łąki i pastwiska (A5) od 575,9 – 1419,5 µg/kg s.m, zabudowy mieszkalnej (A6) od 383,3 – 1209,6 µg/kg s.m (Tab. 6.5). Natomiast w przypadku próbek pyłów z ulicy suma WWA była znacznie wyższa, tj. przy potoku Wolnica (A7) wynosiła od 805,1 – 3368,9 µg/kg s.m, przy zabudowie mieszkalnej zlewni potoku Wolnica (A8) od 1990,9 – 2812,8 µg/kg s.m, w Myślenicach (A9)

od 1319,0 – 5261,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m, w Dobczycach (A10) od 794,8 – 2641,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m,
w Krakowie (D) od 1347,6 – 2095,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m (Tab. 6.6).

Tab. 6.5. Stężenia WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w zlewni potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1), osad denny (A2), gleba z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6)

WWA	A1		A2		A3		A4		A5		A6	
	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>
NAPH	10,2–32,6	20,1	11,6–29,8	19,2	3,7–23,6	12,1	2,4–36,9	16,1	<LOD–27,9	7,9	<LOD–27,0	11,2
ACYN	<LOD–47,3	11,8	<LOD–50,5	12,6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ACEN	<LOD–38,7	16,6	<LOD–66,5	17,4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
FLU	<LOD–22,7	12,0	14,0–55,0	27,7	<LOD–27,9	10,1	<LOD–28,4	8,4	<LOD–43,8	17,1	<LOD–60,3	23,9
PHE	6,9–153,9	59,6	<LOD–94,3	57,2	<LOD–36,7	11,9	<LOD–20,0	5,5	<LOD–63,6	36,2	<LOD–48,7	28,7
ANT	23,2–488,4	150,5	71,4–198,2	162,8	<LOD–182,3	88,8	<LOD–80,1	33,5	36,5–224,5	109,9	<LOD–128,5	36,8
FLT	43,5–242,1	121,0	49,5–542,4	231,2	29,2–137,3	78,9	<LOD–40,1	15,7	<LOD–43,6	26,3	<LOD–115,9	51,0
PYR	3,2–133,1	60,1	56,2–133,1	82,6	14,8–35,7	25,8	13,5–20,4	16,9	10,6–67,9	35,3	<LOD–193,1	52,6
BaA	16,8–145,9	60,0	19,7–245,9	90,5	15,0–30,2	23,1	25,0–66,5	42,4	42,9–144,9	82,9	<LOD–141,0	45,7
CHR	10,2–106,3	63,8	30,6–106,2	80,3	10,2–52,7	28,3	36,4–82,6	65,2	27,6–48,3	38,9	10,8–123,1	51,2
BbF	14,2–124,3	48,3	32,5–99,5	74,9	34,3–83,3	57,3	33,1–84,4	57,4	38,8–506,4	173,7	41,8–159,8	90,2
BkF	12,4–251,4	139,3	191,6–345,6	249,8	18,6–131,9	66,3	6,6–98,6	43,6	45,4–123,3	91,6	4,6–46,0	23,5
BaP	25,3–783,2	286,9	198,8–783,16	412,7	49,2–95,3	77,7	68,6–154,9	115,7	69,5–236,3	138,5	<LOD–229,6	97,4
IndP	26,9–90,3	57,8	26,9–94,7	56,1	8,1–81,3	51,9	<LOD–83,5	42,7	1,8–174,2	98,5	<LOD–146,4	49,0
DahA	13,0–174,4	72,5	18,1–98,9	58,3	8,4–253,6	82,7	10,8–96,3	45,3	29,8–139,3	73,1	21,3–85,8	43,6
BghiP	38,7–498,4	168,3	91,3–263,2	153,8	43,9–147,9	92,3	74,4–90,0	81,6	81,4–157,1	106,2	63,6–81,8	73,9
ΣWWA	447,7–2591,1	1348,5	1122,1–2733,4	1787,2	417,9–950,1	690,6	397,9–759,5	590,0	575,9–1419,5	1035,9	383,3–1209,6	678,7

<LOD – poniżej granicy detekcji 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 6.6. Stężenia WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w pyłe: przy potoku Wolnica (A7), przy zabudowie mieszalnej potoku Wolnica (A8), w Myślenicach (A9), w Dobczycach (A10), w Krakowie (D)

WWA	A7		A8		A9		A10		D	
	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>
NAPH	<LOD-54,2	29,4	19,0-56,9	36,0	10,5-39,5	23,9	<LOD-29,7	20,4	10,8-70,7	29,0
ACYN	<LOD-72,6	18,2	<LOD	<LOD	<LOD-14,0	3,5	<LOD	<LOD	<LOD-60	15,0
ACEN	<LOD	<LOD	<LOD-57,0	14,2	<LOD-13,8	3,5	<LOD-18,3	4,6	<LOD-16,4	11,8
FLU	<LOD-93,7	28,7	39,2-80,0	60,2	<LOD-12,0	3,0	<LOD-271,6	78,7	9,7-192,4	91,2
PHE	<LOD-38,7	11,8	<LOD-35,0	8,7	20,9-195,1	88,9	23,3-93,3	61,9	30,2-81,7	54,4
ANT	9,4-70,9	49,2	<LOD-232,5	105,8	32,9-100,0	70,6	13,8-69,0	32,2	16,7-130,7	69,2
FLT	<LOD-244,4	107,5	<LOD-249,3	144,8	200,6-1254,1	514,2	39,5-252,1	125,3	13,6-161,7	86,3
PYR	30,1-131,6	62,9	<LOD-276,4	143,8	175,8-1494,8	534,8	3,1-59,7	29,7	42,3-88,5	73,7
BaA	70,2-380,1	181,6	87,5-290,2	174,8	29,8-305,9	184,9	19,2-442,8	176,7	10,0-59,2	32,1
CHR	9,4-86,0	49,0	194,6-246,0	218,0	24,0-119,6	74,5	12,3-109,7	42,6	23,4-43,3	36,4
BbF	34,9-179,5	87,3	210,1-289,5	250,4	42,3-242,8	107,0	36,5-88,7	61,9	20,8-479,3	171,9
BkF	86,0-171,2	116,7	165,9-291,6	231,3	35,5-1222,7	408,3	61,6-741,2	273,3	52,3-612,9	225,1
BaP	106,4-936,9	327,9	248,7-506,4	405,8	162,4-1396,0	653,6	61,8-525,2	233,5	59,1-444,8	280,0
IndP	16,1-162,9	78,6	38,8-254,8	137,9	24,6-94,7	68,0	8,6-68,7	49,3	20,9-138,2	67,4
DahA	92,5-116,4	105,1	128,0-264,3	175,8	51,5-277,7	123,8	6,5-49,9	34,2	17,6-41,8	30,8
BghiP	101,4-957,3	372,8	127,4-381,6	237,5	145,2-303,5	224,6	53,3-105,7	78,5	134,5-849,7	341,8
ΣWWA	805,1-3368,9	1600,5	1990,9-2812,8	2345,0	1319,0-5261,6	3086,9	794,8-2641,1	1302,6	1347,6-2095,2	1616,1

<LOD – poniżej granicy detekcji 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

W zawieszynie unoszonej (B1) Raby suma szesnastu WWA wahała się od 852,8 – 1537,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m, a w osadzie dennym (B2) od 841,6 – 1396,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. W glebach z: użytku rolnego (B3) suma WWA mieściła się w przedziale od 400,9 – 944,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m, łąki i pastwiska (B4) od 499,9 – 919,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m, zabudowy mieszkalnej (B5) od 991,9 – 2947,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m, lasu (B6) od 356,6 do 1646,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m (Tab. 6.7).

Tab. 6.7. Stężenia WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w zlewni Raby: zawiesina unoszona (B1), osad denny (B2), gleba z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6)

WWA	B1		B2		B3		B4		B5		B6	
	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>	<i>min-max</i>	<i>średnia</i>
NAPH	<LOD-133,0	46,1	<LOD-58,3	19,3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD-18,9	4,7	<LOD-183,4	56,7
ACYN	<LOD-14,5	10,2	<LOD-49,4	15,7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD-14,9	7,0
ACEN	10,6-39,9	25,0	29,2- 98,9	60,0	<LOD-193,2	54,3	<LOD-17,9	4,5	<LOD-162,4	48,5	<LOD-34,7	11,4
FLU	<LOD-155,6	92,8	13,4-112,4	66,2	12,2-109,0	38,7	<LOD-20,3	5,1	<LOD-123,6	54,0	14,6-268,4	115,5
PHE	59,3-171,0	113,8	51,6-132,0	96,9	15,5-47,7	32,6	11,2-18,1	15,3	21,0-92,0	54,7	10,0-259,3	79,5
ANT	21,9-57,3	35,3	90,7-253,2	154,8	29,0-102,1	64,6	14,6-16,5	15,4	14,3-173,7	84,5	43,1-109,2	61,9
FLT	30,0-219,0	126,9	14,8-202,2	95,0	12,5-112,4	51,1	18,4-206,3	80,7	53,7-216,7	101,9	20,1-140,8	75,0
PYR	10,6-80,9	33,0	31,1-124,8	73,1	12,1-36,2	24,9	14,0-15,8	15,0	12,2-184,0	82,3	13,0-22,6	16,4
BaA	9,4-573,9	160,2	19,8-99,9	53,3	4,8-22,0	12,8	15,8-152,9	52,1	17,6-157,6	80,4	11,6-105,0	36,8
CHR	10,8-18,9	14,2	14,2-19,9	18,0	16,1-23,2	18,8	10,1-18,1	13,9	18,7-144,6	65,8	13,2-28,7	17,6
BbF	12,3-146,4	54,1	12,4- 78,6	35,9	11,9-65,0	27,7	13,9-19,2	16,8	32,0-151,4	72,6	15,3-25,6	19,9
BkF	41,5-139,6	83,0	34,2-282,4	143,6	77,9-301,6	161,0	33,8-251,4	121,0	149,6-825,2	394,1	16,8-226,4	94,4
BaP	81,0-260,2	170,7	24,7-71,9	53,4	11,4-58,8	25,6	16,7-90,5	54,3	24,9-282,6	125,7	19,9-61,9	34,9
IndP	9,4-87,3	33,8	18,1-83,3	41,6	<LOD-12,7	3,2	<LOD-19,2	8,4	<LOD-430,7	178,7	12,7-18,1	15,5
DahA	13,7-136,3	75,7	10,1-88,2	48,1	51,5-118,9	82,1	6,1-320,6	104,8	45,7-368,7	164,9	43,9-131,5	84,1
BghiP	54,0-502,4	178,8	13,3-147,1	72,1	63,7-164,0	96,9	130,5-322,2	239,9	72,5-580,9	304,2	24,2-258,1	106,3
ΣWWA	852,8-1537,7	1253,4	841,6-1396,8	1047,0	400,9-944,4	694,1	499,9-919,3	747,2	991,9-2947,6	1817,0	356,6-1646,8	832,8

<LOD – poniżej granicy detekcji 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

6.4. Stężenia radioizotopów w badanych zlewniach

Łącznie oznaczono 24 próbki pobranych podczas badań głównych. Wyniki oznaczeń stężeń Cs-137 oraz K-40 dla próbek zawiesiny unoszonej, osadu dennego, gleby zlewni potoku Wolnica i Raby przedstawiono w Tab. 56 – 57 (patrz Załączniki), a wyniki w skróconej formie w Tab. 6.8 oraz Tab. 6.9.

Stężenia Cs-137 w zlewni potoku Wolnica zawierały się w granicach od 0,4 Bq/kg do 43,7 Bq/kg, przy wartości średniej 19,5 Bq/kg. Najniższe stężenie Cs-137 zaobserwowano w osadzie dennym (próbka A2-10/18), najwyższe w glebie z lasu (próbka A3-06/18). W większości próbek zauważono wyższe stężenia Cs-137 dla serii badawczej w czerwcu (06/18) (Tab. 6.8). Stężenia K-40 w zlewni potoku Wolnica zawierały się w zakresie od 399,5 Bq/kg do 1564,2 Bq/kg, przy wartości średniej 770,1 Bq/kg. Najniższe stężenie K-40 notowano w glebie z lasu (próbka A3-10/18), najwyższe w zawieszynie unoszonej (próbka A1-06/18) (Tab. 6.8).

Tab. 6.8. Stężenia Cs-137 i K-40 [Bq/kg] w zlewni potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1), osad denny (A2), gleba z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6)

Oznaczenie próbki	Cs-137	K-40
<i>Badania główne</i>		
	<i>min – max</i>	<i>min – max</i>
A1	2,7 – 6,6	501,4 – 1564,2
A2	0,4 – 4,5	500,8 – 552,8
A3	29,7 – 43,7	399,5 – 442,1
A4	16,6 – 17,4	660,3 – 1187,0
A5	32,3 – 34,3	556,6 – 1084,0
A6	17,3 – 28,3	551,4 – 1240,9

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Stężenia Cs-137 w zlewni Raby wahały się od 2,6 Bq/kg do 28,7 Bq/kg, przy wartości średniej 10,7 Bq/kg. Najniższe stężenie Cs-137 notowano w glebie z zabudowy mieszkalnej (próbka B5-10/18), najwyższe w glebie z użytku rolnego (próbka B3-10/18). Stężenia Cs-137 dla badanych próbek były wyższe dla serii badawczej w czerwcu (06/18). Wyjątek stanowiła próbka gleby z użytku rolnego (Tab. 6.9). Stężenia K-40 w zlewni Raby wahały się w zakresie od 301,6 Bq/kg do 1785 Bq/kg, przy wartości średniej 762,8 Bq/kg. Najniższe stężenie K-40 zanotowano w glebie z zabudowy mieszkalnej (próbka B5-06/18), najwyższe w zawieszynie unoszonej (próbka B1-06/18)

(Rys). Przeważnie stężenia K-40 dla badanych próbek były wyższe dla serii badawczej w czerwcu (06/18) (Tab. 6.9).

Tab. 6.9. Stężenia Cs-137 i K-40 [Bq/kg] w zlewni Raby: zawiesina unoszona (B1), osad denny (B2), gleba z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6)

Oznaczenie próbki	Cs-137	K-40
Badania główne		
	<i>min – max</i>	<i>min – max</i>
B1	10,6 – 13,7	956,8 – 1785
B2	3,7 – 7,2	843,2 – 1195,9
B3	21,4 – 28,7	457,4 – 517,09
B4	3,8 – 22,1	540,1 – 1014,4
B5	2,6 – 3,9	301,6 – 366,9
B6	4,2 – 6,9	566,8 – 607,8

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

6.5. Skład granulometryczny gruntów badanych zlewni

Na podstawie analizy makroskopowej, sitowej oraz areometrycznej określono rodzaje gruntów w zlewni potoku Wolnica oraz Raby dla próbek pobranych podczas badań głównych. Wyniki dla zlewni potoku Wolnica przedstawiono w Tab. 58 – 63, Rys. 1 – 6 (patrz Załączniki), dla zlewni Raby w Tab. 64 – 69, Rys. 7 – 12 (patrz Załączniki).

Analiza wykazała, że próbka zawiesiny unoszonej (A1) zlewni potoku Wolnica wykazała największy udział frakcji pylastej, o wilgotności naturalnej 1,67%. Rodzaj gruntu dla próbki osadu dennego (A2) określono jako glina pylasta (glina zwięzła) o wilgotności 38,99%. Próbkę gleby z lasu (A3) oraz użytku rolnego (A4) sklasyfikowano jako pył (glina pylasta) o wilgotności odpowiednio 27,26% oraz 23,93%. Rodzaj gruntu dla próbki gleby z łąki i pastwiska (A5) sklasyfikowano jako pył o wilgotności 26,13%. Materiał osadzony dla próbki gleby z zabudowy mieszkalnej (A6) określono jako frakcja pylasta (pył piaszczysty), o wilgotności 12,47% (Tab. 6.10).

Sytuacja wyglądała nieco inaczej dla próbek pobranych w zlewni Raby. Materiał dla próbki zawiesiny unoszonej (B1) sklasyfikowano jako glinę (glina piaszczysta) o wilgotności naturalnej 1,29%. Rodzaj gruntu dla próbki osadu dennego określono jako pospółka (żwir) o wilgotności 12,22%. Próbkę gleby z użytku rolnego (B3) sklasyfikowano jako glinę (pospółka gliniasta) o wilgotności 28,20%.

Tab. 6.10. Rodzaj gruntu zlewni potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1), osad denny (A2), gleby z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6)

Oznaczenie próbki	Rodzaj gruntu	d ₅₀ [mm]	Wilgotność naturalna [%]
A1-06/18	Pył	0,021	1,67
A2-06/18	Gлина pylasta – Gлина zwięzła	0,022	38,99
A3-06/18	Pył – Gлина pylasta	0,022	27,26
A4-06/18	Pył – Gлина pylasta	0,013	23,93
A5-06/18	Pył	0,023	26,13
A6-06/18	Pył – Pył piaszczysty	0,071	12,47

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Dla próbki gleby z łąk i pastwisk (B4) określono rodzaj gruntu jako pył (pył piaszczysty, a wilgotność wynosiła 42,05%. Rodzaj gruntu dla próbki gleby z zabudowy mieszkalnej (B5) sklasyfikowano jako glinę (pospółka gliniasta) o wilgotności 18,2%. Gleba z lasu (B6) miała największy udział frakcji pylastej (pył piaszczysty) o wilgotności 13,12% (Tab. 6.11).

Tab. 6.11. Rodzaj gruntu zlewni Raby: zawiesina unoszona (B1), osad denny (B2), gleby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6)

Oznaczenie próbki	Rodzaj gruntu	d ₅₀ [mm]	Wilgotność naturalna [%]
B1-06/18	Gлина – Gлина piaszczysta	0,08	1,29
B2-06/18	Pospółka – Żwir	2,00	12,22
B3-06/18	Gлина + poj. żwiry	0,02	28,20
B4-06/18	Pył – Pył piaszczysty + korzenie	0,07	42,05
B5-06/18	Gлина + poj. żwiry	0,25	18,12
B6-06/18	Pył – Pył piaszczysty	0,05	13,12

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

7. Dyskusja wyników badań

7.1. Stopień i źródła zanieczyszczenia gleb

7.1.1. Metale ciężkie

Otrzymane wyniki badań przeprowadzone w latach 2016-2018 pozwoliły na określenie stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi badanych zlewni. W oparciu o klasyfikację LAWA można uznać, że w zlewni potoku Wolnica oraz Raby większość gleb była niezanieczyszczona. W przypadku zlewni Raby wskaźnik ten był wyższy, szczególnie dla gleb z użytku rolnego oraz zabudowy mieszkalnej. Także wartości indeksu geoakumulacji (Igeo) wskazywały w większości próbek gleb badanych zlewni na brak zanieczyszczenia. Wyjątek stanowiły gleby z zabudowy mieszkalnej, gdzie zauważono wyższy udział zanieczyszczenia w stosunku do innych gleb. Na podstawie wartości współczynnika zanieczyszczenia (CF) ogólny stopień zanieczyszczenia gleb w zlewni potoku Wolnica został oceniony jako niski, a w zlewni Raby – umiarkowany. Ponadto zauważono, że dla gleb z zabudowy mieszkalnej badanych zlewni udział umiarkowanego zanieczyszczenia w stosunku do innych gleb był wyższy. Współczynnik osadów (EF) w zlewni potoku Wolnica oraz Raby przeważnie wskazywał na wzbogacenie drobne, z wyjątkiem gleb z zabudowy mieszkalnej, które charakteryzowały się większym zanieczyszczeniem. Natomiast wskaźnik ładunku zanieczyszczeń (PLI) dla danego miejsca w glebach zlewni potoku Wolnica przeważnie wskazywał na brak zanieczyszczeń. Jedynie dla gleb z zabudowy mieszkalnej sytuacja była inna. Pogorszenie warunków jakości środowiska zaobserwowano również dla gleb zlewni Raby. Istniejące różnice w stopniu zanieczyszczenia metalami ciężkimi wynikały z różnie usytuowanych punktów poboru, terminów poboru próbek, badanej warstwy i ich składu granulometrycznego. Zawartość badanej frakcji (<63 μm) w pojedynczych próbkach gleb zlewni potoku Wolnica wynosiła 48 – 88% (Rys. 1 – 6; patrz Załączniki), a w zlewni Raby 19 – 57% (Rys. 7 – 12; patrz Załączniki). Ponadto miejscowość, przez którą przepływała Raba, była dużo większa niż ta, przez którą przepływał potok Wolnica. Dodatkowo, punkty poboru gleb w zlewni Raby znajdowały się w bliskiej odległości od drogi o wiele bardziej ruchliwej niż w przypadku potoku Wolnica.

Otrzymane stężenia Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Hg w glebach zlewni potoku Wolnica oraz Raby porównano z danymi dla gleb z okolic Zbiornika Dobczyckiego (Czarnecka i in. 2017) (Tab. 7.1). W badanych zlewniach wyższe zakresy oraz średnie

stężenia zauważono dla Zn, Cd, Cu, Hg, a dla zlewni Raby dodatkowo dla Pb (przeważnie w glebach z zabudowy mieszkalnej). Głównym źródłem Pb w zlewni Raby był ruch samochodowy, zanieczyszczenia komunalne i obszarowe. Z kolei wyższe stężenia Zn były spowodowane zanieczyszczeniem atmosferycznym przez emisje przemysłowe bliskiego, średniego i dalekiego zasięgu (np. przemysł metalurgiczny w Krakowie i dwie elektrownie zlokalizowane w Skawinie i Krakowie). Głównym źródłem Cd było zanieczyszczenie obszarowe, związane z erozją rolniczo użytkowanych gleb w zlewni potoku Wolnica. Znaczącym źródłem Cd może być również przemysł, jak i nawozy sztuczne (np. superfosfaty), które są zanieczyszczone tym metalem. Długotrwałe i powszechne ich stosowanie prowadzi do zanieczyszczenia gleby Cd i jej ciągłego skażenia. Natomiast obecność Mn była skutkiem zanieczyszczeń pochodzących z rolnictwa, przemysłu czy składowisk odpadów. Ze względu na fakt, iż miejsca poboru próbek w zlewni potoku Wolnica zlokalizowane były w okolicy zabudowy mieszkalnej, podwyższone stężenia Cu były związane z dopływem ścieków komunalnych. Gleby w zlewniach o charakterze rolniczym mogą wykazywać podwyższone lub bardzo wysokie stężenia niektórych metali (głównie Zn, Cd, Cu), a głównym ich źródłem są nawozy i pestycydy używane w rolnictwie, jak również stosowanie osadów ściekowych do nawożenia gleb (Ghrefat i Yusuf 2006; Kulahci i Doğru 2006; Karnaukhova 2008; Zemełka 2016; Szalińska i Zemełka 2017).

Tab. 7.1. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebach z okolic Zbiornika Dobczyckiego w badaniach Czarneckiej i in. (2017) (zawartość Mn i Fe nie była mierzona) oraz w badaniach własnych

Wart. stat.	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Hg
min – max	1,0 – 54,9	44,0 – 157,9	0,2 – 1,0	8,6 – 29,7	8,4 – 71,1	0,022 – 0,117
średnia	30,6	92,0	0,6	15,8	26,1	0,1
Badania własne						
min – max	2,8 – 92,3	17,9 – 360,5	0,001 – 2,2	4,4 – 42,9	3,8 – 45,0	0,037 – 0,832
średnia	27,2	111,0	0,6	16,6	19,2	0,113

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Podwyższone stężenia Hg w glebach wiąże się z działalnością zakładów chemicznych i papierniczych, hutnictwa metali oraz energetyki poprzez zrzuty ścieków przemysłowych do rzek i strumieni, odcieków z hałd odpadów, a także z opadów pyłów przemysłowych, pochodzących z zakładów produkcji metali i spalania węgla (Szarek-Gwiazda 2013; Pasieczna 2014; Zemełka i in. 2019). Stężenia metali ciężkich w badanych zlewniach potoku Wolnica oraz Raby kształtowane były przez czynniki

naturalne i antropogeniczne. Do tych ostatnich zalicza się przede wszystkim ścieki komunalne i przemysłowe z miast położonych wzdłuż górnej Raby (Rabka, Mszana Dolna, Myślenice) i okolicznych wsi; zanieczyszczenia obszarowe pochodzenia rolniczego, związane z hodowlą zwierząt i nawożeniem mineralnym; spływy wód deszczowych z miast, wsi i dróg (wzdłuż Raby usytuowana jest droga Kraków-Zakopane); odcieki z wysypisk śmieci i odpadów, odpływy z niewłaściwie przechowywanych nawozów mineralnych i organicznych i środków ochrony roślin, jak również zanieczyszczenia pochodzenia atmosferycznego (Pawlik-Dobrowolski 1993; Mazurkiewicz-Boroń 2002; Zemełka i Szalińska 2016; Szalińska i in. 2018). Natomiast w zlewni potoku Wolnica dopływowi zanieczyszczeń obszarowych sprzyjał przede wszystkim rolniczy charakter z rozdrobnioną gospodarką.

7.1.2. Azot i fosfor ogólny

Otrzymane wyniki badań przeprowadzone w latach 2016-2018 pozwoliły również na określenie stopnia zanieczyszczenia azotem i fosforem ogólnym w badanych glebach. W przypadku zanieczyszczenia gleb azotem ogólnym (Rys. 7.1), w zlewni potoku Wolnica oraz Raby średnie stężenia były wyższe (zwłaszcza w glebie z zabudowy mieszkalnej) od stwierdzonych we wcześniejszych badaniach prowadzonych przez Wójcik (1991), Baran i in. (2011), Tarnawskiego (2012) oraz Szlapę i in. (2017a) (Tab. 7.2).

Tab. 7.2. Stężenia azotu i fosforu ogólnego [mg/g] w osadzie dennym Zbiornika Dobczyckiego w badaniach innych autorów oraz w badaniach własnych

N	P	Źródło
0,725 – 1,610	0,536 – 0,708	(1)
2,06 – 2,44	–	(2)
–	0,34	(3)
1,404 – 1,698	0,231 – 0,263	(4)
Badania własne		
0,212 – 5,751	0,23 – 1,486	

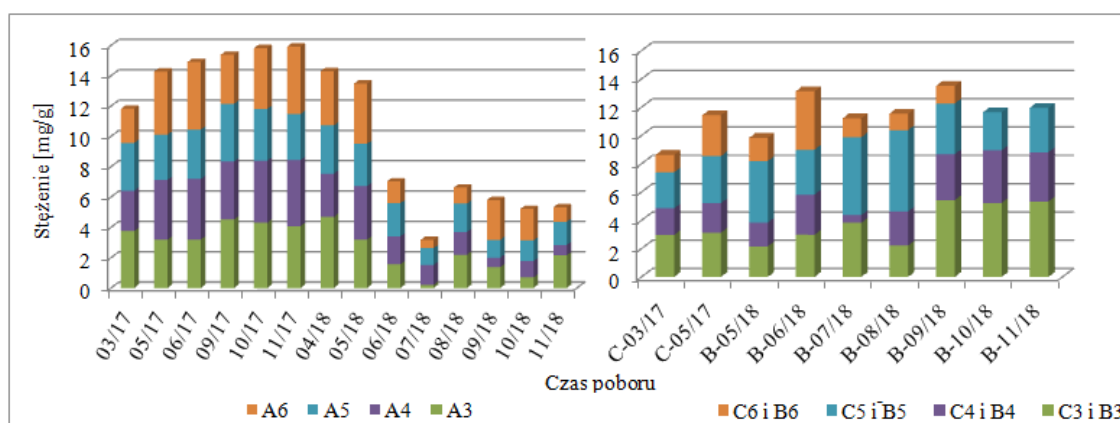
Legenda: (1) Wójcik 1991; (2) Baran i in. 2011; (3) Tarnawski 2012; (4) Szlapa i in. 2017a

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Na podstawie badań prowadzonych przed zalaniem zbiornika w latach 80-tych (Mazurkiewicz 1988) oraz w latach późniejszych (Pawełek i Spytek 2008) stwierdzono, że zlewnia Raby zalicza się do zlewni o znacznej koncentracji biogenów, w stosunku do

innych dopływów Zbiornika Dobczyckiego. Badania te wskazały, że wzrósł poziom biogenów w badanej zlewni, w porównaniu do badań prowadzonych wcześniej (Wróbel 1980), co również potwierdziły wyniki uzyskane w niniejszej pracy.

W zlewni Raby zagospodarowanie terenu jest zróżnicowane. Struktura zagospodarowania przestrzennego zlewni pokazuje, że dominują w niej lasy. W zlewniach tego typu obserwuje się podwyższone wartości stężeń azotanów. Wskazuje to na intensywniejsze wykorzystanie azotanów (III) i (V) przez rośliny uprawne niż przez florę leśną (Pulikowski 2004). Przyczyną znacznej zawartości azotanów w odpływach ze zlewni zalesionych są również procesy biochemiczne, intensywnie zachodzące w ściółce (Pawlik-Dobrowolska i Pawlik-Dobrowolski 1993; Pawełek i Spytek 2005). Z kolei na zanieczyszczenie w zlewni potoku Wolnica, która jest lewostronną zlewnią zbiornika ma wpływ rolnictwo (Kurek i in. 1993; Pawełek i Spytek 2008). Największe zagrożenie z tym związane stanowią zmywy erozyjne i wymywanie składników chemicznych z profilu glebowego.



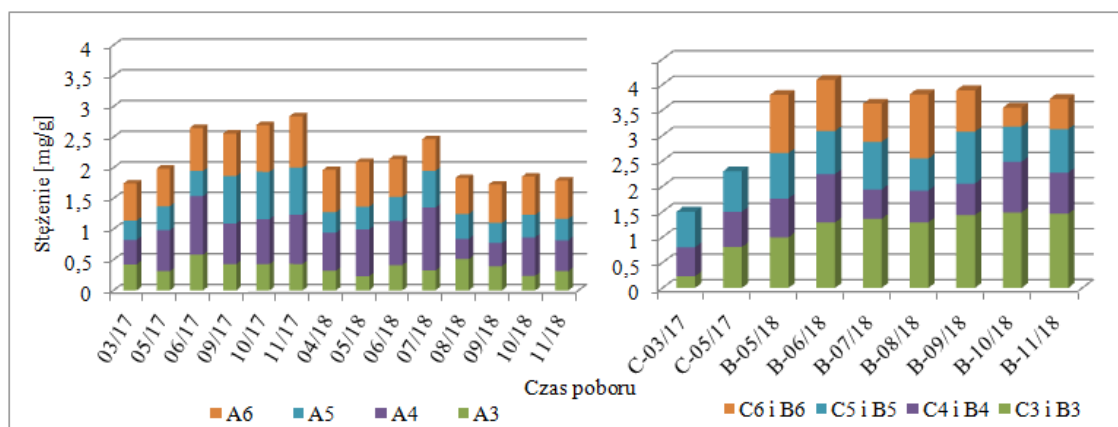
Rys.7.1. Zmienność stężenia azotu ogólnego [mg/g] w glebach zlewni potoku Wolnica z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) oraz Raby z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (C6 i B6)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Najbardziej podatne na to zjawisko są gleby lekkie i pylaste, natomiast najmniej – gleby ciężkie, takie jak gliniasto-ilaste, które występują w zlewni lewostronnej zbiornika (Kurek i in. 1993; Pawełek i Spytek 2008). Azot ogólny w glebach pochodzi głównie ze spływów powierzchniowych, a jego źródłem są nawozy wprowadzane do gleb (Mazurkiewicz-Boroń 2000; Mazurkiewicz-Boroń 2002). Azotany są łatwo wymywane z gleb w czasie odwilży wiosennej i w czasie opadów (Pawlik-Dobrowolski 1993), co potwierdziły również badania Szarek-Gwiazdy (2013). Ponadto stężenie azotu

w glebach zazwyczaj maleje w okresie wegetacji, co jest związane z intensywnym pobieraniem tego pierwiastka przez rośliny. W związku z czym w glebach obu badanych zlewni, zanotowano zmniejszenie stężenia azotu w ciągu okresu wegetacyjnego, a następnie jego zwiększenie jesienią (Rys. 7.1).

Z otrzymanych badań zawartości fosforu ogólnego w glebach zlewni potoku Wolnica (Rys. 7.2) wynika, że mieściły się one w zakresach stwierdzonych przez Wójcik (1991). Natomiast były nieznacznie wyższe niż w badaniach Baran i in. (2011), Tarnawskiego (2012) i Szlapy i in. (2017) (Tab. 7.2). Najwyższe średnie stężenia fosforu ogólnego zaobserwowano dla gleb z zabudowy mieszkalnej. Z kolei w glebach zlewni Raby (Rys. 7.2) stężenia te były wyższe od zakresów stwierdzonych przez innych badaczy (Tab. 7.2). W badanych zlewniach zauważono również wahania sezonowe, gdzie wiosną nastąpił gwałtowny wzrost stężenia tego biogenu (Rys. 7.2). Podobny trend został zaobserwowany w innych karpacczych zlewniach, takich jak Leśny Potok, Stara Rzeka czy Kubaleniec (Siwek 2012). W zlewni Leśnego Potoku wzrost stężenia fosforu ogólnego w sezonie wegetacyjnym wykazał, że nie był to związek deficytowy. Wyższe stężenie w cieplejszych miesiącach było prawdopodobnie spowodowane intensywnym rozkładem materii organicznej, która była jednym z podstawowych źródeł fosforu w zlewniach naturalnych.



Rys. 7.2. Zmienność stężenia fosforu ogólnego [mg/g] w glebach zlewni potoku Wolnica z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) oraz Raby z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (C6 i B6)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Zanieczyszczenia spływające ze zlewni bezpośrednio do Zbiornika Dobczyckiego mają charakter obszarowy. Znaczące zagrożenie stanowią gospodarstwa

ze znaczną liczbą ludności, zwierząt gospodarskich oraz niewłaściwie przechowywanymi fekaliami i odchodami zwierzęcymi. Gromadzone w nich nieczystości, przenikają do wód gruntowych, a wraz z nimi do pobliskich cieków, co może przyczynić się do zwiększenia dopływu związków azotowych i fosforowych do zbiornika. Do zanieczyszczenia zlewni mogą przyczyniać się również opady atmosferyczne. Mokry opad zawiera znaczne ilości fosforanów, natomiast w opadzie suchym wprowadzane są znaczne ilości związków azotu – w mniejszym stopniu fosforanów (Pawlik-Dobrowolski 1993).

7.1.3. WWA

Związki z grupy WWA są zanieczyszczeniami wszechobecnymi w środowisku. Wykazują one właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne. Źródłami związków WWA mogą być: procesy spalania i niepełnego spalania węgla, gazu, drewna, śmieci lub innego materiału organicznego (źródła pirogeniczne); procesy geologiczne, takie jak tworzenie się ropy naftowej i węgla; procesy przetwarzania i spalania ropy naftowej (źródła petrogeniczne) oraz procesy związane z przemianami w osadach i przemianami biochemicznymi, z takich prekursorów jak terpeny roślinne. WWA emitowane z różnych źródeł, podlegają progresywnej dystrybucji w środowisku, gdzie prawie 90% osadza się w glebach (np. razem z pyłem, deszczem, spływami powierzchniowymi) z powodu ich słabej rozpuszczalności w wodzie.

Porównując otrzymane zakresy stężeń WWA w glebach potoku Wolnica (zwłaszcza z łąk i pastwisk (A5)) oraz Raby stwierdzono, że były one wyższe w stosunku do zakresów stężeń w glebach z Krakowa i Zakopanego (pobór na obszarze miejskim, silnie zamieszkałym i położonym w pobliżu dróg), otrzymanych przez Ciarkowską i in. (2019) (Tab. 7.3). Należy zaznaczyć, że w glebach z Krakowa, średnie stężenia sumy 16 WWA były około 1,7-krotnie niższe, niż w glebach pobranych w Zakopanem. Na osiedlach w tym mieście zamieszkuje znacznie mniej osób niż w Krakowie, więc prawdopodobnie wyższe stężenia WWA na tym obszarze pochodziły z emisji domów jednorodzinnych, indywidualnie ogrzewanych węglem lub drewnem spalanych w piecach domowych (Ciarkowska 2019). Wyższe wartości sumy stężeń WWA zaobserwowano w pyłe z ulicy w próbkach pobranych przy zabudowie mieszalnej (A8), niż w pyłach znajdujących się przy potoku Wolnica (A7). Zauważalna różnica wynikała m.in. z lokalizacji punktów pomiarowych, gdzie punkt przy zabudowie mieszkalnej znajdował się przy ruchliwej drodze i większej ilości gospodarstw domowych.

Tab. 7.3. Stężenia związków WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w glebach z Krakowa (1) i Zakopanego (2) w badaniach Ciarkowskiej i in. (2019) oraz w badaniach własnych

WWA	(1)	(2)	Badania własne
NAPH	<LOQ – 14,6	26,6 – 36,3	<LOD – 183,4
ACYN	<LOQ – 14,1	6,1 – 21,2	<LOD – 14,9
ACEN	6,0 – 7,4	6,4 – 73,1	<LOD – 193,2
FLU	<LOQ – 9,2	<LOD – 52,1	<LOD – 268,4
PHE	27,3 – 85,6	<LOD – 409	<LOD – 259,3
ANT	6,0 – 40,2	<LOD – 94,9	<LOD – 224,5
FLT	73,5 – 201	35,3 – 350	<LOD – 216,7
PYR	64,3 – 189	30,4 – 43,8	<LOD – 193,1
BaA	56,8 – 115	14,5 – 222	<LOD – 157,6
CHR	19,7 – 74,7	<LOQ – 151	10,1 – 144,6
BbF	13,7 – 39,5	13,1 – 135	11,9 – 506,4
BkF	28,3 – 75,4	9,3 – 218	4,6 – 825,2
BaP	22,1 – 83,3	6,4 – 125	<LOD – 282,6
IndP	<LOD – 7,8	<LOD – 160	<LOD – 430,7
DahA			6,1 – 368,7
BghiP	<LOD – 21,8	<LOD – 64,5	24,2 – 580,9
ΣWWA	337 – 930	226 – 1950	356,6 – 2947,6

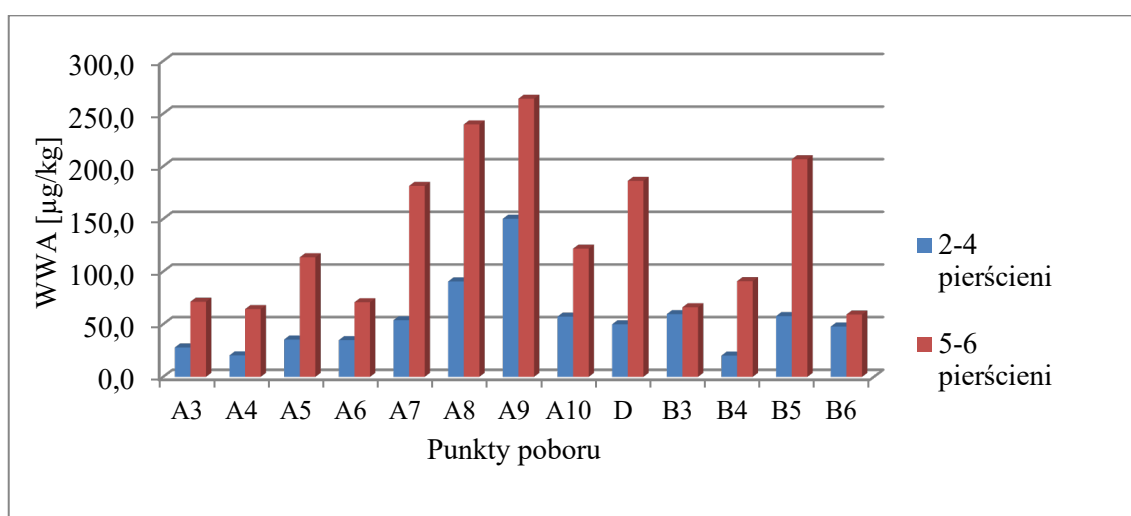
Legenda: Ciarkowska i in. 2019 <LOD – poniżej granicy detekcji 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, <LOQ – poniżej granicy oznaczalności 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$; badania własne <LOD – poniżej granicy detekcji 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Z kolei najwyższe wartości sumy stężeń WWA zauważono w próbkach pobranych w Myślenicach (A9), co wynikało z dobrze rozwiniętego systemu komunikacyjnego miasta, sposobu utrzymania dróg, w tym także mycia ulic. Oś powiązań międzyregionalnych stanowi droga krajowa nr 7 (E 77) oraz droga wojewódzka 967 relacji Myślenice – Łapczyca, a sieć drogową uzupełniają drogi powiatowe i gminne. Niższe wartości sumy stężeń WWA pojawiły się w próbkach pobranych w Krakowie (D), na co również zwróciła uwagę Ciarkowska i in. (2019) w swoich badaniach. Ponadto drogi i ulice w większych miejscowościach są systematycznie czyszczone, a gromadzący się pył oraz wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia drogowe są usuwane. Najmniejsze wartości sumy stężeń WWA zauważono dla próbek pobranych w Dobczycach (A10).

Dopuszczalne stężenia WWA w glebie z użytku rolnego zlewni potoku Wolnica (Dz.U.2016.1395) były przekroczone dla benzo(a)pirenu w próbkach A4-11/17 i A4-06/18 (grupa I-II). W większości próbek gleb pobranych z łąki i pastwiska (grupa II) stężenia dla antracenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu,

benzo(a)pirenu oraz dibenz(a,h)antracenu były przekroczone. Natomiast stężenia WWA w glebie z użytku rolnego zlewni Raby były przekroczone dla benzo(k)fluorantenu prawie we wszystkich próbkach oraz dla dibenzo(a,h)antracenu (próbka B3-06/18). W próbkach gleb pobranych z łąki i pastwiska przekroczone były stężenia dla benzo(k)fluorantenu (próbka B4-06/18 i B4-08/18), dla dibenzo(a,h)antracenu (próbka B4-08/18) oraz dla benzo(g,h,i)perylenu prawie we wszystkich próbkach. Jednak w przypadku próbek gleby z lasu oraz zabudowy mieszkalnej w zlewni potoku Wolnica oraz Raby, stężenia WWA nie były przekroczone ze względu na wysokie wartości dopuszczalne, ustalone dla tej grupy gleby (odpowiednio III i IV).



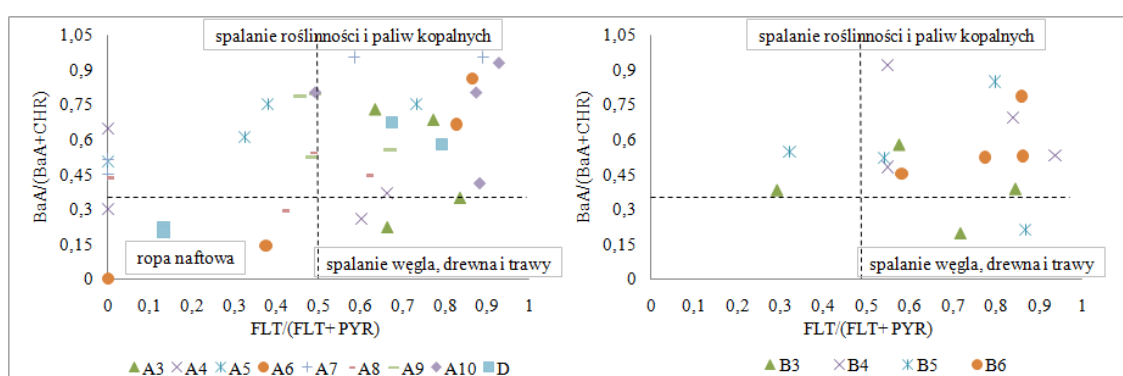
Rys. 7.3. Średnie stężenia WWA o określonej ilości pierścieni w glebach zlewni potoku Wolnica z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6), pyłu z ulicy: przy potoku Wolnica (A7), przy zabudowie mieszkalnej zlewni potoku Wolnica (A8), w Myślenicach (A9), w Dobczycach (A10), w Krakowie (D) oraz w glebach zlewni Raby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Zasadniczo wyższe stężenia pojawiły się dla WWA o wysokich masach cząsteczkowych, czyli posiadających w swoich cząsteczkach od pięciu do sześciu pierścieni aromatycznych. W porównaniu do węglowodorów o mniejszych masach są one bardziej trwałe w środowisku i gromadzą się w glebach i pyłach w pobliżu źródeł ich emisji (Jiang i in. 2016). Stąd w badanych próbkach dominowały węglowodory wielopierścieniowe (Rys. 7.3), które podatne były na szybkie osadzanie, wskazując tym samym na pochodzenie z lokalnych źródeł emisji.

Na podstawie uzyskanych wyników zawartości WWA w badanych próbkach, obliczono wskaźniki charakteryzujące ich pochodzenie (Rys. 7.4, Rys. 7.5). W tym celu

porównano współczynniki dla wybranych pojedynczych związków, co uznane jest za dobry wskaźnik rozróżnienia źródeł zanieczyszczeń (Yunker i in. 2002; Bucheli i in. 2004; Tobiszewski i Namieśnik 2012). Dla zlewni potoku Wolnica, rzeki Raby oraz uzyskanych pyłów z ulicy zastosowano trzy następujące wskaźniki: fluoranten do pirenu FLT/(FLT+PYR), benzo(a)antracen do chryzenu BaA/(BaA+CHR) (Rys. 7.4) oraz indeno(1,2,3-cd)piren do benzo(g,h,i)perylenu IndP/(IndP+BghiP) (Rys. 7.5). W literaturze zostały zaproponowane wartości współczynników, wskazujące na pochodzenie zanieczyszczenia: FLT/(FLT+PYR) <0,4 petrogeniczne, FLT/(FLT+PYR) 0,4 – 0,5 spalanie płynnych paliw kopalnych, FLT/(FLT+PYR) > 0,5 spalanie węgla, drewna i trawy, BaA/(BaA+CHR) < 0,2 petrogeniczne, BaA/(BaA+CHR) 0,2 – 0,35 spalanie płynnych paliw, BaA/(BaA+CHR)>0,35 spalanie płynnych paliw kopalnych/ biomasy (Tobiszewski i Namieśnik 2012), IndP/(IndP+BghiP)>0,5 spalanie węgla, drewna i trawy, IndP/(IndP+BghiP) 0,2 – 0,5 spalanie płynnych paliw, IndP/(IndP+BghiP)<0,2 petrogeniczne (Yunker i in. 2002; Zhang i in. 2013).

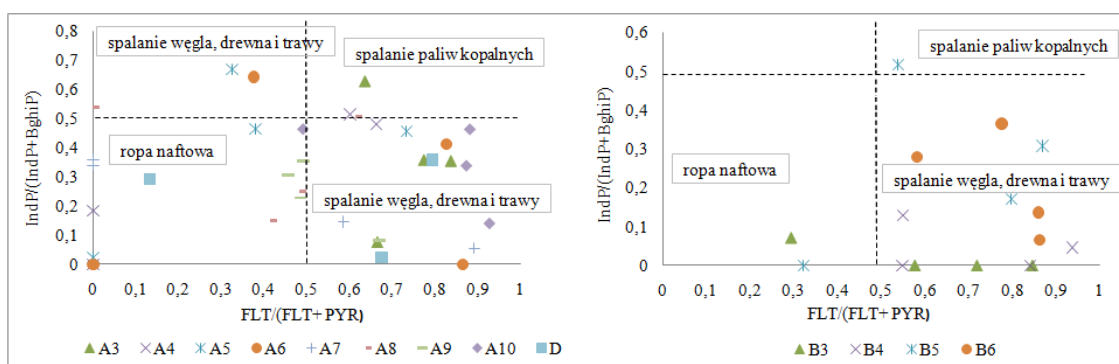


Rys. 7.4. Stosunki współczynników FLT/(FLT+PYR) do BaA/(BaA+CHR) w glebach zlewni potoku Wolnica z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) oraz pyłu z ulicy: przy potoku Wolnica (A7), przy zabudowie mieszkalnej zlewni potoku Wolnica (A8), w Myślenicach (A9), w Dobczycach (A10), w Krakowie (D) oraz Raby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6)
 Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Dla większości próbek w zlewni potoku Wolnica (67%), próbek pyłu z ulicy w zlewni potoku Wolnica (88%), próbek pyłu z ulicy okolicznych miast (83%) oraz w zlewni Raby (88%), wartości współczynnika BaA/(BaA+CHR) mieściły się w przedziale 0,35 – 1,0, co wskazywało na spalanie płynnych paliw kopalnych i biomasy. Z kolei wartości współczynnika FLT/(FLT+PYR) były powyżej 0,5 dla: 71% próbek zlewni potoku Wolnica; 38% próbek pyłu z ulicy w zlewni potoku Wolnica; 50% próbek

pyłu z ulicy okolicznych miast oraz w 83% próbek ze zlewni Raby. Było to typowe dla spalania paliw płynnych (emisja z silników pojazdów mechanicznych i ropa naftowa) (Rys. 7.4). Z porównania dwóch współczynników $BaA/(BaA+CHR)$ ze współczynnikami $FLT/(FLT+PYR)$ wynika, że WWA w badanych próbkach pochodziły ze źródeł pirogeniczných.

W badanych zlewniach oraz pyłach z ulicy, wartości współczynnika $IndP/(IndP+BghiP)$ mieściły się w przedziale 0,2 – 0,5, co również było typowe dla spalania paliw płynnych (Rys. 7.5). Zaobserwowano także duży wpływ emisji związanej z paleniem węglem oraz drewnem w gospodarstwach domowych oraz spalania węgla i trawy. Z porównania dwóch współczynników: $IndP/(IndP+BghiP)$ i $FLT/(FLT+PYR)$ wynika, że WWA w badanych próbkach również pochodziły ze źródeł pirogeniczných. Działalność antropogeniczną (tj. głównie spalanie ciekłego paliwa oraz materiału roślinnego i paliwa kopalne) należy uznać za ważny czynnik, wpływający na poziomy stężenia i skład związków WWA.



Rys. 7.5. Stosunki współczynników $FLT/(FLT+PYR)$ do $IndP/(IndP+BghiP)$ w glebach zlewni potoku Wolnica z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) oraz pyłu z ulicy: przy potoku Wolnica (A7), przy zabudowie mieszkalnej zlewni potoku Wolnica (A8), w Myślenicach (A9), w Dobczycach (A10), w Krakowie (D) oraz Raby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6)
Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Wyższe wartości WWA zaobserwowano w pyłe z ulicy, co nie jest zaskakujące, ponieważ stężenia WWA zwykle odzwierciedlają aktywność człowieka i gęstość lokalnych dróg (Abdel-Shafy i Mansour 2016; Jiang i in. 2016; Bielińska i in. 2018). WWA pochodziły ze spalania węgla i drewna (zwłaszcza w zlewni Raby) w gospodarstwach domowych, jak również z nakładających się wpływów ruchu

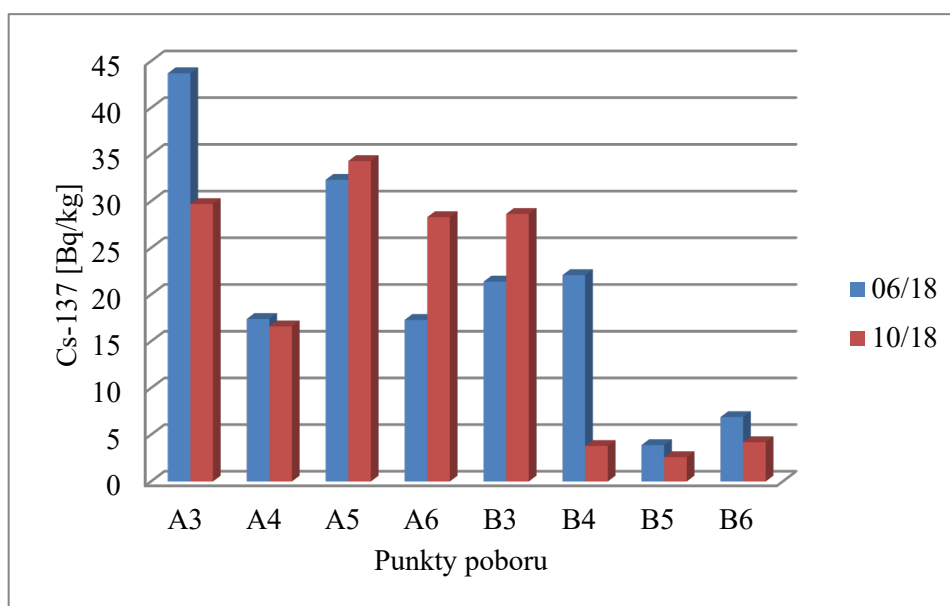
i urbanizacji w Myślenicach, Dobczycach i Krakowie, gdyż samochody oraz maszyny budowlane emitują duże ilości WWA.

7.1.4. Radioizotopy

W warunkach naturalnych (w przypadku gdy nie zaistniała katastrofa naturalna lub awaria) działalność człowieka może powodować wzrost stężeń radionuklidów. Główny wpływ na wzrost ich stężenia w środowisku ma także spalanie węgla kamiennego, składowanie popiołu i żużli. Ponadto środowisko przyrodnicze może ulegać skażeniom pierwiastkami promieniotwórczymi poprzez awarie reaktorów jądrowych, przeróbkę i składowanie wypalonego paliwa jądrowego czy badania medyczne (radioterapia, brachyterapia oraz radiofarmaceutyka). Występujące w środowisku izotopy sztuczne: Cs-137 oraz Cs-137 zostały wprowadzone do środowiska głównie w wyniku awarii obiektów atomowych, takich jak elektrownie jądrowe w Czarnobylu (1986, były ZSRR), Kyshtymie (1979, były ZSRR), Fukushima (2011, Japonia) lub też próbnym wybuchów jądrowych. Do dziś Cs-137 jest obecny w środowisku ze względu na swój długi okres połowicznego zaniku wynoszący około 30,1 lat (Strzelecki i Wołowicz 1993; Wróbel i in. 2015; Isajenko 2016; Kłós i in. 2017). W przyrodzie występują trzy naturalne izotopy potasu: K-39 (93,08%), K-41 (6,91%) oraz K-40 (0,0119%). Stosunek izotopu K-39 do K-40 jest stały w minerałach i skałach, a wraz ze wzrostem kwasowości skały, wzrasta stężenie potasu (Isajenko i in. 2016).

Otrzymane wyniki podczas realizacji badań pozwoliły na określenie stopnia zanieczyszczenia radioizotopami badanych zlewni (Rys. 7.6 – 7.7). Stężenia Cs-137 oraz K-40 w glebach zlewni potoku Wolnica oraz Raby porównano do wyników otrzymanych przez innych autorów: Kubicę i in. (2005) i Isajenko i in. (2010). Stwierdzono, że we wszystkich próbkach gleb zlewni potoku Wolnica średnie stężenia Cs-137 były niższe od średniej depozycji tego radionuklidu w glebach pobranych w Dobczycach (Isajenko i in. 2010). Z kolei w glebach zlewni Raby zaobserwowano niższe średnie stężenia niż w glebach pobranych w zlewni potoku Wolnica. Stwierdzono również, że w próbkach gleb pobranych z użytku rolnego (B3) oraz z łąk i pastwisk (B4), średnie stężenia Cs-137 były wyższe od średniej depozycji tego radionuklidu w glebach z Rabki (Isajenko i in. 2018). W badaniach Isajenko i in. (2010) średnia wartość Cs-137 w powierzchniowych próbkach gleby w Polsce wynosi 20,87 Bq/kg (zakres 0,12 – 191,04 Bq/kg). Dla województwa małopolskiego wartość ta jest nieco wyższa i wynosi 36,68 Bq/kg

(zakres 2,93 – 151,91 Bq/kg). Badania przedstawiają również wartości stężeń Cs-137 w glebach w poszczególnych miejscowościach województwa małopolskiego: dla Dobczyc jest to stężenie 47,93 Bq/kg, a dla Rabki 5,67 Bq/kg (Isajenko i in. 2010). W próbkach gleb średnie stężenia Cs-137 były znacznie wyższe niż w zawieszynie unoszonej i osadzie dennym (średnio o ponad 8 razy). Z przeprowadzonych dotychczas badań naukowych wynika, że około 99% opadu radioaktywnego gromadzi się w glebie (Kossakowski 1995; Ziembik 2010; Dołhańczuk-Śródka i in. 2011), co również potwierdziły niniejsze badania.

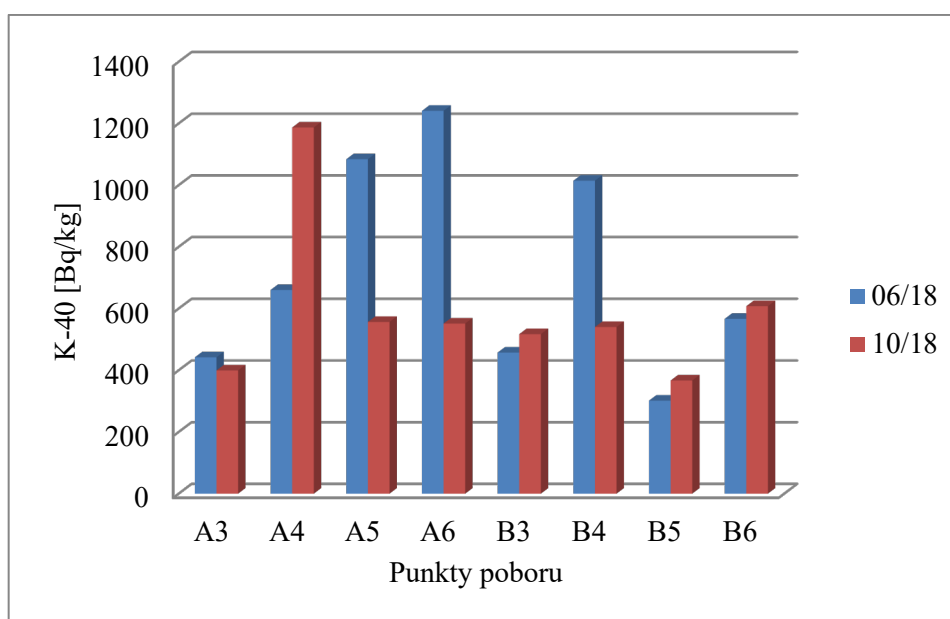


Rys. 7.6. Stężenia Cs-137 [Bq/kg] w glebach zlewni potoku Wolnica z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) oraz Raby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) dla serii badawczej w czerwcu (06/18) oraz października (10/18)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Przeprowadzone wyniki badań (Rys. 7.7) wykazały, że K-40 jest obecny we wszystkich pobranych próbkach ze zlewni potoku Wolnica oraz Raby, ze względu na swoje wszechobecne występowanie w skorupie ziemskiej. W pobranych próbkach gleb zlewni potoku Wolnica stwierdzono, że w glebach z użytku rolnego (A4), na łąkach i pastwiskach (A5) oraz w glebach z zabudowy mieszkalnej (A6), średnie stężenia K-40 były prawie dwukrotnie wyższe od średniej depozycji tego radionuklidu w glebach pobranych w Dobczycach (Isajenko i in. 2018). W glebach zlewni Raby zaobserwowano niższe średnie stężenia K-40 niż w glebach pobranych w zlewni potoku Wolnica (Rys. 7.7). Stwierdzono również, że w próbkach gleb pobranych z łąk i pastwisk (B4)

oraz lasu (B6), średnie stężenia izotopu potasu były wyższe od średniej depozycji tego radionuklidu w glebach pobranych w Rabce (Isajenko i in. 2018). Porównując otrzymane wyniki w zlewni Raby z danymi CLOR, stężenia K-40 dla powierzchniowej warstwy gleby nie zostały przekroczone. W badaniach Isajenko i in. (2018) średnia wartość K-40 w powierzchniowych próbkach gleby w Polsce wynosi 425 Bq/kg (zakres 60 – 1011 Bq/kg): dla województwa małopolskiego wartość ta jest nieco wyższa i wynosi 512 Bq/kg (zakres 238 – 789 Bq/kg).



Rys. 7.7. Stężenia K-40 [Bq/kg] w glebach zlewni potoku Wolnica z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) oraz Raby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) dla serii badawczej w czerwcu (06/18) oraz października (10/18)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Badania przedstawiają również wartości stężeń K-40 w glebach w poszczególnych miejscowościach województwa małopolskiego: dla Dobczyc są to stężenia 510 Bq/kg, a dla Rabki 529 Bq/kg (Isajenko i in. 2018). Analizując mapy CLOR (Centralnego Laboratorium Ochrony Radiologicznej), można zauważyć, że rozkład stężenia K-40 charakteryzuje się większą jednorodnością rozkładu na terenie Polski, aczkolwiek również w przypadku tego radionuklidu stanowiącego 0,0119% potasu naturalnego (stały stosunek izotopowy) można zaobserwować pewne prawidłowości związane z występowaniem w glebach potasu naturalnego. Największe jego zawartości obserwuje się w Sudetach, Karpatach i Polsce północno-wschodniej (Strzelecki i Wołowicz 1993; Isajenko i in. 2014; Isajenko i in. 2016).

7.2. Zanieczyszczenie zawiesiny unoszonej oraz osadu dennego

7.2.1. Metale ciężkie

Analogicznie, jak w przypadku gleb do oceny stopnia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej i osadów dennych użyto tych samych wskaźników. Także w tym przypadku nie wskazały one na znaczne zanieczyszczenie. Jak wynika z oceny stopnia zanieczyszczenia w oparciu o klasyfikację LAWA większość metali ciężkich w zawieszynie unoszonej oraz osadzie dennym zlewni potoku Wolnica, spełniała kryterium jakości określone tym wskaźnikiem. Sytuacja wyglądała inaczej dla osadów dennych Raby, które były przeważnie niezanieczyszczone do umiarkowanie zanieczyszczone. Na podstawie analizy ekotoksykologicznej stwierdzono, że osady denne potoku Wolnica – w większości pobranych próbek – nie przekraczały progowych wartości TEC. Z kolei osady denne Raby z reguły przekraczały te wartości. Wartości indeksu geoakumulacji (Igeo) dla potoku Wolnica oraz Raby wskazywały w większości na brak zanieczyszczenia. Na podstawie wartości współczynnika zanieczyszczenia (CF) ogólny stopień zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej oraz osadu dennego potoku Wolnica oceniono jako niski. Jednakże w zawieszynie unoszonej w stosunku do osadu dennego częściej obserwowano umiarkowane lub znaczne zanieczyszczenie. Natomiast stopień zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej Raby został określony jako przeważnie niski, a osadu dennego jako umiarkowany. Współczynnik zanieczyszczenia osadów (EF) potoku Wolnica oraz Raby wskazywał na wzbogacenie drobne. Natomiast wskaźnik ładunku zanieczyszczeń (PLI) dla danego miejsca w zawieszynie unoszonej potoku Wolnica przeważnie wskazał pogorszenie warunków jakości środowiska, a w osadzie dennym nie zauważono zanieczyszczeń. Sytuacja była odwrotna dla zawiesiny unoszonej i osadu dennego Raby. Istniejące różnice w stopniu zanieczyszczenia metalami ciężkimi wynikały z różnych czynników, m.in. ze składu granulometrycznego. W badanych wrywkowo próbkach, większą zawartość badanej frakcji (<63 μm) odnotowano w próbkach zawiesiny unoszonej niż w osadzie dennym odpowiednio dla potoku Wolnica wynosiła 69 – 83% (Rys. 1 – 6; patrz Załączniki), a dla Raby 36 – 39% (Rys. 7 – 12; patrz Załączniki).

Zawartości metali ciężkich w zawieszynie unoszonej oraz osadzie dennym potoku Wolnica porównano do wyników w osadzie dennym Zbiornika Dobczyckiego oraz Raby otrzymanych przez innych autorów m.in. Gołasia i in. (2005), Reczyńskiego i in. (2010),

Szarek-Gwiazdę i in. (2011), Szarek-Gwiazdę (2013) oraz Czarnecką i in. (2017; 2018). W stosunku do badań innych autorów, w zawieszynie unoszonej zaobserwowano wyższe stężenia Zn, Cd oraz Mn, a w osadzie dennym Cd (Tab. 7.4). Ponadto zaobserwowano wahania sezonowe badanych metali ciężkich w zlewni potoku Wolnica, na które miały wpływ, takie czynniki jak: oddziaływanie dynamiki przepływu, składu chemicznego wód potoku Wolnica oraz procesy fizyko-chemiczne i biologiczne zachodzące w zlewni szczególnie w sezonie wiosennym, kiedy to średnie stężenia metali były wyższe.

Tab. 7.4. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w osadzie dennym Zbiornika Dobczyckiego i Raby w badaniach innych autorów oraz w badaniach własnych

Wartość stat.	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg	Źródło
min-max	11	41,1	0,11	7	155,8	17,0	7100	8,7	(1), (2)
	–	–	–	–	–	–	–	–	(3), (4)
	132	251	1,53	45	2355	83,1	42000	11,4	
min-max	7,65	32,15	0,03	17,7	280	20,6	11270	0,01	(5), (6)
	–	–	–	–	–	–	–	–	
	24,9	103		41,6	1950	78,9	37000	0,23	
Badania własne									
min-max	2,9	25,3	0,1	3,7	236	6,4	9172	0,025	
	–	–	–	–	–	–	–	–	
	34,5	746,3	0,984	44,1	3049	67,9	35730	1,011	

Legenda: Zbiornik Dobczycki (1) Gołaś i in. 2005; (2) Reczyński i in. 2010; (3) Szarek-Gwiazda i in. 2011; (4) Szarek-Gwiazda 2013; (5) Czarnecka i in. 2017; Raba (6) Czarnecka i in. 2018

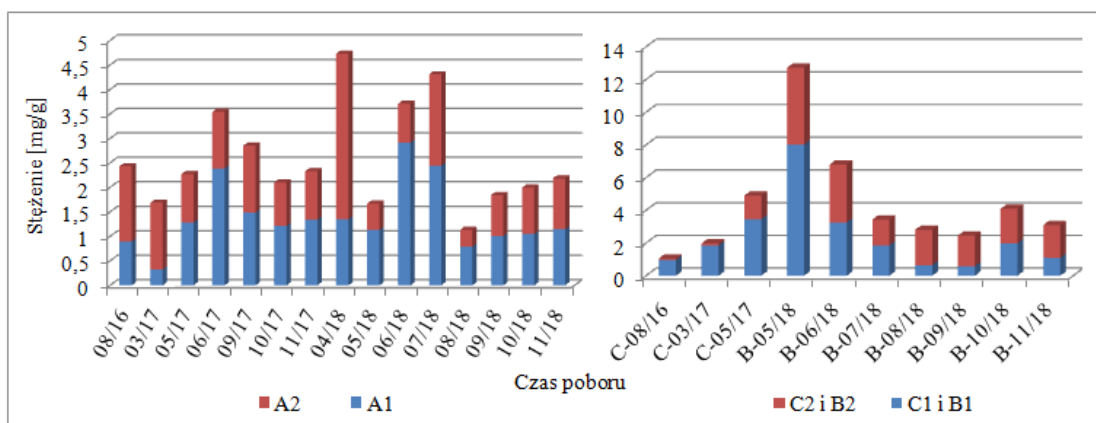
Źródło: (Gołaś i in. 2005, Reczyński i in. 2010, Szarek-Gwiazda i in. 2011, Szarek-Gwiazda 2013, Czarnecka i in. 2017, Czarnecka i in. 2018; opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

W zawieszynie unoszonej Raby zaobserwowano wyższe zakresy stężeń jedynie dla Zn, a w osadzie dennym wszystkie stężenia metali ciężkich były niższe w porównaniu do wyników otrzymanych przez Gołasia i in. (2005), Reczyńskiego i in. (2010), Szarek-Gwiazdę i in. (2011), Szarek-Gwiazdę (2013). Sytuacja wyglądała nieco inaczej w stosunku do danych znajdujących się w Raporcie o stanie środowiska w województwie małopolskim z 2016 (Czarnecka i in. 2017). W zawieszynie unoszonej oraz osadzie dennym zakresy oraz średnie stężenia były wyższe aż dla pięciu metali: Pb, Zn, Cd, Cu, Hg. W stosunku do danych znajdujących się w Raporcie o stanie środowiska w województwie małopolskim z 2017 (Czarnecka i in. 2018) otrzymane stężenia były znacznie wyższe. Ponadto zaobserwowano wahania sezonowe badanych metali ciężkich w zlewni Raby szczególnie w sezonie jesiennym, kiedy to średnie stężenia były wyższe.

Było to spowodowane długotrwałymi opadami występującymi w tej porze roku. Podwyższone stężenia badanych metali ciężkich podczas wysokich przepływów pochodziły z dopływów zanieczyszczeń obszarowych oraz z resuspensji osadów dennych, które w takich sytuacjach często działają jako wtórne źródła zanieczyszczenia i sprzyjają nagromadzeniu metali w glebie, a deszcze powodują ich wymywanie z intensywnie nawożonych pól (Zemełka i Szalińska 2017).

7.2.2. Azot i fosfor ogólny

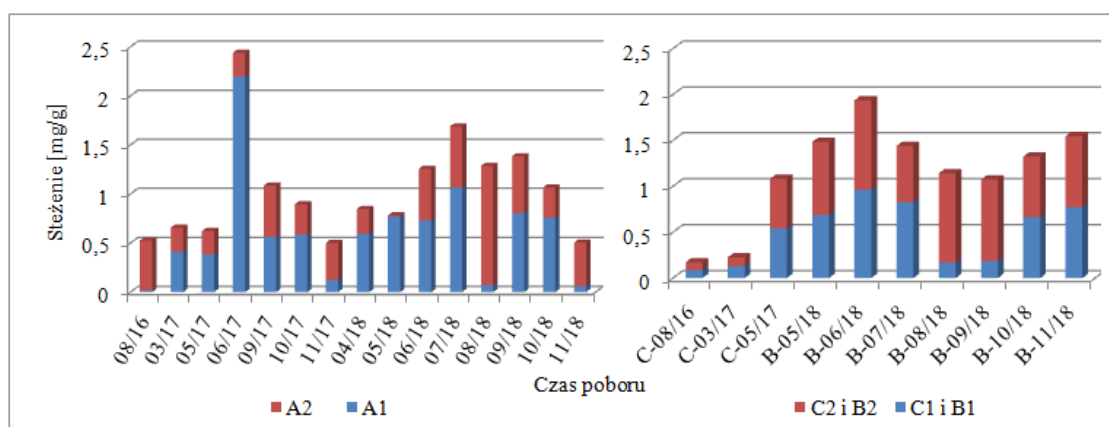
Jak w przypadku gleb średnie stężenia azotu ogólnego w zawieszinie unoszonej oraz osadzie dennym badanych cieków porównano z wynikami innych autorów (Tab. 7.2). Generalnie otrzymane stężenia dla potoku Wolnica mieściły się w zakresach stwierdzonych we wcześniejszych badaniach prowadzonych przez Wójcik (1991), Baran i in. (2011), Tarnawskiego (2012), Szlapę i in. (2017a). Z kolei uzyskane średnie stężenia azotu ogólnego w zawieszinie unoszonej i osadzie dennym Raby były znacznie wyższe od wyników badań opublikowanych wcześniej (Wójcik 1991; Baran i in. 2011; Tarnawski 2012; Szlapa i in. 2017a) (Tab. 7.3). Ponadto w potoku Wolnica oraz Rabie zauważono podwyższone stężenia azotu ogólnego w miesiącach wiosennych (Rys. 7.8). Zjawisko to było zbieżne z wiosennym nawożeniem pól uprawnych, a nagły wzrost zawartości azotu ogólnego w wodach powierzchniowych wiązał się również z nadmiarem opadów atmosferycznych w tym okresie, co zostało potwierdzone w literaturze (Pawełek i Spytek 2005). W zlewniach Leśnego Potoku, Starej Rzeki oraz Kubaleńca, które są zlewniami karpackimi również udokumentowano podobne zjawisko. Wzrost stężenia azotanów w tych zlewniach wynika prawdopodobnie z intensywnej nityfikacji NH_4^+ , którego głównym źródłem jest rozkładająca się materia organiczna, pochodzenia naturalnego i antropogenicznego.



Rys.7.8. Zmienność stężenia azotu ogólnego [mg/g] w potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1) i osad denny (A2) oraz Raby: zawiesina unoszona (C1 i B1) i osad denny (C2 i B2)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Wiosną, wysoka temperatura powietrza i wody katalizuje ten proces, a niska temperatura wody w zimie spowalnia tempo denitryfikacji. Potwierdziła to analiza czynnikowa, która wskazała na odwrotną zależność pomiędzy temperaturą powietrza i wody, a stężeniem NH_4^+ , szczególnie wyraźną w Kubaleńcu (Siwek 2012). Z otrzymanych badań zawartości fosforu ogólnego w zawieszynie unoszonej i osadzie dennym zlewni potoku Wolnica wynikało, że wartości stężeń mieściły się w zakresach stwierdzonych przez Wójcik (1991).



Rys. 7.9. Zmienność stężenia fosforu ogólnego [mg/g] w potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1) i osad denny (A2) oraz Raby: zawiesina unoszona (C1 i B1) i osad denny (C2 i B2)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Natomiast były nieznacznie wyższe niż w badaniach Baran i in. (2011), Tarnawskiego (2012) i Szlapy i in. (2017) (Tab. 7.2). Z kolei zawartości fosforu ogólnego w zawieszynie

unoszonej oraz osadzie dennym Raby były wyższe od zakresów stwierdzonych przez wyżej wymienionych autorów. Ponadto zauważono wyższe zawartości fosforu ogólnego na wiosnę (Rys. 7.9), co potwierdziły wyniki badań Pawlik-Dobrowolskiej i Pawlika-Dobrowolskiego i in. (1993), którzy wykazali wzrost zawartości fosforanów wraz ze wzrostem przepływów w mniejszych potokach, na obszarze zlewni rolniczej, dopływających do Zbiornika Dobczyckiego, wiążąc go z zanieczyszczeniem obszarowym. Podobną sytuację zaobserwowano również w innych zlewniach karpackich, takich jak Leśny Potok, Stara Rzeka oraz Kubaleniec (Siwek 2012). Wyższa temperatura powietrza i wody w czasie wiosny sprzyja mobilności fosforu, zaabsorbowanego przez minerały ilaste i przechodzeniu fosforu ogólnego do roztworu (Föllmi 1996). Wzrost stężenia fosforu ogólnego latem w wodach Starej Rzeki i Kubaleńca był częściowo spowodowany zwiększoną dostawą ścieków bytowo-gospodarczych do koryta w tym czasie. Zimą, swobodny dopływ ścieków do tych rzek, który odbywa się najczęściej rowami, jest utrudniony przez pokrywę śnieżną. Wiosną wzrost koncentracji tego biogenu sprzyja także intensywny rozkład i mineralizacja materii organicznej pochodzenia naturalnego i antropogenicznego (ściekowego) (Siwek 2012; Zemełka 2015).

7.2.3. WWA

Otrzymane stężenia porównano do wyników badań w osadzie dennym Zbiornika Dobczyckiego uzyskanych przez Czarnecką i in. (2017) (Tab. 7.5). Porównując stężenia WWA w zawiesinie unoszonej oraz osadzie dennym potoku Wolnica zauważono, że były one znacznie wyższe niż stężenia stwierdzone przez Czarnecką i in. (2017) (Tab. 7.5). Suma szesnastu WWA była prawie dwukrotnie wyższa w zawiesinie unoszonej oraz osadach dennych potoku Wolnica. W zawiesinie unoszonej oraz osadzie dennym Raby również zaobserwowano wyższe stężenia WWA niż w osadach dennych Zbiornika Dobczyckiego, pobranych z dwóch miejsc (Czarnecka i in. 2017). Porównując dwa badane ciekі stwierdzono, że w zawiesinie unoszonej oraz osadzie dennym potoku Wolnica zaobserwowano wyższe stężenia niż w zawiesinie unoszonej oraz osadzie dennym Raby. Punkty poboru zawiesiny unoszonej oraz osadu dennego potoku Wolnica znajdowały się w znacznie bliższej odległości od lokalnej drogi, niż w przypadku Raby. Duży wpływ na zanieczyszczenie miały także obecność rowów melioracyjnych oraz

przecieki z szamb. Ponadto, potok Wolnica jest niewielkim ciekim o znacznie mniejszych przepływach niż Raba.

Tab. 7.5. Stężenia związków WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w osadzie dennym Zbiornika Dobczyckiego w badaniach Czarneckiej i in. (2017) oraz w zawieszynie unoszonej i osadzie dennym w badaniach własnych

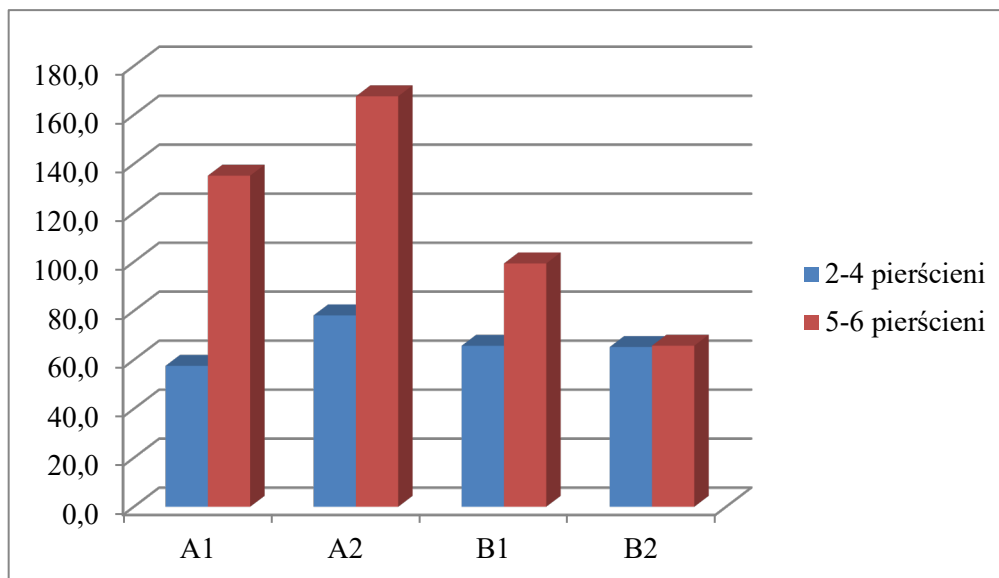
WWA	(1)	Badania własne
NAPH	18 – 24	<LOD – 133
ACYN	5	<LOD – 51
ACEN	5 – 16	<LOD – 99
FLU	22 – 34	<LOD – 156
PHE	85 – 144	<LOD – 171
ANT	12 – 18	22 – 488
FLT	11 – 169	15 – 542
PYR	94 – 139	3 – 133
BaA	46 – 63	9 – 574
CHR	48 – 64	10 – 106
BbF	91 – 104	12 – 146
BkF	31 – 36	12 – 346
BaP	50 – 77	25 – 783
IndP	43 – 31	9 – 95
DahA	5	10 – 174
BghiP	22 – 41	13 – 502
ΣWWA	800 – 1043	448 – 2733

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Zakresy stężeń WWA w zawieszynie unoszonej i osadach dennych potoku Wolnica przeważnie mieściły się w zakresie stężeń występujących w osadach dennych innych zbiorników karpackich: Besko na Wisłoku, Klimkówka na Ropie, Łąka na Pszczyńce i Tresna na Sole (Dmitruk i in. 2013). Natomiast zakresy stężeń w zlewni Raby były przeważnie niższe od danych otrzymanych przez Dmitruk i in. (2013).

Na podstawie badań ekotoksykologicznych oszacowano standardy jakości osadów dennych w potoku Wolnica oraz Raby. Zgodnie z MacDonald i in. (2000) suma wybranych dziesięciu WWA mieściła się między wartościami TEC i PEC (1610 – 22800 $\mu\text{g}/\text{kg}$), co oznaczało, że stężenia były potencjalnie nietoksyczne dla organizmów bentosowych.

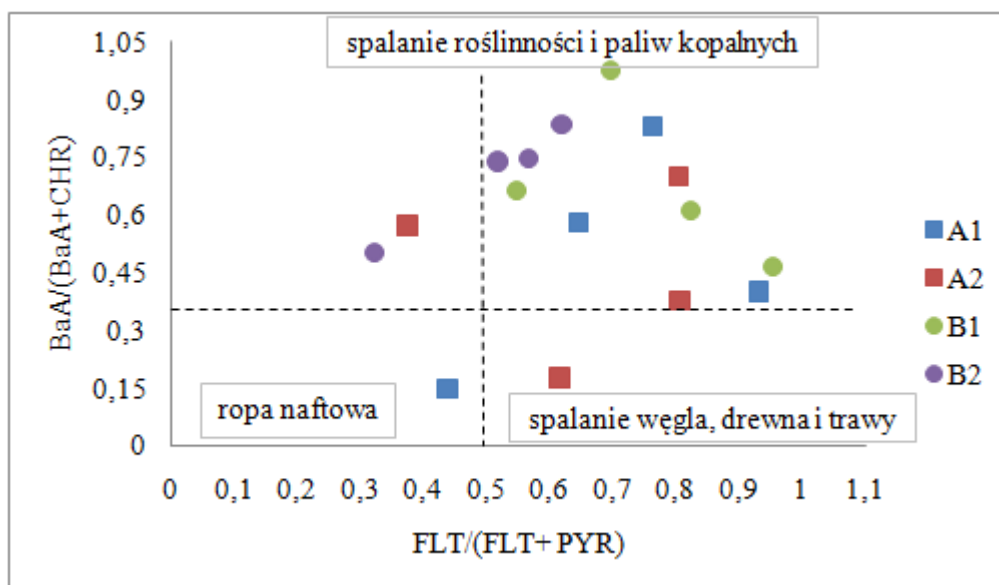
Podobnie jak dla gleb, również w zawieszynie unoszonej oraz osadzie dennym potoku Wolnica oraz Raby wyższe stężenia pojawiły się dla WWA o wysokiej masie cząsteczkowej (Rys. 7.10).



Rys. 7.10. Średnie stężenia WWA o określonej ilości pierścieni zlewni potoku Wolnica w: zawieszinie unoszonej (A1) i osadzie dennym (A2) oraz Raby w: zawieszinie unoszonej (B1) i osadzie dennym (B2)

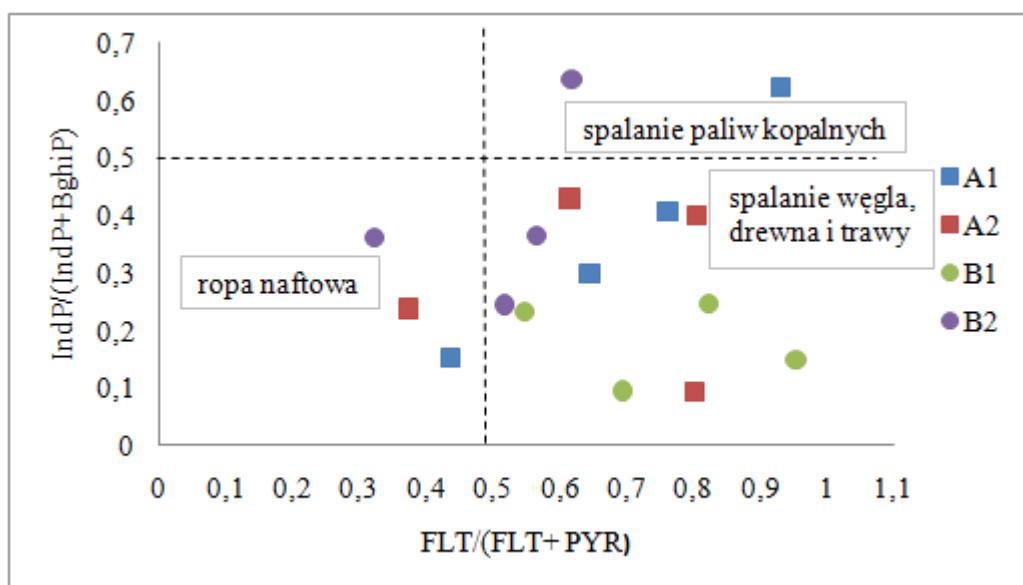
Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Na podstawie uzyskanych wyników zawartości WWA w badanych próbkach zawiesziny unoszonej oraz osadu dennego, obliczono wskaźniki charakteryzujące ich pochodzenie (Rys. 7.4, Rys. 7.5). W tym celu porównano współczynniki dla wybranych pojedynczych związków analogicznie, jak w przypadku gleb (patrz Rozdz. 7.1.3). W zawieszinie unoszonej oraz osadzie dennym potoku Wolnica oraz Raby wartości współczynnika $BaA/(BaA+CHR)$ były przeważnie w przedziale 0,35 – 1,0, a wartości współczynnika $FLT/(FLT+PYR)$ były z reguły powyżej 0,5, co było typowe dla spalania paliw płynnych (emisja z silników pojazdów mechanicznych i ropa naftowa) (Rys. 7.11). W badanych zlewniach wartości współczynnika $IndP/(IndP+BghiP)$ były w przedziale 0,2 – 0,5, co również było typowe dla spalania paliw płynnych (Rys. 7.12). Ponadto zauważono duży wpływ spalania traw, jak również spalania węgla w gospodarstwach domowych. Porównując stosunek $BaA/(BaA+CHR)$ ze współczynnikami $FLT/(FLT+PYR)$ oraz $IndP/(IndP+BghiP)$ z $FLT/(FLT+PYR)$ stwierdzono, że dla wszystkich badanych prób przeważało pochodzenie pirogeniczne ale źródło zanieczyszczeń było mieszane.



Rys. 7.11. Stosunki współczynników FLT/(FLT+PYR) do BaA/(BaA+CHR) potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1) i osad denny (A2) oraz Raby: zawiesina unoszona (B1) i osad denny (B2)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

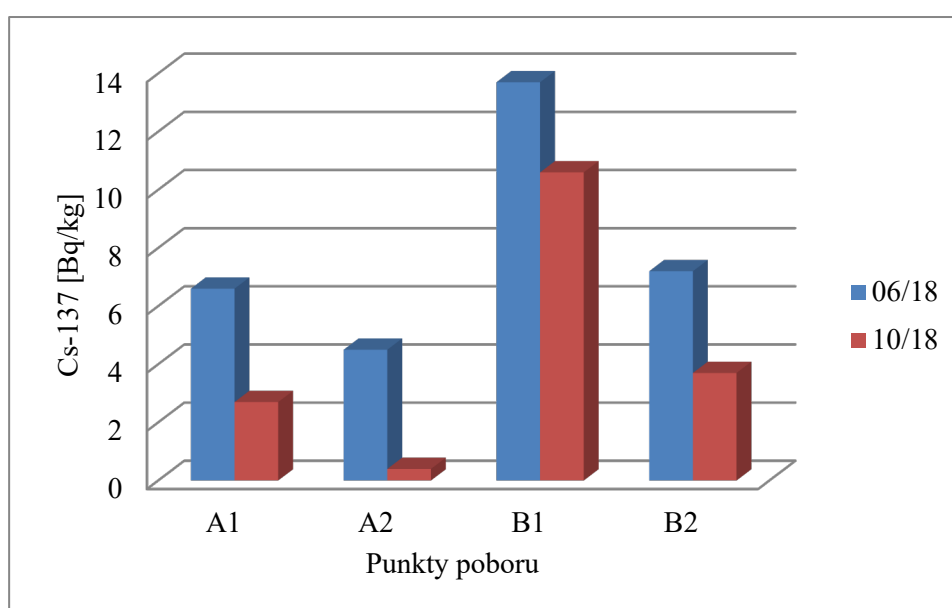


Rys. 7.12. Stosunki współczynników FLT/(FLT+PYR) do IndP/(IndP+BghiP) potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1) i osad denny (A2) oraz Raby: zawiesina unoszona (B1) i osad denny (B2)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

7.2.4. Radioizotopy

Otrzymane wyniki podczas realizacji badań pozwoliły na określenie stopnia zanieczyszczenia radioizotopami zawiesiny unoszonej oraz osadu dennego badanych cieków. Stwierdzono, że otrzymane stężenia Cs-137 w zawieszynie unoszonej i osadzie dennym potoku Wolnica (Rys 7.13) mieściły się w granicach stężeń podanych przez Kubicę i in. (2005). Jak wynika z tych badań stężenie Cs-137 w osadach dennych Zbiornika Dobczyckiego było bardzo zróżnicowane zarówno w próbkach pobranych w nurcie Zbiornika (od 14,7 do 25,87 Bq/kg), jak i z odkrywek (od 0,5 do 90,12 Bq/kg). Porównując otrzymane wyniki badań z Isajenko i in. (2010) zauważono, że w zlewni potoku Wolnica stężenie tego radionuklidu w zawieszynie unoszonej było dziesięciokrotnie niższe, a w osadzie dennym prawie dwudziestokrotnie niższe w stosunku do średniej podawanej dla zawartości tego pierwiastka w glebach otaczających Zbiornik Dobczycki (Isajenko i in. 2010). Sytuacja wyglądała nieco inaczej w próbkach zawiesiny unoszonej oraz osadu dennego Raby. Średnie stężenia Cs-137 były wyższe niż w zlewni potoku Wolnica (Rys. 7.13).

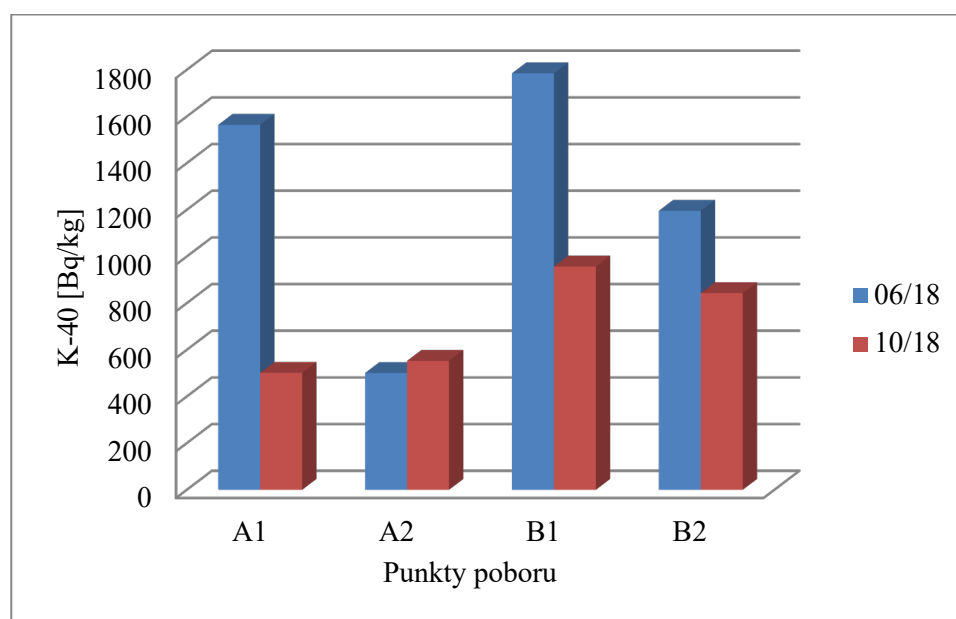


Rys. 7.13. Stężenia Cs-137 [Bq/kg] potoku Wolnica: zawiesina unoszona (A1) i osad denny (A2) oraz Raby: zawiesina unoszona (B1) i osad denny (B2)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

W stosunku do stężeń podanych przez Isajenko i in. (2010) dla zawartości tego pierwiastka w glebach w Rabce, średnie stężenia w pobranych próbkach zawiesiny unoszonej (B1) były dwukrotnie wyższe, a dla osadu dennego (B2) prawie jednokrotnie

wyższe. Takie zróżnicowanie było spowodowane gromadzeniem materiału glebowego, niesionego z nurtem z rzeki z otaczających pól uprawnych. Ponadto, jak podaje Gołaś i in. (2005), Zbiornik Dobczycki powstał, gdy widoczne były skutki awarii w Czarnobylu. Jest to przyczyną najwyższej aktywności 137-Cs w najgłębszych warstwach. W bardziej płytkich warstwach stężenie aktywnego Cs jest niższe, co prawdopodobnie wynika z intensywnego płukania tego pierwiastka z osadów podczas powodzi w 1997 r. (Gołaś i in. 2005). Otrzymane stężenia K-40 w zawieszinie unoszonej i osadzie dennym potoku Wolnica mieściły się w granicach stężeń tego radionuklidu w osadach dennych Zbiornika Dobczyckiego podanych przez Kubicę i in. (2005). Jak wynikało z tych badań stężenie K-40 było bardzo zróżnicowane w próbkach pobranych w czaszy Zbiornika wzdłuż dawnego koryta rzeki Raby. Stężenia K-40 w próbkach osadów dennych pobieranych w czaszy Zbiornika Dobczyckiego (w nurcie) wahały się w granicach od 682 do 1004 Bq/kg (Kubica i in. 2005). Natomiast w stosunku do średniej podawanej dla zawartości tego pierwiastka w glebach otaczających Zbiornik Dobczycki, stężenie tego radionuklidu w zawieszinie unoszonej było prawie dwukrotnie wyższe, a w osadzie dennym zbliżone (Isajenko i in. 2018). Natomiast średnie stężenia K-40 dla zawiesziny unoszonej i osadu dennego Raby (Rys. 7.14) były wyższe niż w zlewni potoku Wolnica i prawie trzykrotnie wyższe w stosunku do średniej podawanej dla zawartości tego pierwiastka w glebach w Rabce (Isajenko i in. 2018).



Rys. 7.14. Stężenia K-40 [Bq/kg] potoku Wolnica: zawieszina unoszona (A1), osad denny (A2) oraz Raby: zawieszina unoszona (B1) i osad denny (B2)

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

7.3. Sediment fingerprinting

Na podstawie przeprowadzonych badań gleb i zawiesiny unoszonej obu zlewni oraz wykorzystując metodę *sediment fingerprinting* przeprowadzono wybór zestawu znaczników geochemicznych oraz identyfikację źródeł zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej. Analizując *sediment fingerprinting* (patrz Rozdz. 5.3) w zlewni potoku Wolnica pod uwagę wzięto wyniki badań głównych, prowadzonych od września 2017 do listopada 2018 roku. Metoda ta polegała na porównaniu własności pobranych próbek zawiesiny unoszonej (A1) z próbkami gleby z czterech typów użytkowania: las (A3), użytk rolny (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowa mieszkalna (A6), wykorzystując obecność znaczników geochemicznych, tj. metale ciężkie (Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Hg), związki N i P, 16 WWA oraz radioizotop Cs-137. Dla zlewni Raby pod uwagę wzięto wyniki badań głównych prowadzonych od maja do listopada 2018 roku. Porównano własności pobranych próbek zawiesiny unoszonej (B1) z próbkami gleby z: użytku rolnego (B3), łąk i pastwisk (B4), zabudowy mieszkalnej (B5) oraz lasu (B6), wykorzystując obecność tych samych znaczników geochemicznych, jak dla potoku Wolnica.

7.3.1. Znaczniki geochemiczne (sediment fingerprints)

Pierwszym etapem analiz statystycznych w metodzie *sediment fingerprinting* było przeprowadzenie testu H Kruskala-Wallisa. Na jego podstawie dla zlewni potoku Wolnica nie odrzucono żadnego z metali czy P ogólnego. Ze względu na fakt, iż na poziomie istotności wynoszącym $p > 0,05$ – zakładając prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju (odrzuć prawdziwej hipotezy zerowej) – na poziomie 5%, wskaźniki cechowały się statystycznie istotnymi czyli nielosowymi różnicami między poszczególnymi typami gleb. Test H Kruskala-Wallisa dla pozostałych wskaźników (N ogólny, WWA, Cs-137) wykazał, że – ze statystycznego punktu widzenia – nie były one istotne jako znaczniki reprezentujące zanieczyszczenie w zlewni potoku Wolnica i wykonywanie dalszych testów nie było konieczne. W następnym kroku wykonano test Wilcoxon, który wyeliminował dodatkowo Mn, Fe oraz P ogólny. Jako wspólny zestaw znaczników geochemicznych dla próbek zawiesiny unoszonej i gleb zlewni potoku Wolnica zostały wybrane: Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Hg. Wyniki dla poszczególnych *sediment fingerprints* przedstawiono w Tab. 70 – 79 (patrz Załączniki).

Analogiczne obliczenia wykonano dla danych otrzymanych w zlewni Raby. Na podstawie testu H Kruskala-Wallisa dla wybranych *sediment fingerprints* w zlewni Raby

nie odrzucono Pb, Zn, Cd, Cu, Fe, N i P ogólnego oraz WWA: acenaftyłenu, fenantrenu, chryzenu oraz benzo(a)piranu. W drugim etapie wykonano test Wilcozona, który dodatkowo wyeliminował Cd, N ogólny oraz WWA. Ostatecznie, jako wspólny zestaw znaczników geochemicznych dla próbek zawiesiny unoszonej i gleb zlewni Raby zostały wybrane Pb, Zn, Cu, Fe i P ogólny. Wyniki dla poszczególnych *sediment fingerprints* przedstawiono w Tab. 80 – 91 (patrz Załączniki).

Powszechnie występujące metale ciężkie, które zostały wybrane jako wspólny zestaw znaczników geochemicznych (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Hg) dla próbek zawiesiny unoszonej i gleb zlewni potoku Wolnica, faktycznie spełniły swoją rolę w tym zadaniu. Jak wynika z przeprowadzonych badań, zawiesina unoszona (A1) zlewni potoku Wolnica charakteryzowała się największymi stężeniami Zn, Mn, Ni oraz Fe. W glebie z lasu (A3) największe stężenia zaobserwowano dla Pb oraz Hg, dla gleby z użytku rolnego (A4) – Cd, a dla gleby z zabudowy mieszkalnej (A6) – Cu. Sytuacja wygląda podobnie dla zlewni Raby, gdzie jako wspólny zestaw znaczników geochemicznych dla próbek zawiesiny unoszonej i gleb zostały wybrane: Pb, Zn, Cu, Fe, i P ogólny. Wyniki są zbieżne z występowaniem tych metali ciężkich w zlewni. Zawiesina unoszona (B1) Raby charakteryzowała się największymi stężeniami Cu i Mn. Z kolei w glebie z zabudowy mieszkalnej (B5) największe stężenia zanotowano dla Pb, Zn oraz Cd. Na wybór metali ciężkich mogły mieć wpływ wahania sezonowe, a co za tym idzie, pojawiające się opady atmosferyczne. Jak wynika z otrzymanych danych w zlewni potoku Wolnica wyższe średnie stężenia metali odnotowano w okresie wiosennym, a w zlewni Raby nieznacznie wyższe dla sezonu jesiennego.

7.3.2. Źródła pochodzenia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej

W celu rozróżnienia źródeł pochodzenia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej w zlewni potoku Wolnica zbudowano model, wykonując liniową analizę dyskryminacyjną (ang. LDA – *Linear Discriminant Analysis*). LDA i związany z nią liniowy dyskryminator Fishera zostały zastosowane do znalezienia liniowej kombinacji cech, które najlepiej rozróżniały klasy: zawiesina unoszona (A1), gleby z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5) oraz zabudowy mieszkalnej (A6). Jeśli każda z klas C ma średnią μ_i i taka samą kowariancję Σ to rozproszenie między zmiennością klas można zdefiniować na podstawie kowariancji próbki średnich klas (równ. (7.1)):

$$\Sigma_b = \frac{1}{C} \sum_{i=1}^C (\mu_i - \mu)(\mu_i - \mu)^T \quad (7.1)$$

gdzie: μ – średnia ze średnich klas.

Rozdzielenie klas w kierunku ω podane jest przez równanie (równ. (7.2)):

$$S = \frac{\omega^T \Sigma_b \omega}{\omega^T \Sigma \omega} \quad (7.2)$$

gdym jest wektorem własnym $\Sigma^{-1} \Sigma_b$ separacja będzie równa odpowiedniej wartości własnej. Jeśli $\Sigma^{-1} \Sigma_b$ jest diagonalizowalne, zmienność między cechami będzie zawarta w podprzestrzeni ograniczonej przez wektory własne, odpowiadające największym wartościom własnym $C-1$ (ponieważ Σ_b ma najwyżej rangę $C-1$).

Model zakładał, że *sediment fingerprints*, które nie zostały odrzucone na podstawie testu Wilcoxon (patrz rozdz. 7.3.1) bezpośrednio odzwierciedlały stężenia w pobranych próbkach gleb (A3, A4, A5, A6). Analiza LDA obejmowała określenie prawdopodobieństwa przynależności klasowej oraz określenie średnich stężeń dla wybranych *sediment fingerprints* w pobranych próbkach gleb (Tab. 7.6 – 7.7).

Tab. 7.6. Estymatory prawdopodobieństw przynależności klasowej rozkładu prognozowanej zmiennej na zbiorze treningowym (gleby z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) zlewni potoku Wolnica)

A3	A4	A5	A6
0,25	0,25	0,25	0,25

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 7.7. Estymatory średnich stężeń w grupach na zbiorze treningowym (gleby z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) zlewni potoku Wolnica)

	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Hg
A3	28,839	37,324	0,214	6,307	6,724	0,113
A4	24,869	111,943	0,581	13,697	15,585	0,052
A5	12,389	52,574	0,391	9,782	11,323	0,048
A6	26,113	134,201	0,480	18,560	17,931	0,086

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Obliczone współczynniki dyskryminatorów liniowych dla wybranych *sediment fingerprints*, które zostały użyte do stworzenia modelu LDA oraz rozdział osiągnięty przez każdą funkcję dyskryminacyjną przedstawiono w Tab. 7.8 i Tab. 7.9.

Tab. 7.8. Współczynniki dyskryminatorów liniowych zlewni potoku Wolnica

	LD1	LD2	LD3
Pb	0,089	-0,049	0,074
Zn	-0,032	-0,016	0,031
Cd	0,300	4,600	1,908
Cu	-0,193	-0,192	-0,620
Ni	-0,060	0,203	0,320
Hg	1,205	-4,616	-0,958

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 7.9. Rozdział funkcji dyskryminacyjnej na zbiorze treningowym zlewni potoku Wolnica

LD1	LD2	LD3
0,798	0,113	0,089

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Otrzymane dane macierzy predykcji na zbiorze treningowym przedstawiono w Tab. 7.10. Skuteczność modelu na danych treningowych wyniosła 86%. Stworzony model LDA wykazał, że próbki pochodziły z gleby z zabudowy mieszkalnej (A6) (Tab. 7.11).

Tab. 7.10. Macierz predykcji na zbiorze treningowym (gleby z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) zlewni potoku Wolnica)

	A3	A4	A5	A6
A3	8	0	0	0
A4	0	9	0	0
A5	3	1	11	1
A6	0	1	0	10

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 7.11. Predykcja na zbiorze testowym zlewni potoku Wolnica

	A1
A3	0
A4	0
A5	0
A6	11

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Do opisu związku między zawiesiną unoszoną, a glebą z zabudowy mieszkalnej (A6) zastosowano model regresji liniowej. Biorąc pod uwagę zestaw danych $\{y_i, x_i, \dots, x_{ip}\}_n$ jednostek statystycznych, model regresji liniowej zakłada, że związek między zmienną zależną y , a wektorem p regresorów x jest liniowy. Zależność tę modeluje się

przez uwzględnienie składnika losowego (błędu) ε_i , który jest zmienną losową. Model ten ma postać (równ. (7.3)):

$$y = \beta_0 1 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_p x_{ip} + \varepsilon_i = x_i^T \beta + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n \quad (7.3)$$

gdzie : T oznacza transpozycję, tj. $x_i^T \beta$ jest iloczynem skalarnym wektorów x_i oraz β .

Powyższe równanie można zapisać w sposób macierzowy (równ. (7.4)):

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (7.4)$$

W wyniku otrzymanego modelu regresji uzyskano równanie dla zawiesiny unoszonej potoku Wolnica:

$$A1 = -0,9105 \times A6 + 13,1044 \quad (7.5)$$

gdzie: $A1$ – zawiesina unoszona, $A6$ – gleba z zabudowy mieszkalnej.

Z modelu usunięto wartości odstające od siebie (ang. *outliers*). W celu optymalizacji regresji liniowej użyto metody najmniejszych kwadratów. Zakłada ona, że najlepiej dopasowaną krzywą danego typu jest krzywa, która ma minimalną sumę odchyień, tj. błąd najmniejszych kwadratów dla danego zestawu danych. Statystyka dla modelu regresji zlewni potoku Wolnica została przedstawiona w Tab. 7.12 oraz Tab. 7.13. Współczynnik determinacji R^2 obliczony dla danych testowych wskazał, że dopasowany model regresji w 81,9% wyjaśnił zmienność w próbkach zawiesiny unoszonej potoku Wolnica.

Tab. 7.12. Współczynniki modelu regresji zlewni potoku Wolnica

	Estymator	Błąd std.	Wartość t	Pr(> t)
Wyraz wolny	13,104	0,872	15,036	0,000639
A6	-0,912	0,247	-3,687	0,035

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 7.13. Statystyka modelu regresji zlewni potoku Wolnica

R²	F	p
0,819	13,6	0,035

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Otrzymane wyniki statystyczne wskazały, że głównym źródłem zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej były spływy powierzchniowe, pochodzące z terenów z zabudowy mieszkalnej. Istotnym faktem była lokalizacja batometru samoczynnego BS-2 do poboru zawiesiny unoszonej, który został zamontowany w pobliżu drogi wojewódzkiej w korycie ciekłu zamykającym zlewnię. W związku z czym, przy takim usytuowaniu urządzenia, dopływająca zawiesina unoszona pochodziła głównie z pobliskich terenów mieszkalnych oraz dróg, co zostało potwierdzone przez otrzymany model regresji, jak również podczas predykcji na zbiorze testowym zlewni potoku Wolnica (Tab. 7.11).

Analogiczne postępowanie przeprowadzono dla zlewni Raby. Obliczone prawdopodobieństwa przynależności klasowej oraz średnie stężenia dla wybranych *sediment fingerprints* w pobranych próbkach gleb przedstawiono w Tab. 7.14 oraz 7.15.

Tab. 7.14. Estymatory prawdopodobieństw przynależności klasowej rozkładu prognozowanej zmiennej na zbiorze treningowym (gleby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) zlewni Raby)

B3	B4	B5	B6
0,25	0,25	0,25	0,25

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 7.15. Estymatory średnich stężeń w grupach na zbiorze treningowym w zlewni Raby (gleby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6))

	Pb	Zn	Cu	Fe	P
B3	33,714	154,748	21,147	21055,41	763,516
B4	22,772	78,066	13,917	15891,76	839,484
B5	58,191	308,790	38,161	16417,60	850,539
B6	21,722	108,661	23,670	22839,19	1329,516

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Obliczone współczynniki dyskryminatorów liniowych dla wybranych *sediment fingerprints*, które zostały użyte do stworzenia modelu LDA oraz rozdział osiągnięty przez każdą funkcję dyskryminacyjną przedstawiono w Tab. 7.16 i 7.17.

Tab.7.16.Współczynniki dyskryminatorów liniowych zlewni Raby

	LD1	LD2	LD3
Pb	0,033	0,066	-0,010
Zn	-0,009	0,008	0,018
Cu	0,576	-0,181	-0,103
Fe	-0,001	0	0
P	0,004	-0,006	-0,001

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 7.17. Rozdział funkcji dyskryminacyjnej na zbiorze treningowym zlewni Raby

LD1	LD2	LD3
0,880	0,093	0,027

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 7.18. Macierz predykcji na zbiorze treningowym w zlewni Raby (gleby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6))

	B3	B4	B5	B6
B3	6	0	0	0
B4	1	7	0	0
B5	0	0	7	0
B6	0	0	0	7

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Otrzymane macierze predykcji na zbiorze treningowym przedstawiono w Tab. 7.18. Skuteczność modelu na danych treningowych wyniosła 96%. Model LDA wykazał, że 71,4% próbek pochodziło z gleb łąk i pastwisk (B4) (Tab. 7.19).

Tab. 7.19. Predykcja na zbiorze testowym zlewni Raby

	A1
B3	0
B4	5
B5	1
B6	1

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

W wyniku otrzymanego modelu regresji uzyskano równanie dla zawiesiny unoszonej Raby:

$$B1 = 1,2921 \times B4 + 2,342 \quad (7.6)$$

gdzie: B1 – zawiesina unoszona, B4 – gleba z łąk i pastwisk.

Z modelu usunięto wartości odstające od siebie (ang. *outliers*). W celu optymalizacji regresji liniowej użyto metody najmniejszych kwadratów. Statystyka dla modelu regresji zlewni Raby została przedstawiona w Tab. 7.20 oraz 7.21. Współczynnik determinacji R^2 obliczony dla danych testowych wskazał, że dopasowany model regresji w 56,3% wyjaśnił zmienność w próbkach zawiesiny unoszonej Raby.

Tab. 7.20. Współczynniki modelu regresji zlewni Raby

	Estymator	Błąd std.	Wartość t	Pr(> t)
Wyraz wolny	2,342	2,695	0,869	0,476
B4	1,292	0,804	1,606	0,249

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Tab. 7.21. Statystyka modelu regresji zlewni Raby

R²	F	p
0,563	2,581	0,249

Źródło: (Opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań)

Jak wynika z otrzymanych wyników statystycznych, głównym źródłem zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej były spływy powierzchniowe, pochodzące z terenów łąk i pastwisk (B4), co było zgodne z lokalizacją urządzenia do poboru zawiesiny unoszonej. Ponadto część zanieczyszczeń dopływająca do tego ciekłu pochodziła z wcześniej położonych obszarów zlewni. W niedalekiej odległości zlokalizowana była również droga krajowa nr 28. W związku ze zróżnicowanym zagospodarowaniem terenu przy batometrze w modelu zauważono również wpływ gleb z lasu oraz zabudowy mieszkalnej (Tab. 7.19).

Zastosowana w niniejszej pracy metoda *sediment fingerprinting* w zlewni potoku Wolnica oraz Raby z powodzeniem pozwoliła na rozróżnienie źródeł pochodzenia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej. Jak wynika z badań innych autorów jako źródła pochodzenia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej w małych zlewniach wskazano przede wszystkim na udział nieutwardzonych dróg (Froehlich i Walling 1997; Walling i in. 2008; Walling 2013) (patrz Rozdz. 4.4.). Niniejsze badania w zlewni potoku Wolnica potwierdziły te wyniki, natomiast w zlewni Raby zauważono potencjalny wpływ gleb z łąk i pastwisk. Na uwagę zasługuje fakt lokalizacji zamontowanych batometrów

samoczynnych BS-2 do poboru zawiesiny unoszonej. W zlewni potoku Wolnica urządzenie zostało zamontowane w korycie cieką w pobliżu drogi wojewódzkiej, natomiast w zlewni Raby w pobliżu lasu oraz łąk i pastwisk, w niedalekiej odległości od drogi. W kontynuacji badań należy zwrócić uwagę na lokalizację batometrów, jako kluczowy element wpływający na potwierdzenie pochodzenia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej, co również pozwoliłoby zwrócić uwagę na udział ilościowy zawiesiny unoszonej w badanych ciekach. Podczas prowadzonych badań w niniejszej pracy pobór prób odbywał się raz w miesiącu. Jednak ze względu na ograniczenia czasowe, nie udało się pobierać próbek z większą częstotliwością, co z pewnością byłoby interesujące dla dalszych badań.

8. Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy pozwoliły na zrealizowanie postawionych celów badawczych:

1. Wyznaczono stopień zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej, osadu dennego i gleb w zlewni potoku Wolnica i Raby. Stwierdzono niewielki stopień zanieczyszczenia metalami ciężkimi (Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Hg), biogenami (N i P ogólny), WWA (NAPH, ACYN, ACEN, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IndP, DahA, BghiP) (również w pyłach z ulicy) oraz radioizotopami (Cs-137 oraz K-40) w badanych zlewniach. Ponadto otrzymane stężenia metali ciężkich i radioizotopów były w większości przypadków w podobnych zakresach, w porównaniu do wyników otrzymanych przez innych autorów dla zlewni Zbiornika Dobczyckiego, a stężenia biogenów i WWA były przeważnie wyższe.
2. Oszacowano zagrożenia dla środowiska wodnego i biocenozy ze strony metali ciężkich (zwłaszcza zakumulowanych w osadzie dennym), z zastosowaniem powszechnie używanych miar oceny zanieczyszczenia, tj. klasyfikacji LAWA, kryterium ekotoksykologicznego SQG, indeksu geoakumulacji (Igeo), współczynnika zanieczyszczenia (CF), ładunku zanieczyszczeń (PLI) oraz współczynnika wzbogacenia osadów (EF). Dla badanych zlewni stwierdzono niewielkie zagrożenie dla środowiska wodnego i biocenozy ze strony metali ciężkich. Ponadto zlewnia potoku Wolnica była w mniejszym stopniu zanieczyszczona niż zlewnia Raby.
3. Wyznaczono zestaw znaczników geochemicznych (*sediment fingerprints*) reprezentujący zawiesinę unoszoną w badanym przekroju zlewni potoku Wolnica oraz Raby. Jako typowy zestaw znaczników geochemicznych dla próbek zawiesiny unoszonej i gleb zlewni potoku Wolnica wybrano: Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Hg, a dla zlewni Raby: Pb, Zn, Cu, Fe, i P ogólny.
4. Opracowano model statystyczny umożliwiający rozróżnienie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń zawiesiny unoszonej w badanych zlewniach. Model LDA wykazał, że próbki zawiesiny unoszonej zlewni potoku Wolnica pochodziły z gleb z zabudowy mieszkalnej, a Raby z gleb użytkowanych jako łąki i pastwiska. Uzyskane wyniki były zbieżne z lokalizacją zamontowanych

batometrów samoczynnych BS-2 do poboru zawiesiny unoszonej potoku Wolnica oraz Raby.

Zweryfikowano również dwie hipotezy badawcze:

1. Istnieje bezpośredni związek pomiędzy zestawami znaczników geochemicznych próbek zawiesiny unoszonej i gleby, w poszczególnych dopływach zbiornika karpackiego (Hipoteza nawiązuje do Celu 3). Dla próbek zawiesiny unoszonej i gleb zlewni potoku Wolnica istnieje bezpośredni związek pomiędzy: Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Hg, a dla zlewni Raby: Pb, Zn, Cu, Fe i P ogólny.
2. WWA stanowią dobry wskaźnik zanieczyszczenia, pochodzącego ze zlewni antropogenicznej oraz atmosfery (Hipoteza nawiązuje do Celu 1). Analizując stosunki współczynników dla wybranych pojedynczych związków w badanych zlewniach zauważono, iż pochodzenie zanieczyszczeń było typowe dla spalania paliw płynnych (emisja z silników pojazdów mechanicznych i ropa naftowa). Ponadto zauważono duży wpływ spalania węgla i traw, jak również spalania węgla w gospodarstwach domowych. Wyższe wartości WWA zaobserwowano w pyłach z ulicy (przeważnie na terenach zurbanizowanych z dużą ilością gospodarstw domowych o znacznym wpływie ruchu i urbanizacji), ponieważ stężenia WWA zwykle odzwierciedlają aktywność człowieka i gęstość lokalnych dróg.

Metoda *sediment fingerprinting* w zlewni potoku Wolnica oraz Raby pozwoliła na prawidłowe rozróżnienie źródeł pochodzenia zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej w badanych zlewniach. Wyniki wskazały na różne pochodzenie zawiesiny unoszonej, uzależnione od sposobu zagospodarowania badanych zlewni i lokalizacji zamontowanych batometrów samoczynnych BS-2. Dlatego też metoda ta może zostać zastosowana dla innych małych zlewni i wspierać analizy oraz prognozy m.in. jakości wody i sedymentacji.

9. Kierunki dalszych badań

Wyniki prowadzonych przez ponad trzy lata badań, które zostały przedstawione w niniejszej pracy, pozwoliły odpowiedzieć na pytania dotyczące związku pomiędzy zestawami znaczników geochemicznych próbek zawiesiny unoszonej i gleb w zlewni potoku Wolnica oraz Raby. Dzięki nim wyjaśniono także wątpliwości związane ze źródłami zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej. Ilościowa analiza WWA, Hg, Cs-137 oraz K-40, która nigdy wcześniej nie była wykonywana w badanych obszarach, przyczyniła się dodatkowo do poszerzenia wiedzy w badanym zakresie. Zróżnicowany poziom zanieczyszczenia poszczególnych typów gleb karpackich pozwolił określić pochodzenie materiału transportowanego ze zlewni do środowiska wodnego.

Jak udowodniono, metoda *sediment fingerprinting* z powodzeniem może zostać użyta w innych małych zlewniach o zróżnicowanym zagospodarowaniu terenu. W przyszłości może również wspierać analizy ilościowe zawiesiny unoszonej w innych ciekach wodnych. Warto również rozważyć dalsze badania pod kątem wyboru większej ilości miejsc do poboru prób, w zależności od zagospodarowania terenu oraz większej częstotliwości poborów.

Jednakże, pomimo wykonanych, długotrwałych badań, niniejsza praca nie przyczynia się do rozwiązania, nadal występujących, licznych problemów badawczych w omawianym zakresie. Nadmiar informacji i potrzeby badawcze pozwalają wyznaczyć kierunki dalszych badań. Uzyskane dane dotyczące charakterystyki zawiesiny (granulometria, stężenia poszczególnych wskaźników) zostały już częściowo wykorzystane do weryfikacji modeli SWAT (*Soil and Water Assessment Tool*) dla Raby i są one obecnie przedmiotem badań (Szalińska i in. 2020). Jednak dane dotyczące stężeń biogenów (N i P) mogą posłużyć także do weryfikacji nowych algorytmów testujących tendencje do erozji i potencjał eutrofizacyjny wód w zlewni Raby. Efektywność obliczeniową umożliwia wykonywanie ciągłych symulacji dla długich przedziałów czasu oraz wszechstronne uwzględnienie różnych scenariuszy zmian klimatycznych (Szalińska i in. 2020).

Słownik terminów

Termin	Definicja
batometr samoczynny BS-2	ang. <i>time-integrated collector</i> – urządzenie do pobierania zawiesiny unoszonej w sposób ciągły
CB	ang. <i>Consensus-Based Approach</i> – podejście zintegrowane do SQG (patrz SQG)
ERL	ang. <i>Effect range-low</i> – stężenia zanieczyszczeń, poniżej których niekorzystne skutki na organizmy wodne są rzadko obserwowane
ERM	ang. <i>Effect range-median</i> – stężenia zanieczyszczeń, powyżej których niekorzystne skutki na organizmy bentosowe są często obserwowane
LDA	ang. <i>Linear Discriminant Analysis</i> – liniowa analiza dyskryminacyjna
LEL	ang. <i>Lowest effect level</i> – wartość, poniżej której nie obserwuje się oddziaływania na organizmy bentosowe; osad denny uważa się za czysty lub nieznacznie zanieczyszczony
MET	ang. <i>Minimal effect threshold</i> – wartość poniżej której nie obserwuje się oddziaływania na organizmy bentosowe; osad denny uważa się za czysty lub nieznacznie zanieczyszczony
PEC	ang. <i>Probable effect concentration</i> – stężenia zanieczyszczeń, powyżej których można obserwować szkodliwy wpływ na organizmy bentosowe
PEL	ang. <i>Probable effect level</i> – stężenia zanieczyszczeń, powyżej których często spodziewane są efekty niepożądane
SEL	ang. <i>Severe effect level</i> – wartość, która informuje o niekorzystnym oddziaływaniu na organizmy bentosowe; osad denny uważa się za silnie zanieczyszczony
SQAL	ang. <i>Chronic equilibrium partitioning threshold</i>
SQG	ang. <i>Sediment Quality Guidelines</i> – metody określania standardów jakości osadów dennych

SWAT	ang. <i>Soil and Water Assessment Tool</i> – model do przewidywania wpływu sposobu gospodarowania w zlewni na bilans wodny i stopień zanieczyszczenia
wód;	symuluje hydrologię, stan chemiczny wód, cykl obiegu pestycydów, składników odżywczych, erozję i transport osadów
TEC	ang. <i>Threshold effect concentration</i> – stężenia zanieczyszczeń, poniżej których nie obserwuje się szkodliwego wpływu na organizmy bentosowe
TEL	ang. <i>Threshold effect level</i> – stężenia zanieczyszczeń, poniżej których rzadko spodziewane są efekty niepożądane
TET	ang. <i>Toxic effect threshold</i> – stężenia zanieczyszczeń, powyżej których oczekuje się niekorzystny wpływ na organizmy bentosowe; osad denny uważa się za silnie zanieczyszczony
wartości odstające od siebie	ang. <i>outliers</i>
znaczniki geochemiczne	ang. <i>sediment fingerprints</i>
metoda badania znaczników geochemicznych	ang. <i>sediment fingerprinting</i>

Załączniki

Tab. 1. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w: zawiesinie unoszonej (A1) potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
A1-08/16	Badania wstępne	14,498	107,323	0,323	8,179	1281	15,065	21674	n.m.
A1-03/17		16,491	295,760	0,258	14,155	1064	15,214	16702	n.m.
A1-05/17		13,647	110,395	0,184	9,540	497	11,077	12446	n.m.
A1-06/17		15,069	203,077	0,221	11,848	781	13,146	14574	n.m.
A1-09/17	Badania główne	13,482	385,075	0,462	21,223	2212	18,807	21875	0,103
A1-10/17		15,389	401,951	0,435	20,895	2400	20,634	22025	0,107
A1-11/17		11,819	93,104	0,439	14,090	840	16,621	18464	0,124
A1-04/18		17,296	418,827	0,408	20,568	2588	22,461	22174	0,110
A1-05/18		18,901	384,338	0,763	21,726	2832	24,906	25103	0,139
A1-06/18		20,523	746,277	0,984	27,559	3049	27,367	29410	0,107
A1-07/18		13,821	441,102	0,641	27,268	2819	32,284	35730	0,144
A1-08/18		9,984	322,566	0,455	22,737	2190	27,010	26620	0,104
A1-09/18		6,148	204,031	0,270	18,206	1562	21,737	17511	0,065
A1-10/18		6,348	445,660	0,381	21,526	2113	21,302	18851	0,104
A1-11/18		6,548	687,289	0,492	24,846	2665	20,868	20191	0,144

n.m. – nie mierzono

Tab. 2. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w: osadzie dennym (A2) potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
A2-08/16	Badania wstępne	9,677	25,346	0,281	3,746	463	6,380	13419	n.m.
A2-03/17		10,278	44,423	0,112	7,660	393	10,918	11098	n.m.
A2-05/17		13,971	45,100	0,161	7,912	281	11,774	11739	n.m.
A2-06/17		7,096	46,240	0,347	8,937	614	10,801	12622	n.m.
A2-09/17	Badania główne	9,454	56,891	0,416	11,032	619	14,273	17387	0,034
A2-10/17		7,220	50,558	0,353	9,933	474	13,299	14625	0,030
A2-11/17		4,987	44,224	0,290	8,834	329	12,325	11863	0,025
A2-04/18		8,609	49,636	0,185	9,010	527	13,320	14260	0,030
A2-05/18		14,713	66,281	0,467	12,079	748	17,632	18072	0,029
A2-06/18		16,761	59,929	0,652	9,885	525	16,960	18074	0,047
A2-07/18		12,375	64,940	0,317	12,337	637	18,105	18497	0,025
A2-08/18		4,061	29,019	0,100	7,496	282	9,309	9899	0,035
A2-09/18		8,464	59,607	0,252	14,785	393	23,497	20425	0,141
A2-10/18		10,146	54,064	0,176	13,816	387	22,544	18598	0,044
A2-11/18		9,305	56,836	0,214	14,301	390	23,020	19511	0,049

n.m. – nie mierzono

Tab. 3. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebie z: lasu (A3) zlewni potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
A3-03/17	Badania wstępne	34,290	41,915	0,301	8,710	134	7,431	10624	n.m.
A3-05/17		39,190	54,689	0,160	4,439	169	6,842	8857	n.m.
A3-06/17		36,740	48,302	0,231	6,575	151	7,137	9740	n.m.
A3-09/17	Badania główne	31,674	43,565	0,244	7,102	258	6,843	11398	0,138
A3-10/17		34,150	40,524	0,232	6,828	209	5,742	10377	0,134
A3-11/17		36,627	37,484	0,220	6,554	161	4,641	9355	0,130
A3-04/18		37,580	63,803	0,333	7,332	171	5,379	7375	0,226
A3-05/18		31,647	40,002	0,207	5,795	132	7,605	10666	0,062
A3-06/18		30,999	31,692	0,581	4,770	115	5,130	8713	0,055
A3-07/18		39,528	34,505	0,083	6,320	90	8,044	9413	0,088
A3-08/18		51,200	37,356	0,060	7,134	94	7,278	9776	0,238
A3-09/18		11,914	36,538	0,085	6,748	184	11,742	10300	0,078
A3-10/18		3,972	17,887	0,180	4,944	89	3,796	4680	0,038
A3-11/18		7,943	27,212	0,133	5,846	137	7,769	7490	0,060

n.m. – nie mierzono

Tab. 4. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebie z: użytku rolnego (A4) zlewni potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
A4-03/17	Badania wstępne	43,283	168,215	1,041	25,441	553	26,443	28117	n.m.
A4-05/17		16,667	60,560	0,415	9,463	258	10,952	12804	n.m.
A4-06/17		29,975	114,387	0,728	17,452	406	18,698	20460	n.m.
A4-09/17	Badania główne	30,160	136,624	0,619	14,796	355	16,447	18869	0,044
A4-10/17		27,026	119,012	0,711	13,726	329	15,519	17380	0,046
A4-11/17		23,891	101,400	0,803	12,656	303	14,591	15892	0,048
A4-04/18		27,379	138,184	0,578	15,354	292	18,831	18243	0,061
A4-05/18		25,754	95,808	0,884	14,492	284	15,921	16365	0,058
A4-06/18		32,499	134,941	0,534	13,981	309	15,908	16713	0,043
A4-07/18		23,575	112,194	0,509	14,663	304	17,871	17850	0,049
A4-08/18		28,469	130,339	0,586	14,271	317	16,850	16377	0,051
A4-09/18		23,585	102,769	0,215	14,373	282	13,586	15038	0,064
A4-10/18		12,955	72,476	0,560	10,116	226	12,747	9905	0,061
A4-11/18		18,270	87,622	0,388	12,245	254	13,166	12472	0,050

n.m. – nie mierzono

Tab. 5. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebie z: łąki i pastwiska (A5) zlewni potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
A5-03/17	Badania wstępne	35,9520	153,9670	0,9970	21,3720	452	27,1810	24408	n.m.
A5-05/17		24,9740	123,2270	0,5270	15,1420	189	11,0340	13620	n.m.
A5-06/17		30,4630	138,5970	0,7620	18,2570	321	19,1075	19014	n.m.
A5-09/17	Badania główne	11,3281	53,7252	0,3726	9,2526	267	9,1282	11932	0,0442
A5-10/17		13,4231	57,7630	0,4098	10,0734	297	9,8217	12855	0,0447
A5-11/17		15,5181	61,8008	0,4470	10,8942	327	10,5152	13777	0,0453
A5-04/18		15,3001	63,9017	0,3740	10,8995	30	12,3793	14106	0,0525
A5-05/18		17,9311	71,1899	0,6495	12,1140	285	13,6557	15131	0,0574
A5-06/18		15,6466	62,1406	0,4590	11,8070	258	14,1509	14352	0,0386
A5-07/18		13,3621	53,0913	0,2686	11,5000	230	14,6461	13573	0,0393
A5-08/18		14,0031	47,2443	0,4685	8,6074	179	11,0024	9699	0,0468
A5-09/18		2,8378	25,8464	0,1224	6,5565	131	7,6087	7399	0,0454
A5-10/18		8,5077	45,0655	0,4388	8,3151	190	12,3413	8463	0,0621
A5-11/18		8,4205	36,5453	0,2954	7,5820	155	9,3056	8549	0,0509

n.m. – nie mierzono

Tab. 6. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebie z: zabudowy mieszkalnej (A6) zlewni potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
A6-03/17	Badania wstępne	14,285	55,322	0,488	10,112	309	9,719	11607	n.m.
A6-05/17		26,728	131,068	0,555	16,030	410	12,770	10464	n.m.
A6-06/17		20,507	93,195	0,522	13,071	360	11,245	11036	n.m.
A6-09/17	Badania główne	18,750	166,622	0,404	15,001	318	14,576	13756	0,054
A6-10/17		21,805	157,306	0,493	15,198	346	13,850	13190	0,056
A6-11/17		24,860	147,990	0,582	15,395	374	13,124	12624	0,058
A6-04/18		24,691	123,792	0,420	17,236	395	17,736	14935	0,062
A6-05/18		49,924	212,977	0,992	30,524	640	24,212	16188	0,095
A6-06/18		25,308	111,243	0,290	15,687	382	16,741	15380	0,054
A6-07/18		11,456	65,315	0,309	11,719	269	11,039	12686	0,037
A6-08/18		25,416	111,404	0,430	18,386	433	16,571	11883	0,150
A6-09/18		33,392	139,385	0,409	24,456	412	23,202	16639	0,204
A6-10/18		23,295	113,660	0,499	18,885	397	23,059	14586	0,073
A6-11/18		28,343	126,522	0,454	21,671	405	23,130	15612	0,102

n.m. – nie mierzono

Tab. 7. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w: zawieszynie unoszonej (C1 i B1) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
C1-08/17	Badania wstępne	12,998	88,919	0,212	24,974	905	55,601	24416	n.m.
C1-03/17		15,345	110,673	0,398	25,911	1100	40,112	18846	n.m.
C1-05/17		20,607	115,317	0,299	20,691	888	35,469	26348	n.m.
B1-05/18	Badania główne	27,582	294,578	0,275	44,127	1320	40,535	19377	0,248
B1-06/18		34,539	357,066	0,563	43,173	1307	45,710	28972	0,218
B1-07/18		15,380	34,136	0,321	10,412	236	12,252	9172	0,053
B1-08/18		5,642	60,765	0,303	15,227	475	16,870	15347	0,108
B1-09/18		2,932	47,317	0,459	15,719	304	24,863	13132	0,103
B1-10/18		4,287	54,041	0,381	15,473	390	20,867	14239	0,105
B1-11/18		4,965	57,403	0,342	15,350	432	18,868	14793	0,107

n.m. – nie mierzono

Tab. 8. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w: osadzie dennym (C2 i B2) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
C2-08/17	Badania wstępne	16,599	93,606	0,297	30,337	801	67,886	27444	n.m.
C2-03/17		22,943	120,743	0,366	31,522	955	51,427	29447	n.m.
C2-05/17		25,871	130,904	0,137	25,577	901	55,863	25410	n.m.
B2-05/18	Badania główne	18,454	168,137	0,714	27,627	492	31,529	10436	1,011
B2-06/18		19,439	132,916	0,472	32,431	592	41,152	19922	0,123
B2-07/18		20,425	97,696	0,231	37,236	693	50,775	29407	0,468
B2-08/18		22,526	105,083	0,349	38,974	683	46,307	27029	0,390
B2-09/18		16,584	113,447	0,427	41,588	740	51,064	27599	0,220
B2-10/18		17,118	115,596	0,636	42,161	657	51,523	27606	0,133
B2-11/18		19,822	110,339	0,492	40,568	670	48,915	27318	0,261

n.m. – nie mierzono

Tab. 9. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebie z: użytku rolnego (C3 i B3) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
C3-03/17	Badania wstępne	29,971	117,683	0,755	30,380	675	45,047	20759	n.m.
C3-05/17		25,858	80,904	0,637	17,577	334	17,863	13410	n.m.
B3-05/18	Badania główne	47,622	181,240	0,001	20,411	683	26,869	21198	0,175
B3-06/18		35,598	146,717	0,254	17,537	494	22,370	19524	0,175
B3-07/18		23,575	112,194	0,509	14,663	304	17,871	17850	0,187
B3-08/18		20,667	110,662	0,955	16,562	514	22,168	16412	0,200
B3-09/18		34,939	174,709	1,256	23,887	716	34,754	23288	0,212
B3-10/18		36,751	176,906	1,303	25,351	718	32,158	23647	0,202
B3-11/18		36,845	180,807	1,280	29,619	731	36,456	25468	0,207

n.m. – nie mierzono

Tab. 10. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebie z: łąki i pastwiska (C4 i B4) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
C4-03/17	Badania wstępne	3,421	26,915	0,104	8,222	418	17,932	7369	n.m.
C4-05/17		6,977	50,801	0,137	11,342	228	20,604	14018	n.m.
B4-05/18	Badania główne	26,363	79,065	0,100	13,204	448	24,285	16070	0,103
B4-06/18		22,172	70,815	0,308	12,325	410	22,613	14582	0,125
B4-07/18		17,980	62,565	0,616	11,445	373	20,941	13094	0,105
B4-08/18		25,050	80,951	0,603	14,450	440	26,279	16049	0,109
B4-09/18		20,500	87,328	1,019	16,317	534	31,613	17929	0,211
B4-10/18		22,775	84,140	0,811	15,383	487	28,946	16989	0,217
B4-11/18		24,569	81,602	0,706	14,294	468	26,615	16529	0,260

n.m. – nie mierzono

Tab. 11. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebie z: zabudowy mieszkalnej (C5 i B5) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
C5-03/17	Badania wstępne	43,037	202,061	0,819	33,417	610	24,637	17229	n.m.
C5-05/17		17,727	78,183	0,293	15,042	414	37,642	19461	n.m.
B5-05/18	Badania główne	92,280	309,871	0,850	39,301	574	32,253	20343	0,832
B5-06/18		67,675	255,250	0,975	35,477	582	28,857	16343	0,065
B5-07/18		43,070	200,629	1,101	31,654	591	25,461	12343	0,223
B5-08/18		77,651	345,180	0,914	39,939	465	28,069	18759	0,161
B5-09/18		38,373	332,184	1,786	36,388	946	35,355	15107	0,100
B5-10/18		42,735	357,882	2,158	42,936	1155	33,972	15100	0,061
B5-11/18		45,554	360,531	1,936	41,438	910	31,021	16930	0,111

n.m. – nie mierzono

Tab. 12. Stężenia metali ciężkich [mg/kg] w glebie z: lasu (B6) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
B6-05/18	Badania główne	18,873	137,241	0,152	29,928	615	37,043	23133	0,086
B6-06/18		27,193	137,047	0,442	23,968	604	31,212	20939	0,092
B6-07/18		35,513	136,854	0,885	18,007	592	25,380	18744	0,206
B6-08/18		25,489	107,120	0,729	20,542	492	29,727	20997	0,152
B6-09/18		15,464	77,388	0,572	23,077	393	34,074	23250	0,097
B6-10/18		11,184	74,279	0,756	26,602	393	43,470	28208	0,083
B6-11/18		18,336	90,700	0,742	23,572	443	36,598	24603	0,118

n.m. – nie mierzono

Tab. 13. Parametry statystyczne próbek: zawiesina unoszona (A1), gleba z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) pobranych w sezonie wiosennym w zlewni potoku Wolnica

Próbka	Parametr	A1	A3	A4	A5	A6
Pb	średnia	16,105	38,191	27,535	15,249	27,359
Zn	średnia	462,622	41,471	122,293	59,514	124,946
Cd	średnia	0,650	0,253	0,618	0,444	0,488
Cu	średnia	23,971	6,270	14,552	10,986	18,710
Mn	średnia	2696	120	301	196	424
Ni	średnia	26,806	6,687	17,076	13,167	17,260
Fe	średnia	27807	9189	17110	13372	14214
Hg	średnia	0,121	0,134	0,052	0,047	0,080
Pb	Odch. Std.	4,226	8,154	3,331	1,765	13,939
Zn	Odch. Std.	164,761	12,864	17,893	9,411	54,032
Cd	Odch. Std.	0,235	0,213	0,152	0,140	0,288
Cu	Odch. Std.	3,236	1,043	0,516	1,403	7,069
Mn	Odch. Std.	326	33	13	101	136
Ni	Odch. Std.	3,635	1,339	1,271	1,475	4,690
Fe	Odch. Std.	5143	1234	878	2129	1840
Hg	Odch. Std.	0,019	0,091	0,007	0,008	0,045
Pb	mediana	17,296	37,580	27,379	15,300	25,308
Zn	mediana	418,827	37,356	130,339	62,141	111,404
Cd	mediana	0,641	0,207	0,578	0,459	0,420
Cu	mediana	22,737	6,320	14,492	11,500	17,236
Mn	mediana	2819	115	304	230	395
Ni	mediana	27,010	7,278	16,850	13,656	16,741
Fe	mediana	26620	9413	16713	14106	14935
Hg	mediana	0,110	0,088	0,051	0,047	0,062
Pb	IQR	5,080	7,881	2,715	1,644	0,726
Zn	IQR	56,764	5,497	22,747	10,810	12,549
Cd	IQR	0,308	0,250	0,052	0,095	0,121
Cu	IQR	5,542	1,339	0,393	0,908	2,699
Mn	IQR	244	37	16	79	51
Ni	IQR	2,461	2,226	1,950	1,772	1,165
Fe	IQR	4307	1063	1474	779	2694
Hg	IQR	0,033	0,164	0,009	0,013	0,041

IQR – różnica pomiędzy trzecim i pierwszym kwartyłem

Tab. 14. Parametry statystyczne próbek: zawiesina unoszona (A1), gleba z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) pobranych w sezonie jesiennym w zlewni potoku Wolnica

Próbka	Parametr	A1	A3	A4	A5	A6
Pb	średnia	9,956	21,046	22,648	10,006	25,074
Zn	średnia	369,518	33,868	103,317	46,791	141,914
Cd	średnia	0,413	0,182	0,549	0,348	0,473
Cu	średnia	20,131	6,337	12,985	8,779	18,434
Mn	średnia	1965	173	292	228	375
Ni	średnia	19,995	6,755	14,343	9,787	18,490
Fe	średnia	19820	8933	14926	10496	14401
Hg	średnia	0,108	0,096	0,052	0,049	0,091
Pb	Odch. Std.	4,112	14,656	6,183	4,471	5,172
Zn	Odch. Std.	205,845	9,573	22,615	13,714	19,626
Cd	Odch. Std.	0,079	0,063	0,216	0,123	0,067
Cu	Odch. Std.	3,637	0,803	1,711	1,610	3,961
Mn	Odch. Std.	662	58	48	81	37
Ni	Odch. Std.	1,934	2,834	1,441	1,579	5,104
Fe	Odch. Std.	1862	2465	3279	2680	1520
Hg	Odch. Std.	0,026	0,043	0,008	0,007	0,058
Pb	mediana	9,184	21,794	23,738	9,918	24,078
Zn	mediana	393,513	37,011	102,085	49,395	143,688
Cd	mediana	0,437	0,200	0,590	0,391	0,473
Cu	mediana	21,059	6,651	13,191	8,784	17,140
Mn	mediana	2163	173	293	229	385
Ni	mediana	20,751	6,292	14,088	9,564	18,817
Fe	mediana	19521	9827	15465	10241	14171
Hg	mediana	0,105	0,104	0,049	0,045	0,065
Pb	IQR	6,668	24,596	6,644	4,457	5,295
Zn	IQR	185,441	10,220	23,884	18,078	25,239
Cd	IQR	0,062	0,085	0,257	0,117	0,077
Cu	IQR	2,572	0,785	1,864	2,103	5,727
Mn	IQR	653	60	62	126	50
Ni	IQR	1,930	2,621	2,016	1,169	9,081
Fe	IQR	2893	2401	3895	4140	2025
Hg	IQR	0,016	0,068	0,011	0,005	0,038

IQR – różnica pomiędzy trzecim i pierwszym kwartylem

Tab. 15. Parametry statystyczne próbek: zawiesiny unoszonej (B1), gleby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) pobranych w sezonie wiosennym w zlewni Raby

Próbka	Parametr	B1	B6	B3	B4	B5
Pb	średnia	20,785	26,767	31,865	22,891	70,169
Zn	średnia	186,636	129,566	137,703	73,349	277,733
Cd	średnia	0,365	0,552	0,430	0,407	0,960
Cu	średnia	28,235	23,111	17,293	12,856	36,593
Mn	średnia	835	576	499	418	553
Ni	średnia	28,842	30,841	22,319	23,529	28,660
Fe	średnia	18217	20953	18746	14949	16947
Hg	średnia	0,157	0,134	0,184	0,110	0,320
Pb	Odch. Std.	12,831	6,846	12,333	3,713	20,700
Zn	Odch. Std.	163,093	14,965	33,460	8,430	63,331
Cd	Odch. Std.	0,133	0,323	0,407	0,249	0,107
Cu	Odch. Std.	17,913	5,159	2,397	1,282	3,837
Mn	Odch. Std.	562	56	155	34	59
Ni	Odch. Std.	16,731	4,819	3,675	2,286	2,801
Fe	Odch. Std.	8308	1792	2071	1419	3482
Hg	Odch. Std.	0,092	0,057	0,012	0,010	0,347
Pb	mediana	21,481	26,341	29,587	23,611	72,663
Zn	mediana	177,671	136,951	129,456	74,940	282,561
Cd	mediana	0,312	0,585	0,381	0,455	0,945
Cu	mediana	29,200	22,255	17,050	12,764	37,389
Mn	mediana	891	598	504	425	578
Ni	mediana	28,702	30,469	22,269	23,449	28,463
Fe	mediana	17362	20968	18687	15316	17551
Hg	mediana	0,163	0,122	0,181	0,107	0,192
Pb	IQR	16,376	5,439	15,756	4,255	19,785
Zn	IQR	256,093	7,675	43,537	10,784	77,104
Cd	IQR	0,086	0,398	0,429	0,350	0,109
Cu	IQR	29,389	5,550	2,168	1,411	4,939
Mn	IQR	896	40	110	41	38
Ni	IQR	26,113	4,029	2,401	2,589	2,289
Fe	IQR	7973	1141	2452	1844	3812
Hg	IQR	0,131	0,075	0,016	0,008	0,238

IQR – różnica pomiędzy trzecim i pierwszym kwartyłem

Tab. 16. Parametry statystyczne próbek: zawiesiny unoszonej (B1), gleby z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) pobranych w sezonie jesiennym w zlewni Raby

Próbka	Parametr	B1	B6	B3	B4	B5
Pb	średnia	4,061	14,995	36,178	22,615	42,221
Zn	średnia	52,920	80,789	177,474	84,357	350,199
Cd	średnia	0,394	0,690	1,280	0,845	1,960
Cu	średnia	15,514	24,417	26,286	15,332	40,254
Mn	średnia	375	409	721	496	1003
Ni	średnia	21,533	38,047	34,456	29,058	33,449
Fe	średnia	14055	25354	24134	17149	15712
Hg	średnia	0,105	0,099	0,207	0,229	0,091
Pb	Odch. Std.	1,035	3,599	1,074	2,039	3,618
Zn	Odch. Std.	5,135	8,723	3,088	2,869	15,658
Cd	Odch. Std.	0,060	0,102	0,023	0,160	0,187
Cu	Odch. Std.	0,188	1,908	2,978	1,013	3,431
Mn	Odch. Std.	65	29	8	34	132
Ni	Odch. Std.	3,052	4,863	2,164	2,500	2,214
Fe	Odch. Std.	846	2563	1169	713	1054
Hg	Odch. Std.	0,002	0,017	0,005	0,027	0,026
Pb	mediana	4,287	15,464	36,751	22,775	42,735
Zn	mediana	54,041	77,388	176,906	84,140	357,882
Cd	mediana	0,381	0,742	1,280	0,811	1,936
Cu	mediana	15,473	23,572	25,351	15,383	41,438
Mn	mediana	390	393	718	487	946
Ni	mediana	20,867	36,598	34,754	28,946	33,972
Fe	mediana	14239	24603	23647	16989	15107
Hg	mediana	0,105	0,097	0,207	0,217	0,100
Pb	IQR	1,016	3,576	0,953	2,035	3,590
Zn	IQR	5,043	8,210	3,049	2,863	14,174
Cd	IQR	0,059	0,092	0,023	0,157	0,186
Cu	IQR	0,185	1,762	2,866	1,012	3,274
Mn	IQR	64	25	7	33	122
Ni	IQR	2,997	4,698	2,149	2,499	2,167
Fe	IQR	831	2479	1090	700	915
Hg	IQR	0,002	0,017	0,005	0,024	0,025

IQR – różnica pomiędzy trzecim i pierwszym kwartylem

Tab. 17. Współczynniki korelacji metali ciężkich w zawieszynie unoszonej (A1), a gleby z lasu (A3) potoku Wolnica

A1 \ A3	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
Pb	0,581	-0,246	0,257	0,033	0,077	0,358	0,552	0,172
Zn	0,513	-0,257	-0,121	-0,255	0,047	-0,078	0,023	-0,094
Cd	0,705	0,492	0,625	0,221	0,338	-0,019	0,126	-0,058
Cu	-0,052	-0,579	-0,583	-0,438	-0,329	-0,211	-0,139	-0,226
Mn	0,098	-0,278	-0,358	-0,461	-0,273	-0,649	-0,468	-0,365
Ni	-0,313	-0,189	-0,201	0,036	-0,024	0,221	0,029	-0,255
Fe	0,333	-0,347	0,126	-0,140	-0,079	0,036	0,194	-0,099
Hg	0,137	-0,359	-0,344	-0,254	-0,158	-0,037	-0,025	-0,167

Tab. 18. Współczynniki korelacji metali ciężkich w zawieszynie unoszonej (A1), a gleby z użytku rolnego (A4) potoku Wolnica

A1 A4	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
Pb	0,720	0,037	0,438	0,130	0,222	0,209	0,390	-0,172
Zn	0,589	0,078	0,224	0,178	0,239	0,214	0,382	-0,230
Cd	0,566	-0,227	0,301	-0,254	-0,021	-0,154	0,089	0,447
Cu	0,570	-0,107	0,201	0,119	0,274	0,352	0,431	-0,086
Mn	0,490	-0,190	0,147	-0,025	-0,004	0,033	0,311	-0,128
Ni	0,672	0,007	0,272	0,260	0,398	0,489	0,636	0,188
Fe	0,684	-0,157	0,240	0,041	0,172	0,220	0,453	0,009
Hg	-0,349	-0,337	-0,464	-0,339	-0,178	-0,057	-0,397	-0,325

Tab. 19. Współczynniki korelacji metali ciężkich w unoszonej (A1), a gleby z łąki i pastwisk (A5) potoku Wolnica

A1 A5	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
Pb	0,820	0,078	0,608	0,123	0,308	0,249	0,483	0,541
Zn	0,873	0,046	0,566	0,020	0,279	0,101	0,352	0,450
Cd	0,547	0,075	0,498	0,004	0,219	0,018	0,138	0,392
Cu	0,893	0,131	0,713	0,213	0,374	0,360	0,594	0,525
Mn	0,287	-0,144	0,392	-0,097	-0,158	-0,112	0,154	0,274
Ni	0,612	0,376	0,726	0,550	0,580	0,697	0,744	0,521
Fe	0,924	0,054	0,625	0,093	0,305	0,217	0,487	0,456
Hg	-0,275	-0,053	-0,290	-0,247	-0,018	-0,302	-0,487	0,092

Tab. 20. Współczynniki korelacji metali ciężkich w zawieszynie unoszonej (A1), a gleby z zabudowy mieszkalnej (A6) potoku Wolnica

A1 A6	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
Pb	0,124	-0,093	0,168	-0,233	0,035	-0,132	-0,304	0,008
Zn	0,241	-0,274	-0,004	-0,483	-0,145	-0,539	-0,472	-0,036
Cd	0,182	-0,288	0,097	-0,361	-0,059	-0,221	-0,238	0,325
Cu	-0,113	-0,072	0,005	-0,176	0,048	-0,106	-0,350	-0,035
Mn	0,171	-0,056	0,221	-0,147	0,126	-0,019	-0,186	0,118
Ni	-0,349	0,174	-0,104	-0,043	0,097	-0,165	-0,475	-0,147
Fe	0,008	0,315	0,142	0,065	0,248	-0,104	-0,31687	-0,188
Hg	-0,547	-0,308	-0,409	-0,246	-0,301	-0,039	-0,368	-0,554

Tab. 21. Współczynniki korelacji metali ciężkich w zawieszynie unoszonej (B1), a gleby z użytku rolnego (B3) Raby

B1 B3	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
Pb	0,363	0,548	0,086	0,648	0,596	0,672	0,399	0,704
Zn	-0,069	0,171	0,117	0,278	0,217	0,371	0,147	0,369
Cd	-0,924	-0,797	0,023	-0,780	-0,790	-0,648	-0,523	-0,698
Cu	-0,492	-0,265	0,016	-0,189	-0,216	-0,089	-0,135	-0,078
Mn	-0,353	-0,032	0,001	0,090	0,052	0,187	0,049	0,238
Ni	-0,532	-0,273	0,080	-0,180	-0,228	-0,047	-0,147	-0,062
Fe	-0,336	-0,148	0,131	-0,074	-0,127	0,044	-0,086	0,003
Hg	-0,957	-0,838	-0,067	-0,801	-0,821	-0,677	-0,618	-0,712

Tab. 22. Współczynniki korelacji metali ciężkich w zawieszynie unoszonej (B1), a gleby z łąki i pastwisk (B4) Raby

B1 B4	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
Pb	0,089	0,347	-0,359	0,439	0,493	0,346	0,366	0,583
Zn	-0,573	-0,242	-0,026	-0,126	-0,156	-0,013	-0,088	0,036
Cd	-0,870	-0,834	0,146	-0,835	-0,877	-0,672	-0,626	-0,806
Cu	-0,723	-0,443	0,063	-0,350	-0,393	-0,198	-0,255	-0,215
Mn	-0,579	-0,290	0,136	-0,183	-0,247	-0,018	-0,162	-0,055
Ni	-0,709	-0,442	0,116	-0,351	-0,406	-0,184	-0,268	-0,227
Fe	-0,561	-0,237	0,033	-0,120	-0,164	0,011	-0,098	0,031
Hg	-0,628	-0,455	0,175	-0,420	-0,453	-0,274	-0,247	-0,345

Tab. 23. Współczynniki korelacji metali ciężkich w zawieszynie unoszonej (B1), a gleby z zabudowy mieszkalnej (B5) Raby

B1 \ B5	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
Pb	0,596	0,678	-0,279	0,721	0,771	0,570	0,539	0,766
Zn	-0,598	-0,278	-0,176	-0,177	-0,168	-0,118	-0,085	-0,003
Cd	-0,690	-0,565	0,137	-0,532	-0,573	-0,385	-0,387	-0,471
Cu	-0,403	-0,119	-0,265	-0,030	0,003	-0,031	0,034	0,132
Mn	-0,573	-0,434	0,187	-0,389	-0,445	-0,234	-0,305	-0,331
Ni	-0,331	-0,048	0,176	0,070	-0,007	0,221	-0,005	0,182
Fe	0,246	0,482	-0,308	0,575	0,616	0,479	0,444	0,700
Hg	0,451	0,443	-0,561	0,554	0,549	0,389	0,080	0,597

Tab. 24. Współczynniki korelacji metali ciężkich w zawieszynie unoszonej (B1), a gleby z lasu (B6) Raby

B1 \ B6	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Fe	Hg
Pb	0,420	0,113	-0,036	-0,003	0,042	-0,117	0,017	-0,142
Zn	0,853	0,647	-0,068	0,591	0,623	0,436	0,412	0,483
Cd	-0,658	-0,821	-0,105	-0,903	-0,870	-0,881	-0,640	-0,938
Cu	0,298	0,536	-0,029	0,649	0,619	0,648	0,426	0,742
Mn	0,878	0,689	-0,072	0,641	0,672	0,485	0,445	0,540
Ni	-0,242	0,016	-0,022	0,115	0,089	0,180	0,072	0,234
Fe	-0,419	-0,174	-0,013	-0,088	-0,112	-0,003	-0,063	0,031
Hg	-0,164	-0,481	-0,397	-0,556	-0,511	-0,674	-0,560	-0,641

Tab. 25. Klasyfikacja LAWA dla wybranych metali ciężkich potoku Wolnica w:
zawiesinie unoszonej (A1), osadzie dennym (A2)

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
A1-08/16					
A1-03/17					
A1-05/17					
A1-06/17					
Badania główne					
A1-09/17					
A1-10/17					
A1-11/17					
A1-04/18					
A1-05/18					
A1-06/18					
A1-07/18					
A1-08/18					
A1-09/18					
A1-10/18					
A1-11/18					

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
A2-08/16					
A2-03/17					
A2-05/17					
A2-06/17					
Badania główne					
A2-09/17					
A2-10/17					
A2-11/17					
A2-04/18					
A2-05/18					
A2-06/18					
A2-07/18					
A2-08/18					
A2-09/18					
A2-10/18					
A2-11/18					

Tab. 26. Klasyfikacja LAWA dla wybranych metali ciężkich w glebie zlewni potoku Wolnica z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6)

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
A3-03/17					
A3-05/17					
A3-06/17					
Badania główne					
A3-09/17					
A3-10/17					
A3-11/17					
A3-04/18					
A3-05/18					
A3-06/18					
A3-07/18					
A3-08/18					
A3-09/18					
A3-10/18					
A3-11/18					

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
A4-03/17					
A4-05/17					
A4-06/17					
Badania główne					
A4-09/17					
A4-10/17					
A4-11/17					
A4-04/18					
A4-05/18					
A4-06/18					
A4-07/18					
A4-08/18					
A4-09/18					
A4-10/18					
A4-11/18					

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
A5-03/17					
A5-05/17					
A5-06/17					
Badania główne					
A5-09/17					
A5-10/17					
A5-11/17					
A5-04/18					
A5-05/18					
A5-06/18					
A5-07/18					
A5-08/18					
A5-09/18					
A5-10/18					
A5-11/18					

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
A6-03/17					
A6-05/17					
A6-06/17					
Badania główne					
A6-09/17					
A6-10/17					
A6-11/17					
A6-04/18					
A6-05/18					
A6-06/18					
A6-07/18					
A6-08/18					
A6-09/18					
A6-10/18					
A6-11/18					

Tab. 27. Klasyfikacja LAWA dla wybranych metali ciężkich Raby w: zawieszynie unoszonej (C1 i B1), osadzie dennym (C2 i B2)

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
C1-08/17	dark blue	dark blue	dark blue	light blue	light blue
C1-03/17	dark blue	light blue	light blue	light blue	light blue
C1-05/17	dark blue	light blue	dark blue	light blue	light blue
Badania główne					
B1-05/18	light blue	green	dark blue	green	light blue
B1-06/18	light blue	green	light blue	green	light blue
B1-07/18	dark blue	dark blue	light blue	dark blue	dark blue
B1-08/18	dark blue	dark blue	light blue	dark blue	dark blue
B1-09/18	dark blue	dark blue	light blue	dark blue	dark blue
B1-10/18	dark blue	dark blue	light blue	dark blue	dark blue
B1-11/18	dark blue	dark blue	light blue	dark blue	dark blue

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
C2-08/17	dark blue	dark blue	dark blue	light blue	green
C2-03/17	dark blue	light blue	light blue	light blue	light blue
C2-05/17	light blue	light blue	dark blue	light blue	light blue
Badania główne					
B2-05/18	dark blue	light blue	green	light blue	green
B2-06/18	dark blue	light blue	light blue	light blue	light blue
B2-07/18	dark blue	dark blue	dark blue	light blue	light blue
B2-08/18	dark blue	light blue	light blue	light blue	light blue
B2-09/18	dark blue	light blue	light blue	green	light blue
B2-10/18	dark blue	light blue	green	green	light blue
B2-11/18	dark blue	light blue	light blue	green	light blue

Tab. 28. Klasyfikacja LAWA dla wybranych metali ciężkich zlewni Raby w glebie z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (C6 i B6)

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
C3-03/17	■	■	■	■	■
C3-05/17	■	■	■	■	■
Badania główne					
B3-05/18	■	■	■	■	■
B3-06/18	■	■	■	■	■
B3-07/18	■	■	■	■	■
B3-08/18	■	■	■	■	■
B3-09/18	■	■	■	■	■
B3-10/18	■	■	■	■	■
B3-11/18	■	■	■	■	■
Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
C5-03/17	■	■	■	■	■
C5-05/17	■	■	■	■	■
Badania główne					
B5-05/18	■	■	■	■	■
B5-06/18	■	■	■	■	■
B5-07/18	■	■	■	■	■
B5-08/18	■	■	■	■	■
B5-09/18	■	■	■	■	■
B5-10/18	■	■	■	■	■
B5-11/18	■	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
Badania wstępne					
C4-03/17	■	■	■	■	■
C4-05/17	■	■	■	■	■
Badania główne					
B4-05/18	■	■	■	■	■
B4-06/18	■	■	■	■	■
B4-07/18	■	■	■	■	■
B4-08/18	■	■	■	■	■
B4-09/18	■	■	■	■	■
B4-10/18	■	■	■	■	■
B4-11/18	■	■	■	■	■
Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni
B6-05/18	■	■	■	■	■
B6-06/18	■	■	■	■	■
B6-07/18	■	■	■	■	■
B6-08/18	■	■	■	■	■
B6-09/18	■	■	■	■	■
B6-10/18	■	■	■	■	■
B6-11/18	■	■	■	■	■

Tab. 29. Kryterium ekotoksykologiczne (SQG): osadów dennych (A2) potoku Wolnica dla wybranych metali ciężkich

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Hg
Badania wstępne						
A2-08/16						n.m.
A2-03/17						n.m.
A2-05/17						n.m.
A2-06/17						n.m.
Badania główne						
A2-09/17						
A2-10/17						
A2-11/17						
A2-04/18						
A2-05/18						
A2-06/18						
A2-07/18						
A2-08/18						
A2-09/18						
A2-10/18						
A2-11/18						

n.m. – nie mierzono

Tab. 30. Kryterium ekotoksykologiczne (SQG): osadów dennych (C2 i B2) Raby dla wybranych metali ciężkich

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Hg
Badania wstępne						
C2-08/17						n.m.
C2-03/17						n.m.
C2-05/17						n.m.
Badania główne						
B2-05/18						
B2-06/18						
B2-07/18						
B2-08/18						
B2-09/18						
B2-10/18						
B2-11/18						

n.m. – nie mierzono

Tab. 31. Ocena stanu zanieczyszczenia w potoku Wolnica: zawiesiny unoszonej (A1), osadu dennego (A2) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o wskaźnik Igeo Müllera

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
A1-08/16							n.m.
A1-03/17							n.m.
A1-05/17							n.m.
A1-06/17							n.m.
Badania główne							
A1-09/17							
A1-10/17							
A1-11/17							
A1-04/18							
A1-05/18							
A1-06/18							
A1-07/18							
A1-08/18							
A1-09/18							
A1-10/18							
A1-11/18							

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
A2-08/16							n.m.
A2-03/17							n.m.
A2-05/17							n.m.
A2-06/17							n.m.
Badania główne							
A2-09/17							
A2-10/17							
A2-11/17							
A2-04/18							
A2-05/18							
A2-06/18							
A2-07/18							
A2-08/18							
A2-09/18							
A2-10/18							
A2-11/18							

n.m. – nie mierzono

Tab. 32. Ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni potoku Wolnica gleby z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) w oparciu o wskaźnik Igeo Müllera

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
A3-03/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
A3-05/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
A3-06/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne							
A3-09/17	■	■	■	■	■	■	■
A3-10/17	■	■	■	■	■	■	■
A3-11/17	■	■	■	■	■	■	■
A3-04/18	■	■	■	■	■	■	■
A3-05/18	■	■	■	■	■	■	■
A3-06/18	■	■	■	■	■	■	■
A3-07/18	■	■	■	■	■	■	■
A3-08/18	■	■	■	■	■	■	■
A3-09/18	■	■	■	■	■	■	■
A3-10/18	■	■	■	■	■	■	■
A3-11/18	■	■	■	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
A4-03/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
A4-05/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
A4-06/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne							
A4-09/17	■	■	■	■	■	■	■
A4-10/17	■	■	■	■	■	■	■
A4-11/17	■	■	■	■	■	■	■
A4-04/18	■	■	■	■	■	■	■
A4-05/18	■	■	■	■	■	■	■
A4-06/18	■	■	■	■	■	■	■
A4-07/18	■	■	■	■	■	■	■
A4-08/18	■	■	■	■	■	■	■
A4-09/18	■	■	■	■	■	■	■
A4-10/18	■	■	■	■	■	■	■
A4-11/18	■	■	■	■	■	■	■

n.m. – nie mierzono

Tab. 33. Ocena stanu zanieczyszczenia zlewni Raby: zawiesiny unoszonej (C1 i B1), osadu dennego (C2 i B2) w oparciu o wskaźnik Igeo Müllera

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
A5-03/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
A5-05/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
A5-06/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne							
A5-09/17	■	■	■	■	■	■	■
A5-10/17	■	■	■	■	■	■	■
A5-11/17	■	■	■	■	■	■	■
A5-04/18	■	■	■	■	■	■	■
A5-05/18	■	■	■	■	■	■	■
A5-06/18	■	■	■	■	■	■	■
A5-07/18	■	■	■	■	■	■	■
A5-08/18	■	■	■	■	■	■	■
A5-09/18	■	■	■	■	■	■	■
A5-10/18	■	■	■	■	■	■	■
A5-11/18	■	■	■	■	■	■	■

n.m. – nie mierzono

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
A6-03/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
A6-05/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
A6-06/17	■	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne							
A6-09/17	■	■	■	■	■	■	■
A6-10/17	■	■	■	■	■	■	■
A6-11/17	■	■	■	■	■	■	■
A6-04/18	■	■	■	■	■	■	■
A6-05/18	■	■	■	■	■	■	■
A6-06/18	■	■	■	■	■	■	■
A6-07/18	■	■	■	■	■	■	■
A6-08/18	■	■	■	■	■	■	■
A6-09/18	■	■	■	■	■	■	■
A6-10/18	■	■	■	■	■	■	■
A6-11/18	■	■	■	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
C1-08/17							n.m.
C1-03/17							n.m.
C1-05/17							n.m.
Badania główne							
B1-05/18							
B1-06/18							
B1-07/18							
B1-08/18							
B1-09/18							
B1-10/18							
B1-11/18							

n.m. – nie mierzono

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
C2-08/17							n.m.
C2-03/17							n.m.
C2-05/17							n.m.
Badania główne							
B2-05/18							
B2-06/18							
B2-07/18							
B2-08/18							
B2-09/18							
B2-10/18							
B2-11/18							

Tab. 34. Ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni Raby gleby z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (B6) w oparciu o wskaźnik Igeo Müllera

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
C3-03/17							n.m.
C3-05/17							n.m.
Badania główne							
B3-05/18							
B3-06/18							
B3-07/18							
B3-08/18							
B3-09/18							
B3-10/18							
B3-11/18							

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
C4-03/17							n.m.
C4-05/17							n.m.
Badania główne							
B4-05/18							
B4-06/18							
B4-07/18							
B4-08/18							
B4-09/18							
B4-10/18							
B4-11/18							

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania wstępne							
C5-03/17							n.m.
C5-05/17							n.m.
Badania główne							
B5-05/18							
B5-06/18							
B5-07/18							
B5-08/18							
B5-09/18							
B5-10/18							
B5-11/18							

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Hg
Badania główne							
B6-05/18							
B6-06/18							
B6-07/18							
B6-08/18							
B6-09/18							
B6-10/18							
B6-11/18							

n.m. – nie mierzono

Tab. 35. Ocena stanu zanieczyszczenia w potoku Wolnica: zawiesiny unoszonej (A1), osadu dennego (A2) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia CF

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
A1-08/16	■	■	■	■
A1-03/17	■	■	■	■
A1-05/17	■	■	■	■
A1-06/17	■	■	■	■
Badania główne				
A1-09/17	■	■	■	■
A1-10/17	■	■	■	■
A1-11/17	■	■	■	■
A1-04/18	■	■	■	■
A1-05/18	■	■	■	■
A1-06/18	■	■	■	■
A1-07/18	■	■	■	■
A1-08/18	■	■	■	■
A1-09/18	■	■	■	■
A1-10/18	■	■	■	■
A1-11/18	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
A2-08/16	■	■	■	■
A2-03/17	■	■	■	■
A2-05/17	■	■	■	■
A2-06/17	■	■	■	■
Badania główne				
A2-09/17	■	■	■	■
A2-10/17	■	■	■	■
A2-11/17	■	■	■	■
A2-04/18	■	■	■	■
A2-05/18	■	■	■	■
A2-06/18	■	■	■	■
A2-07/18	■	■	■	■
A2-08/18	■	■	■	■
A2-09/18	■	■	■	■
A2-10/18	■	■	■	■
A2-11/18	■	■	■	■

Tab. 36. Ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni potoku Wolnica gleb z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia CF

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
A3-03/17	■	■	■	■
A3-05/17	■	■	■	■
A3-06/17	■	■	■	■
Badania główne				
A3-09/17	■	■	■	■
A3-10/17	■	■	■	■
A3-11/17	■	■	■	■
A3-04/18	■	■	■	■
A3-05/18	■	■	■	■
A3-06/18	■	■	■	■
A3-07/18	■	■	■	■
A3-08/18	■	■	■	■
A3-09/18	■	■	■	■
A3-10/18	■	■	■	■
A3-11/18	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
A4-03/17	■	■	■	■
A4-05/17	■	■	■	■
A4-06/17	■	■	■	■
Badania główne				
A4-09/17	■	■	■	■
A4-10/17	■	■	■	■
A4-11/17	■	■	■	■
A4-04/18	■	■	■	■
A4-05/18	■	■	■	■
A4-06/18	■	■	■	■
A4-07/18	■	■	■	■
A4-08/18	■	■	■	■
A4-09/18	■	■	■	■
A4-10/18	■	■	■	■
A4-11/18	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
A5-03/17				
A5-05/17				
A5-06/17				
Badania główne				
A5-09/17				
A5-10/17				
A5-11/17				
A5-04/18				
A5-05/18				
A5-06/18				
A5-07/18				
A5-08/18				
A5-09/18				
A5-10/18				
A5-11/18				

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
A6-03/17				
A6-05/17				
A6-06/17				
Badania główne				
A6-09/17				
A6-10/17				
A6-11/17				
A6-04/18				
A6-05/18				
A6-06/18				
A6-07/18				
A6-08/18				
A6-09/18				
A6-10/18				
A6-11/18				

Tab. 37. Ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni Raby: zawiesiny unoszonej (C1 i B1), osadu dennego (C2 i B2) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia CF

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
C1-08/17	■	■	■	■
C1-03/17	■	■	■	■
C1-05/17	■	■	■	■
Badania główne				
B1-05/18	■	■	■	■
B1-06/18	■	■	■	■
B1-07/18	■	■	■	■
B1-08/18	■	■	■	■
B1-09/18	■	■	■	■
B1-10/18	■	■	■	■
B1-11/18	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
C2-08/17	■	■	■	■
C2-03/17	■	■	■	■
C2-05/17	■	■	■	■
Badania główne				
B2-05/18	■	■	■	■
B2-06/18	■	■	■	■
B2-07/18	■	■	■	■
B2-08/18	■	■	■	■
B2-09/18	■	■	■	■
B2-10/18	■	■	■	■
B2-11/18	■	■	■	■

Tab. 38. Ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni Raby gleb z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (B6) w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia CF

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
C3-03/17	■	■	■	■
C3-05/17	■	■	■	■
Badania główne				
B3-05/18	■	■	■	■
B3-06/18	■	■	■	■
B3-07/18	■	■	■	■
B3-08/18	■	■	■	■
B3-09/18	■	■	■	■
B3-10/18	■	■	■	■
B3-11/18	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
C4-03/17	■	■	■	■
C4-05/17	■	■	■	■
Badania główne				
B4-05/18	■	■	■	■
B4-06/18	■	■	■	■
B4-07/18	■	■	■	■
B4-08/18	■	■	■	■
B4-09/18	■	■	■	■
B4-10/18	■	■	■	■
B4-11/18	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania wstępne				
C5-03/17	■	■	■	■
C5-05/17	■	■	■	■
Badania główne				
B5-05/18	■	■	■	■
B5-06/18	■	■	■	■
B5-07/18	■	■	■	■
B5-08/18	■	■	■	■
B5-09/18	■	■	■	■
B5-10/18	■	■	■	■
B5-11/18	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu
Badania główne				
B6-05/18	■	■	■	■
B6-06/18	■	■	■	■
B6-07/18	■	■	■	■
B6-08/18	■	■	■	■
B6-09/18	■	■	■	■
B6-10/18	■	■	■	■
B6-11/18	■	■	■	■

Tab. 39. Ocena stopnia zanieczyszczenia w zlewni potoku Wolnica: zawiesiny unoszonej (A1), osadu dennego (A2) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o wskaźnik ładunku zanieczyszczeń PLI

Oznaczenie próbki	PLI	Oznaczenie próbki	PLI
Badania wstępne		Badania wstępne	
A1-08/16		A2-08/16	
A1-03/17		A2-03/17	
A1-05/17		A2-05/17	
A1-06/17		A2-06/17	
Badania główne		Badania główne	
A1-09/17		A2-09/17	
A1-10/17		A2-10/17	
A1-11/17		A2-11/17	
A1-04/18		A2-04/18	
A1-05/18		A2-05/18	
A1-06/18		A2-06/18	
A1-07/18		A2-07/18	
A1-08/18		A2-08/18	
A1-09/18		A2-09/18	
A1-10/18		A2-10/18	
A1-11/18		A2-11/18	

Tab. 40. Ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni potoku Wolnica gleb z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o wskaźnik ładunku zanieczyszczeń PLI

Oznaczenie próbki	PLI	Oznaczenie próbki	PLI	Oznaczenie próbki	PLI	Oznaczenie próbki	PLI
Badania wstępne		Badania wstępne		Badania wstępne		Badania wstępne	
A3-03/17	■	A4-03/17	■	A5-03/17	■	A6-03/17	■
A3-05/17	■	A4-05/17	■	A5-05/17	■	A6-05/17	■
A3-06/17	■	A4-06/17	■	A5-06/17	■	A6-06/17	■
Badania główne		Badania główne		Badania główne		Badania główne	
A3-09/17	■	A4-09/17	■	A5-09/17	■	A6-09/17	■
A3-10/17	■	A4-10/17	■	A5-10/17	■	A6-10/17	■
A3-11/17	■	A4-11/17	■	A5-11/17	■	A6-11/17	■
A3-04/18	■	A4-04/18	■	A5-04/18	■	A6-04/18	■
A3-05/18	■	A4-05/18	■	A5-05/18	■	A6-05/18	■
A3-06/18	■	A4-06/18	■	A5-06/18	■	A6-06/18	■
A3-07/18	■	A4-07/18	■	A5-07/18	■	A6-07/18	■
A3-08/18	■	A4-08/18	■	A5-08/18	■	A6-08/18	■
A3-09/18	■	A4-09/18	■	A5-09/17	■	A6-09/18	■
A3-10/18	■	A4-10/18	■	A5-10/17	■	A6-10/18	■
A3-11/18	■	A4-11/18	■	A5-11/17	■	A6-11/18	■

Tab. 41. Ocena stopnia zanieczyszczenia w zlewni Raby: zawiesiny unoszonej (C1 i B1), osadu dennego (C2 i B2) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o wskaźnik ładunku zanieczyszczeń PLI

Oznaczenie próbki	PLI	Oznaczenie próbki	PLI
Badania wstępne		Badania wstępne	
C1-08/17	■	C2-08/17	■
C1-03/17	■	C2-03/17	■
C1-05/17	■	C2-05/17	■
Badania główne		Badania główne	
B1-05/18	■	B2-05/18	■
B1-06/18	■	B2-06/18	■
B1-07/18	■	B2-07/18	■
B1-08/18	■	B2-08/18	■
B1-09/18	■	B2-09/18	■
B1-10/18	■	B2-10/18	■
B1-11/18	■	B2-11/18	■

Tab. 42. Ocena stanu zanieczyszczenia w zlewni Raby gleb z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (B6) w oparciu o wskaźnik ładunku zanieczyszczeń PLI

Oznaczenie próbki	PLI	Oznaczenie próbki	PLI	Oznaczenie próbki	PLI	Oznaczenie próbki	PLI
Badania wstępne		Badania wstępne		Badania wstępne		Badania wstępne	
C3-03/17	■	C4-03/17	■	C5-03/17	■	B6-05/18	■
C3-05/17	■	C4-05/17	■	C5-05/17	■	B6-06/18	■
Badania główne		Badania główne		Badania główne		Badania główne	
B3-05/18	■	B4-05/18	■	B6-08/18	■	B6-07/18	■
B3-06/18	■	B4-06/18	■	B6-09/18	■	B6-07/18	■
B3-07/18	■	B4-07/18	■	B6-10/18	■	B6-08/18	■
B3-08/18	■	B4-08/18	■	B6-11/18	■	B6-09/18	■
B3-09/18	■	B4-09/18	■	B5-09/18	■	B6-10/18	■
B3-10/18	■	B4-10/18	■	B5-10/18	■		
B3-11/18	■	B4-11/18	■	B5-11/18	■		

Tab. 43. Wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych w zlewni potoku Wolnica: zawiesiny unoszonej (A1), osadu dennego (A2) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia EF

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
A1-08/16	■	■	■	■	■	n.m.
A1-03/17	■	■	■	■	■	n.m.
A1-05/17	■	■	■	■	■	n.m.
A1-06/17	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne						
A1-09/17	■	■	■	■	■	■
A1-10/17	■	■	■	■	■	■
A1-11/17	■	■	■	■	■	■
A1-04/18	■	■	■	■	■	■
A1-05/18	■	■	■	■	■	■
A1-06/18	■	■	■	■	■	■
A1-07/18	■	■	■	■	■	■
A1-08/18	■	■	■	■	■	■
A1-09/18	■	■	■	■	■	■
A1-10/18	■	■	■	■	■	■
A1-11/18	■	■	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
A2-08/16	■	■	■	■	■	n.m.
A2-03/17	■	■	■	■	■	n.m.
A2-05/17	■	■	■	■	■	n.m.
A2-06/17	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne						
A2-09/17	■	■	■	■	■	■
A2-10/17	■	■	■	■	■	■
A2-11/17	■	■	■	■	■	■
A2-04/18	■	■	■	■	■	■
A2-05/18	■	■	■	■	■	■
A2-06/18	■	■	■	■	■	■
A2-07/18	■	■	■	■	■	■
A2-08/18	■	■	■	■	■	■
A2-09/18	■	■	■	■	■	■
A2-10/18	■	■	■	■	■	■
A2-11/18	■	■	■	■	■	■

n.m. – nie mierzono

Tab. 44. Wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych w zlewni potoku Wolnica gleby z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia EF

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
A3-03/17	■	■	■	■	■	n.m.
A3-05/17	■	■	■	■	■	n.m.
A3-06/17	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne						
A3-09/17	■	■	■	■	■	■
A3-10/17	■	■	■	■	■	■
A3-11/17	■	■	■	■	■	■
A3-04/18	■	■	■	■	■	■
A3-05/18	■	■	■	■	■	■
A3-06/18	■	■	■	■	■	■
A3-07/18	■	■	■	■	■	■
A3-08/18	■	■	■	■	■	■
A3-09/18	■	■	■	■	■	■
A3-10/18	■	■	■	■	■	■
A3-11/18	■	■	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
A4-03/17	■	■	■	■	■	n.m.
A4-05/17	■	■	■	■	■	n.m.
A4-06/17	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne						
A4-09/17	■	■	■	■	■	■
A4-10/17	■	■	■	■	■	■
A4-11/17	■	■	■	■	■	■
A4-04/18	■	■	■	■	■	■
A4-05/18	■	■	■	■	■	■
A4-06/18	■	■	■	■	■	■
A4-07/18	■	■	■	■	■	■
A4-08/18	■	■	■	■	■	■
A4-09/18	■	■	■	■	■	■
A4-10/18	■	■	■	■	■	■
A4-11/18	■	■	■	■	■	■

n.m. – nie mierzono

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
A5-03/17						n.m.
A5-05/17						n.m.
A5-06/17						n.m.
Badania główne						
A5-09/17						
A5-10/17						
A5-11/17						
A5-04/18						
A5-05/18						
A5-06/18						
A5-07/18						
A5-08/18						
A5-09/18						
A5-10/18						
A5-11/18						

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
A6-03/17						n.m.
A6-05/17						n.m.
A6-06/17						n.m.
Badania główne						
A6-09/17						
A6-10/17						
A6-11/17						
A6-04/18						
A6-05/18						
A6-06/18						
A6-07/18						
A6-08/18						
A6-09/18						
A6-10/18						
A6-11/18						

n.m. – nie mierzono

Tab. 45. Wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych w zlewni Raby: zawiesiny unoszonej (C1 i B1), osadu dennego (C2 i B2) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia EF

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
C1-08/17	■	■	■	■	■	n.m.
C1-03/17	■	■	■	■	■	n.m.
C1-05/17	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne						
B1-05/18	■	■	■	■	■	■
B1-06/18	■	■	■	■	■	■
B1-07/18	■	■	■	■	■	■
B1-08/18	■	■	■	■	■	■
B1-09/18	■	■	■	■	■	■
B1-10/18	■	■	■	■	■	■
B1-11/18	■	■	■	■	■	■

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
C2-08/17	■	■	■	■	■	n.m.
C2-03/17	■	■	■	■	■	n.m.
C2-05/17	■	■	■	■	■	n.m.
Badania główne						
B2-05/18	■	■	■	■	■	■
B2-06/18	■	■	■	■	■	■
B2-07/18	■	■	■	■	■	■
B2-08/18	■	■	■	■	■	■
B2-09/18	■	■	■	■	■	■
B2-10/18	■	■	■	■	■	■
B2-11/18	■	■	■	■	■	■

n.m. – nie mierzono

Tab. 46. Wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych w zlewni Raby gleby z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (B6) dla wybranych metali ciężkich w oparciu o współczynnik zanieczyszczenia EF

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
C3-03/17						n.m.
C3-05/17						n.m.
Badania główne						
B3-05/18						
B3-06/18						
B3-07/18						
B3-08/18						
B3-09/18						
B3-10/18						
B3-11/18						

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
C4-03/17						n.m.
C4-05/17						n.m.
Badania główne						
B4-05/18						
B4-06/18						
B4-07/18						
B4-08/18						
B4-09/18						
B4-10/18						
B4-11/18						

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania wstępne						
C5-03/17						n.m.
C5-05/17						n.m.
Badania główne						
B5-05/18						
B5-06/18						
B5-07/18						
B5-08/18						
B5-09/18						
B5-10/18						
B5-11/18						

Oznaczenie próbki	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Hg
Badania główne						
B6-05/18						
B6-06/18						
B6-07/18						
B6-08/18						
B6-09/18						
B6-10/18						
B6-11/18						

n.m. – nie mierzono

Tab. 47. Zawartość azotu i fosforu ogólnego [mg/g] w: zawieszynie unoszonej (A1), osadzie dennym (A2) potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P	Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P
A1-08/16	Badania wstępne	0,896	0,016	A2-08/16	Badania wstępne	1,536	0,511
A1-03/17		0,325	0,411	A2-03/17		1,363	0,246
A1-05/17		1,285	0,383	A2-05/17		0,987	0,239
A1-06/17		2,385	2,196	A2-06/17		1,158	0,242
A1-09/17	Badania główne	1,486	0,563	A2-09/17	Badania główne	1,365	0,522
A1-10/17		1,211	0,585	A2-10/17		0,889	0,310
A1-11/17		1,340	0,123	A2-11/17		0,990	0,377
A1-04/18		1,349	0,594	A2-04/18		3,380	0,253
A1-05/18		1,130	0,770	A2-05/18		0,538	0,013
A1-06/18		2,909	0,731	A2-06/18		0,797	0,525
A1-07/18		2,440	1,064	A2-07/18		1,867	0,624
A1-08/18		0,787	0,073	A2-08/18		0,345	1,213
A1-09/18		1,007	0,806	A2-09/18		0,835	0,577
A1-10/18		1,052	0,756	A2-10/18		0,942	0,310
A1-11/18		1,147	0,061	A2-11/18		1,037	0,444

Tab. 48. Zawartość azotu i fosforu ogólnego [mg/g] w glebie z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) zlewni potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P	Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P
A3-03/17	Badania wstępne	3,7584	0,4246	A4-03/17	Badania wstępne	2,650	0,399
A3-05/17		3,1848	0,3122	A4-05/17		3,938	0,669
A3-06/17		3,1970	0,5832	A4-06/17		3,994	0,955
A3-09/17	Badania główne	4,5263	0,4278	A4-09/17	Badania główne	3,819	0,663
A3-10/17		4,3060	0,4294	A4-10/17		4,088	0,733
A3-11/17		4,0858	0,4310	A4-11/17		4,358	0,804
A3-04/18		4,6897	0,3226	A4-04/18		2,851	0,618
A3-05/18		3,1958	0,2316	A4-05/18		3,528	0,762
A3-06/18		1,5718	0,4124	A4-06/18		1,837	0,717
A3-07/18		0,2124	0,3257	A4-07/18		1,313	1,028
A3-08/18		2,1950	0,5113	A4-08/18		1,498	0,328
A3-09/18		1,3814	0,3951	A4-09/18		0,617	0,376
A3-10/18		0,7020	0,2366	A4-10/18		1,074	0,629
A3-11/18		2,1612	0,3159	A4-11/18		0,677	0,503

Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P	Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P
A5-03/17	Badania wstępne	3,167	0,313	A6-03/17	Badania wstępne	2,250	0,609
A5-05/17		2,982	0,392	A6-05/17		4,167	0,614
A5-06/17		3,259	0,411	A6-06/17		4,462	0,701
A5-09/17	Badania główne	3,806	0,776	A6-09/17	Badania główne	3,233	0,693
A5-10/17		3,418	0,772	A6-10/17		4,010	0,763
A5-11/17		3,029	0,768	A6-11/17		4,455	0,837
A5-04/18		3,189	0,336	A6-04/18		3,564	0,690
A5-05/18		2,787	0,373	A6-05/18		3,972	0,731
A5-06/18		2,188	0,395	A6-06/18		1,438	0,620
A5-07/18		1,107	0,597	A6-07/18		0,540	0,515
A5-08/18		1,883	0,407	A6-08/18		1,048	0,587
A5-09/18		1,180	0,331	A6-09/18		2,619	0,626
A5-10/18		1,357	0,366	A6-10/18		2,079	0,626
A5-11/18		1,531	0,348	A6-11/18		0,955	0,626

Tab. 49. Zawartość azotu i fosforu ogólnego [mg/g] w: zawieszynie unoszonej (C1 i B1), osadzie dennym (C2 i B2) Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P	Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P
C1-08/16	Badania wstępne	0,963	0,088	C2-08/16	Badania wstępne	0,090	0,082
C1-03/17		1,856	0,133	C2-03/17		0,120	0,093
C1-05/17		3,454	0,541	C2-05/17		1,450	0,541
B1-05/18	Badania główne	8,015	0,689	B2-05/18	Badania główne	4,699	0,795
B1-06/18		3,261	0,963	B2-06/18		3,543	0,974
B1-07/18		1,854	0,826	B2-07/18		1,584	0,615
B1-08/18		0,642	0,166	B2-08/18		2,164	0,977
B1-09/18		0,579	0,188	B2-09/18		1,879	0,886
B1-10/18		1,99	0,663	B2-10/18		2,101	0,660
B1-11/18		1,101	0,773	B2-11/18		1,990	0,773

Tab. 50. Zawartość azotu i fosforu ogólnego [mg/g] w glebie z: użytku rolnego (C3 i B3), łąki i pastwiska (C4 i B4), zabudowy mieszkalnej (C5 i B5), lasu (C6 i B6) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P
C3-03/17	Badania wstępne	2,974	0,230
C3-05/17		3,130	0,804
B3-05/18	Badania główne	2,157	0,995
B3-06/18		2,982	1,288
B3-07/18		3,828	1,360
B3-08/18		2,223	1,288
B3-09/18		5,433	1,431
B3-10/18		5,234	1,486
B3-11/18		5,333	1,458

Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P
C4-03/17	Badania wstępne	1,879	0,572
C4-05/17		2,087	0,695
B4-05/18	Badania główne	1,688	0,764
B4-06/18		2,837	0,952
B4-07/18		0,538	0,575
B4-08/18		2,402	0,627
B4-09/18		3,246	0,622
B4-10/18		3,715	0,996
B4-11/18		3,481	0,809

Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P
C5-03/17	Badania wstępne	2,547	0,698
C5-05/17		3,327	0,799
B5-05/18	Badania główne	4,344	0,893
B5-06/18		3,173	0,848
B5-07/18		5,515	0,939
B5-08/18		5,751	0,629
B5-09/18		3,586	1,019
B5-10/18		2,694	0,692
B5-11/18		3,140	0,856

Oznaczenie próbki	Okres badań	N	P
B6-05/18	Badania główne	1,231	1,145
B6-06/18		2,891	1,007
B6-07/18		1,644	0,750
B6-08/18		4,138	1,265
B6-09/18		1,337	0,817
B6-10/18		1,164	0,374
B6-11/18		1,250	0,596

Tab. 51. Stężenia WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w: zawieszynie unoszonej (A1), osadzie dennym (A2) potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	NAPH	ACYN	ACEN	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IndP	DahA	BghiP
A1-09/17	Badania główne	10,15	<LOD	<LOD	22,70	55,18	66,34	43,48	55,86	16,80	98,65	124,30	211,70	172,6	90,30	174,4	498,4
A1-11/17		18,71	<LOD	27,53	12,65	6,85	23,24	43,86	3,23	26,74	40,12	22,25	81,60	25,25	64,01	12,95	38,71
A1-04/18		18,80	<LOD	<LOD	<LOD	22,58	23,92	154,51	48,10	50,43	10,24	14,23	12,36	166,50	49,86	69,81	72,83
A1-06/18		32,57	47,26	38,73	12,58	153,90	488,40	242,14	133,05	145,94	106,30	32,54	251,44	783,16	26,90	32,90	63,27
A2-09/17		13,24	<LOD	<LOD	55,01	41,51	198,20	49,49	82,58	40,66	30,58	72,05	345,60	462,36	42,09	83,16	134,70
A2-11/17		22,33	<LOD	3,03	19,17	<LOD	71,42	89,93	56,15	19,74	92,36	99,45	210,68	198,80	94,69	18,14	126,20
A2-04/18		11,57	<LOD	<LOD	22,78	92,89	188,40	542,40	133,05	245,94	106,21	32,54	251,44	783,16	26,90	32,90	263,17
A2-06/18		29,80	50,53	66,45	13,96	94,34	193,20	243,25	58,70	55,47	91,92	95,44	191,60	206,61	60,76	98,87	91,25

<LOD – poniżej granicy detekcji $1\mu\text{g}/\text{kg}$

Tab. 52. Stężenia WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w glebie z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) w zlewni potoku Wolnica

Oznaczenie próbki	Okres badań	NAPH	ACYN	ACEN	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IndP	DahA	BghiP
A3-09/17	Badania główne	23,55	<LOD	<LOD	12,30	36,70	182,30	137,30	26,90	19,57	36,59	83,34	98,37	90,12	81,26	57,03	147,90
A3-11/17		12,85	<LOD	<LOD	27,90	<LOD	148,60	87,20	25,61	30,18	13,79	45,48	131,85	49,18	44,34	253,60	79,52
A3-04/18		8,42	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	24,11	29,24	14,82	15,02	52,71	34,28	48,59	76,36	8,13	8,35	97,87
A3-06/18		3,66	<LOD	<LOD	<LOD	10,85	<LOD	62,01	35,70	27,68	10,15	66,03	18,59	95,32	73,95	11,82	43,84
A4-09/17		14,52	<LOD	<LOD	5,23	<LOD	31,86	<LOD	13,46	66,46	36,35	33,08	6,60	68,62	<LOD	31,71	89,98
A4-11/17		2,36	<LOD	<LOD	<LOD	2,03	21,95	<LOD	18,84	29,86	69,34	52,60	14,95	154,87	18,69	10,75	83,34
A4-04/18		10,42	<LOD	<LOD	<LOD	19,99	80,11	22,62	15,02	25,02	72,60	59,49	98,58	97,06	83,45	96,34	78,80
A4-06/18		36,90	<LOD	<LOD	28,37	<LOD	<LOD	40,12	20,39	48,25	82,63	84,39	54,31	142,10	68,54	42,47	74,42
A5-09/17		<LOD	<LOD	<LOD	10,30	48,83	82,13	43,62	15,91	144,90	48,28	89,91	87,32	69,45	131,47	139,27	157,10
A5-11/17		2,22	<LOD	<LOD	<LOD	63,60	36,53	32,69	67,93	42,87	27,60	506,40	110,40	236,32	174,20	32,42	86,29
A5-04/18		1,33	<LOD	<LOD	14,40	32,19	224,52	28,76	46,89	94,31	31,50	59,73	123,30	145,61	86,30	91,10	99,79
A5-06/18		27,85	<LOD	<LOD	43,83	<LOD	96,22	<LOD	10,56	49,37	48,27	38,78	45,41	102,60	1,83	29,75	81,42
A6-09/17		<LOD	<LOD	<LOD	22,22	<LOD	5,16	24,51	3,84	140,95	22,98	41,77	8,66	67,22	<LOD	21,34	63,56
A6-11/17		2,50	<LOD	<LOD	<LOD	23,86	13,64	63,76	13,38	21,46	10,84	159,78	4,55	229,60	49,56	35,56	71,15
A6-04/18		15,20	<LOD	<LOD	13,00	48,71	128,50	115,90	193,10	20,44	123,10	110,30	34,68	92,61	146,40	85,81	81,84
A6-06/18		26,98	<LOD	<LOD	60,28	42,39	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	47,75	48,83	45,98	<LOD	<LOD	31,85	79,24

<LOD – poniżej granicy detekcji 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Tab. 53. Stężenia WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w pyłe: przy potoku Wolnica (A7), przy zabudowie mieszkalnej zlewni potoku Wolnica (A8), w Myślenicach (A9), w Dobczycach (A10), w Krakowie (D)

Oznaczenie próbki	Okres badań	NAPH	ACYN	ACEN	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IndP	DahA	BghiP
A7-09/17	Badania główne	31,39	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	57,85	<LOD	42,59	70,21	86,04	50,16	86,03	106,40	56,66	116,41	101,36
A7-11/17		32,01	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	70,89	<LOD	47,49	87,02	82,10	84,74	120,36	120,61	78,75	106,54	153,87
A7-04/18		54,19	72,61	<LOD	21,18	38,74	58,62	185,58	131,61	380,12	18,56	179,48	171,15	936,92	162,92	68,62	957,25
A7-06/18		<LOD	<LOD	<LOD	93,73	8,61	9,39	244,44	30,05	188,98	9,36	34,94	89,20	147,55	16,07	92,48	278,73
A8-09/17		41,69	<LOD	56,95	39,15	<LOD	157,85	133,24	142,59	290,21	246,04	210,14	216,05	506,40	126,66	264,25	381,62
A8-11/17		56,94	<LOD	<LOD	79,97	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	166,79	217,02	220,77	251,54	371,90	254,77	151,86	219,31
A8-04/18		19,04	<LOD	<LOD	64,71	<LOD	232,48	196,68	276,40	87,52	214,30	281,30	291,60	496,20	38,75	159,10	221,70
A8-06/18		26,32	<LOD	<LOD	56,78	34,96	32,97	249,30	156,30	154,70	194,60	289,50	165,90	248,70	131,26	128,00	127,40
A9-09/17		39,51	<LOD	<LOD	12,00	195,07	60,43	246,20	254,90	273,60	70,64	242,80	292,20	886,50	94,70	59,60	172,73
A9-11/17		18,19	<LOD	13,83	<LOD	60,45	100,03	200,60	213,60	130,40	119,61	86,76	82,68	1396,00	89,17	51,45	303,50
A9-04/18		27,28	<LOD	<LOD	<LOD	79,14	89,12	1254,10	1494,80	305,90	83,55	56,26	1222,70	162,37	63,40	277,74	145,20
A9-06/18		10,45	14,02	<LOD	<LOD	20,89	32,91	356,05	175,82	29,82	24,00	42,33	35,54	169,35	24,55	106,25	276,97
A10-09/17		29,67	<LOD	<LOD	271,57	75,99	24,68	151,97	22,11	442,80	109,70	36,53	741,20	525,21	54,00	49,94	105,70
A10-11/17		23,61	<LOD	<LOD	21,41	23,33	21,43	57,73	59,71	84,17	20,78	85,50	144,16	179,71	68,71	31,71	79,06
A10-04/18		<LOD	<LOD	18,26	21,76	54,85	13,83	39,50	3,11	160,65	12,30	88,65	146,23	167,25	8,58	6,48	53,34
A10-06/18		28,16	<LOD	<LOD	<LOD	93,32	68,96	252,09	34,00	19,19	27,50	36,76	61,56	61,80	65,76	48,73	75,85
D-09/17		17,31	<LOD	15,43	81,48	30,19	130,70	13,56	88,49	11,20	39,54	147,70	161,30	444,80	55,33	41,77	134,45
D-11/17		70,69	<LOD	<LOD	9,72	75,55	16,65	156,40	75,38	48,11	23,35	20,75	52,27	171,36	20,90	17,55	849,72
D-04/18		17,31	<LOD	15,43	81,35	30,19	30,73	13,56	88,49	10,00	39,54	479,30	612,90	444,80	55,33	41,77	134,45
D-06/18		10,76	60,00	16,35	192,40	81,71	98,52	161,70	42,26	59,18	43,25	39,79	73,96	59,10	138,20	21,92	248,50

<LOD – poniżej granicy detekcji 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Tab. 54. Stężenia WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w: zawieszynie unoszonej (B1), osadzie dennym (B2) Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	NAPH	ACYN	ACEN	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IndP	DahA	BghiP
		[$\mu\text{g}/\text{kg}$]															
B1-05/18	Badania główne	<LOD	14,52	10,56	<LOD	171,00	34,41	218,96	10,59	9,44	10,82	41,20	66,39	223,84	87,27	136,31	502,35
B1-06/18		<LOD	<LOD	39,85	107,80	74,06	27,62	184,80	80,85	573,90	14,12	16,30	41,54	117,60	9,44	126,10	89,79
B1-08/18		133,00	14,00	15,99	107,60	59,31	21,88	73,86	15,84	20,37	13,03	146,40	139,60	260,20	17,54	26,66	54,00
B1-09/18		51,36	12,17	33,51	155,60	150,80	57,28	30,03	24,77	36,96	18,89	12,33	84,52	81,00	20,91	13,68	69,03
B2-05/18		<LOD	<LOD	51,84	13,36	107,00	253,20	68,10	63,50	40,14	14,22	12,40	34,24	63,76	18,08	45,93	55,82
B2-06/18		<LOD	<LOD	59,99	66,21	96,87	154,78	95,03	73,14	53,28	17,96	35,92	143,61	53,44	41,59	48,09	72,08
B2-08/18		58,28	13,46	29,20	72,87	51,61	90,65	14,79	31,13	19,81	19,80	78,59	114,18	24,66	83,34	88,21	147,10
B2-09/18		18,95	49,43	98,93	112,40	132,00	120,50	202,20	124,80	99,90	19,85	16,78	282,40	71,89	23,35	10,13	13,32

<LOD – poniżej granicy detekcji 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Tab. 55. Stężenia WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w glebie z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	NAPH	ACYN	ACEN	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IndP	DahA	BghiP
B3-05/18	Badania główne	<LOD	<LOD	<LOD	12,19	28,77	64,42	30,64	12,11	4,82	19,80	15,67	77,86	19,39	<LOD	51,50	63,69
B3-06/18		<LOD	<LOD	193,20	109,00	15,52	102,10	12,54	30,42	14,22	23,17	11,90	125,40	11,38	12,66	118,90	164,00
B3-08/18		<LOD	<LOD	24,11	15,62	47,66	62,74	112,36	20,81	10,11	16,05	18,25	139,10	12,86	<LOD	88,30	86,11
B3-09/18		<LOD	<LOD	<LOD	17,85	38,29	28,98	48,86	36,15	21,98	16,23	65,01	301,55	58,76	<LOD	69,74	73,70
B4-05/18		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16,70	14,75	79,06	15,05	22,77	10,11	15,52	84,47	35,16	<LOD	6,14	200,18
B4-06/18		<LOD	<LOD	17,94	<LOD	11,17	15,61	19,17	15,82	152,90	13,21	13,88	251,40	74,98	<LOD	11,03	322,20
B4-08/18		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	15,34	16,51	18,40	15,11	16,75	18,06	19,17	114,43	90,54	19,24	320,60	130,52
B4-09/18		<LOD	<LOD	<LOD	20,34	18,13	14,62	206,30	14,03	15,83	14,08	18,55	33,78	16,68	14,55	81,45	306,60
B5-05/18		<LOD	<LOD	17,35	<LOD	57,41	122,79	53,69	13,67	105,12	18,72	32,04	373,06	24,85	26,66	368,67	129,53
B5-06/18		18,94	<LOD	162,40	123,60	48,20	14,33	80,58	12,22	17,62	65,90	62,55	149,60	282,60	257,30	108,10	580,90
B5-08/18		<LOD	<LOD	14,37	<LOD	92,01	27,25	216,70	184,00	157,60	144,60	151,40	825,20	132,80	430,70	137,30	433,70
B5-09/18		<LOD	<LOD	<LOD	92,58	21,01	173,70	56,54	119,40	41,15	34,00	44,34	228,50	62,43	<LOD	45,67	72,54
B6-05/18		14,72	<LOD	<LOD	47,79	10,03	46,05	44,80	13,02	14,39	13,16	18,84	16,76	35,17	13,82	43,92	24,16
B6-06/18		183,40	14,87	34,69	268,40	259,30	49,26	140,80	22,57	16,16	14,41	15,27	226,40	61,89	18,05	63,25	258,10
B6-08/18		28,66	13,14	11,02	131,20	26,63	43,14	94,16	15,47	105,00	28,69	19,73	62,88	22,76	17,29	131,50	109,90
B6-09/18		<LOD	<LOD	<LOD	14,61	22,01	109,20	20,10	14,51	11,58	13,96	25,64	71,47	19,89	12,72	97,81	32,90

<LOD – poniżej granicy detekcji 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Tab. 56. Stężenia Cs-137 i K-40 [Bq/kg] w: zawieszynie unoszonej (A1), osadzie dennym (A2), glebie z: lasu (A3), użytku rolnego (A4), łąki i pastwiska (A5), zabudowy mieszkalnej (A6) zlewni potoku Wolnica

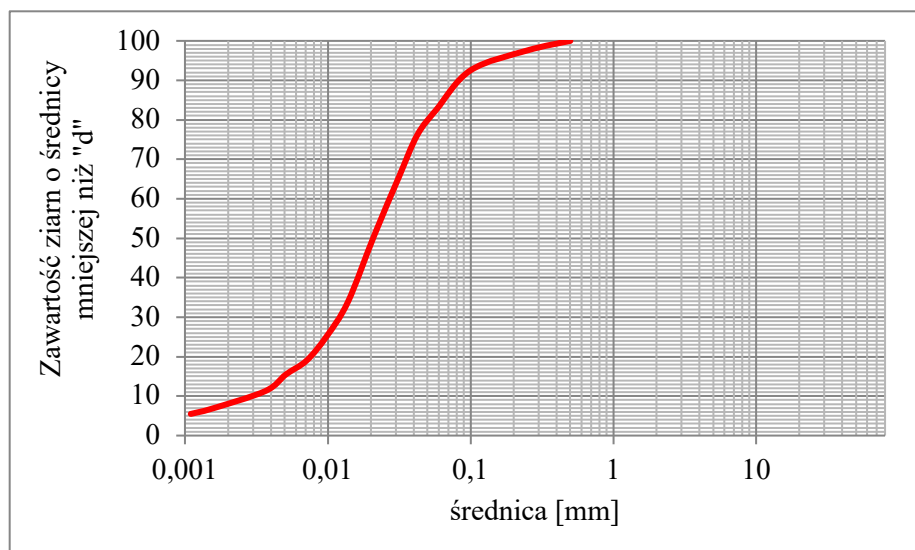
Oznaczenie próbki	Okres badań	Cs-137	K-40
A1-06/18	Badania główne	6,6	1564,2
A1-10/18		2,7	501,4
A2-06/18		4,5	500,8
A2-10/18		0,4	552,8
A3-06/18		43,7	442,1
A3-10/18		29,7	399,5
A4-06/18		17,4	660,3
A4-10/18		16,6	1187,0
A5-06/18		32,3	1084,0
A5-10/18		34,3	556,6
A6-06/18		17,3	1240,9
A6-10/18		28,3	551,4

Tab. 57. Stężenia Cs-137 i K-40 [Bq/kg] w: zawieszynie unoszonej (B1), osadzie dennym (B2), glebie z: użytku rolnego (B3), łąki i pastwiska (B4), zabudowy mieszkalnej (B5), lasu (B6) zlewni Raby

Oznaczenie próbki	Okres badań	Cs-137	K-40
B1-06/18	Badania główne	13,7	1785,0
B1-10/18		10,6	956,8
B2-06/18		7,2	1195,9
B2-10/18		3,7	843,2
B3-06/18		21,4	457,4
B3-10/18		28,7	517,09
B4-06/18		22,1	1014,4
B4-10/18		3,8	540,1
B5-06/18		3,9	301,6
B5-10/18		2,6	366,9
B6-06/18		6,9	566,8
B6-10/18		4,2	607,8

Tab. 58. Zawartość ziaren w zawieszynie unoszonej (A1) potoku Wolnica

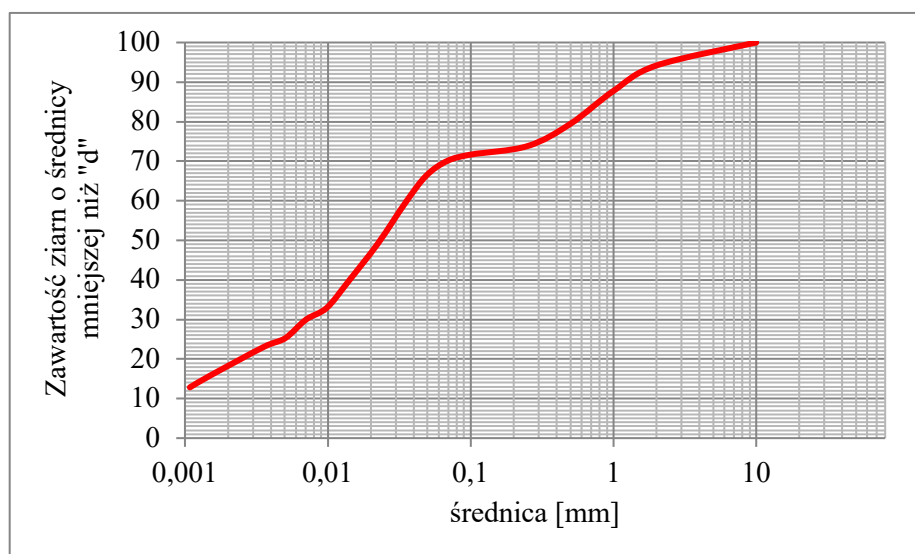
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	0,500
97,600	0,250
92,500	0,100
82,600	0,058
76,145	0,042
65,498	0,031
50,656	0,021
33,878	0,014
25,167	0,010
19,036	0,007
15,487	0,005
11,293	0,004
6,776	0,002
5,485	0,001



Rys. 1. Krzywa przesiewu dla zawiesziny unoszonej (próbka A1-06/18) potoku Wolnica

Tab. 59. Zawartość ziaren w osadzie dennym (A2) potoku Wolnica

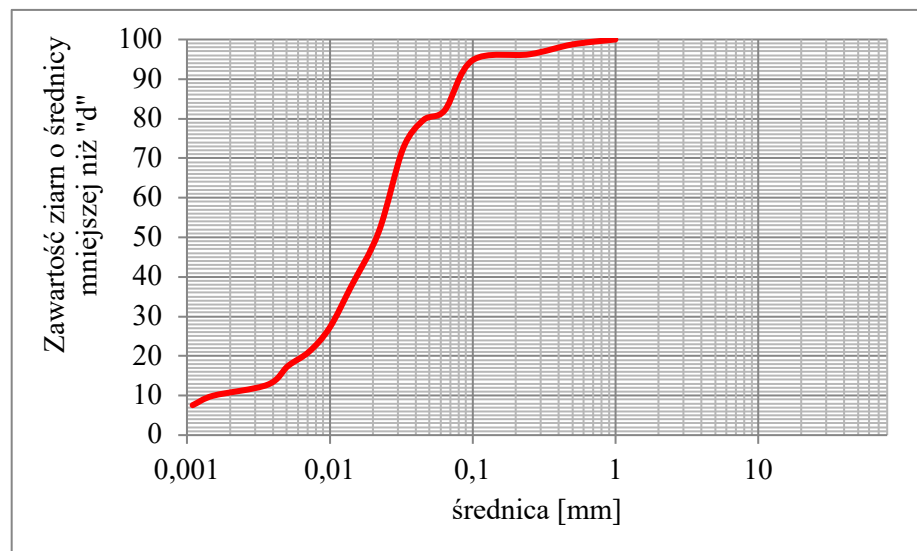
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	10,000
94,200	2,000
87,800	1,000
79,400	0,500
73,800	0,250
71,700	0,100
70,100	0,069
66,307	0,049
59,462	0,035
49,196	0,022
39,784	0,014
32,940	0,010
29,945	0,007
25,239	0,005
23,101	0,004
15,828	0,002
12,834	0,001



Rys. 2. Krzywa przesiewu dla osadu dennego (próbka A2-06/18) potoku Wolnica

Tab. 60. Zawartość ziaren w glebie z lasu (A3) zlewni potoku Wolnica

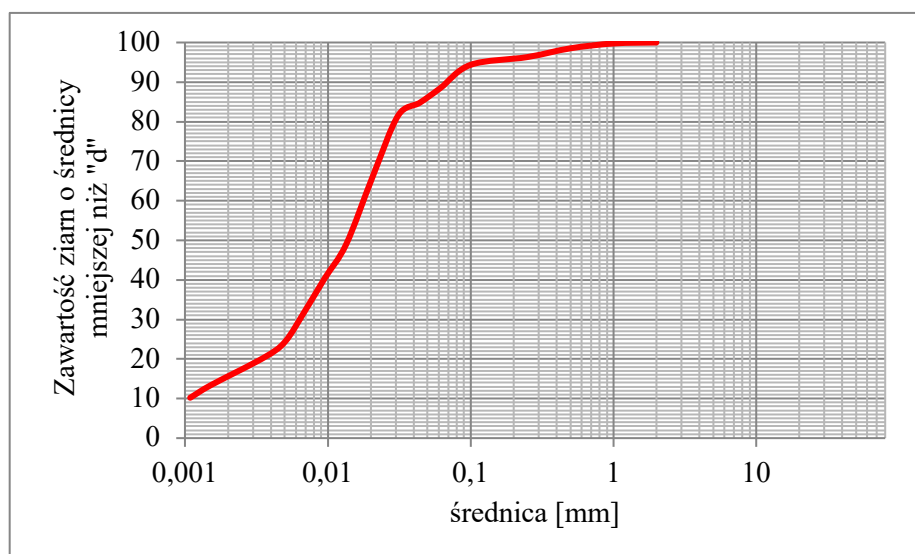
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	1,000
98,800	0,500
96,300	0,250
94,800	0,100
82,100	0,064
79,659	0,045
72,489	0,033
51,380	0,022
37,440	0,014
27,084	0,010
21,110	0,007
17,525	0,005
12,745	0,004
9,957	0,002
7,568	0,001



Rys. 3. Krzywa przesiewu gleby z lasu (próbka A3-06/18) zlewni potoku Wolnica

Tab. 61. Zawartość ziaren w glebie z użytku rolnego (A4) w zlewni potoku Wolnica

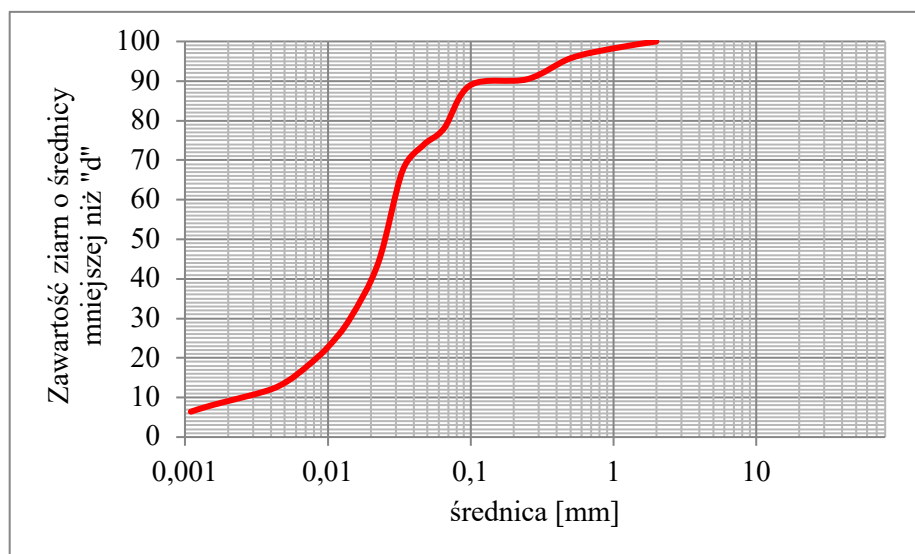
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	2,000
99,800	1,000
98,500	0,500
96,300	0,250
94,400	0,100
88,500	0,062
84,766	0,044
81,626	0,031
66,321	0,021
49,054	0,013
40,421	0,010
32,180	0,007
24,331	0,005
20,407	0,004
13,343	0,002
10,203	0,001



Rys. 4. Krzywa przesiewu dla gleby z użytku rolnego (próbka A4-06/18) zlewni potoku Wolnica

Tab. 62. Zawartość ziaren w glebie z łąki i pastwiska (A5) w zlewni potoku Wolnica

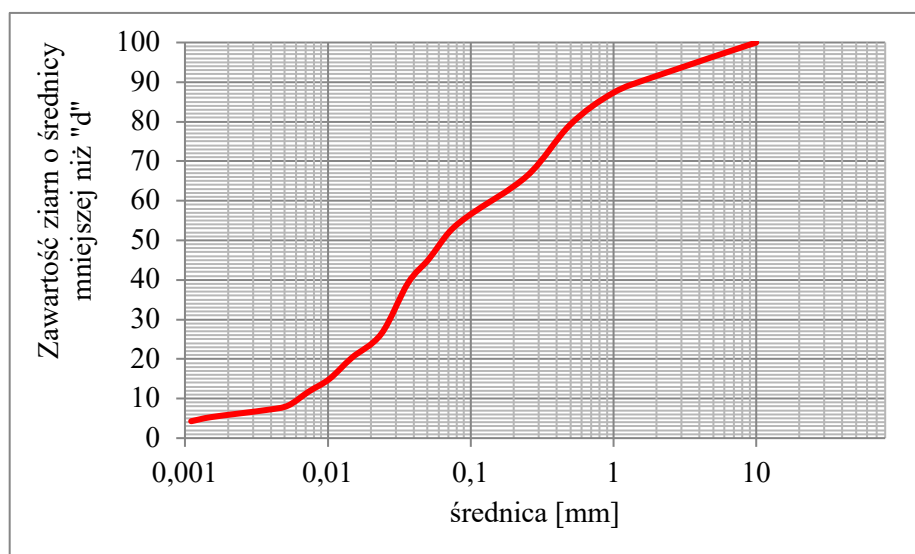
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	2,000
98,200	1,000
95,700	0,500
90,500	0,250
89,000	0,100
78,000	0,065
73,782	0,047
67,366	0,033
44,109	0,023
30,074	0,014
22,856	0,010
18,044	0,007
14,035	0,005
11,629	0,004
8,020	0,002
6,416	0,001



Rys. 5. Krzywa przesiewu dla gleby z łąki i pastwiska (próbka A5-06/18) zlewni potoku Wolnica

Tab. 63. Zawartość ziaren w glebie z zabudowy mieszkalnej (A6) potoku Wolnica

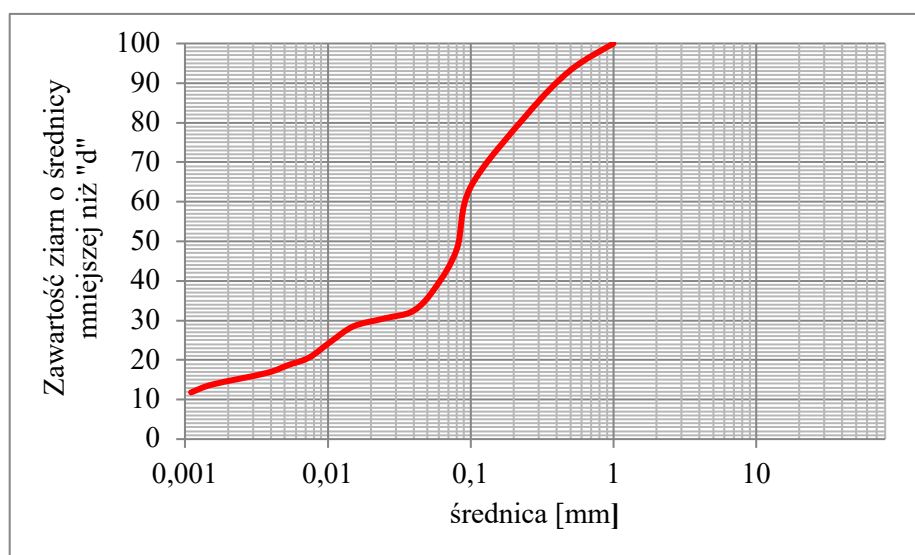
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	10,000
91,500	2,000
87,300	1,000
79,300	0,500
66,400	0,250
56,600	0,100
52,200	0,071
45,221	0,051
39,168	0,036
26,349	0,024
20,296	0,015
14,955	0,010
11,750	0,007
8,190	0,005
7,121	0,004
5,341	0,002
4,273	0,001



Rys. 6. Krzywa przesiewu dla gleby z zabudowy mieszkalnej (A6-06/18) zlewni potoku Wolnica

Tab. 64. Zawartość ziaren w zawieszynie unoszonej (B1) Raby

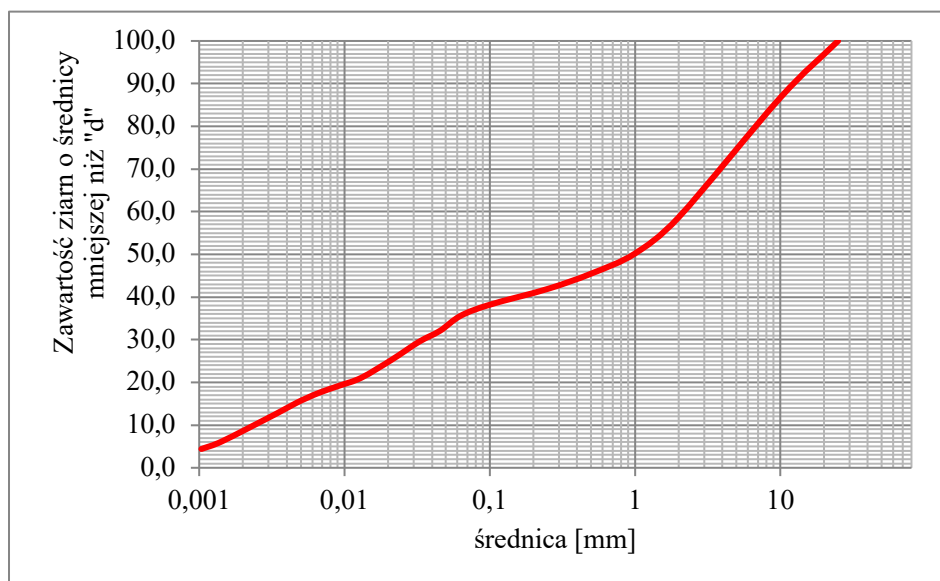
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	1,000
93,200	0,500
82,200	0,250
63,700	0,100
48,100	0,080
38,370	0,057
32,467	0,040
30,500	0,025
28,532	0,015
24,596	0,010
20,661	0,007
18,693	0,005
16,726	0,004
13,774	0,002
11,806	0,001



Rys. 7. Krzywa przesiewu dla zawiesziny unoszonej (próbka B1-06/18) Raby

Tab. 65. Zawartość ziaren w osadzie dennym (B2) Raby

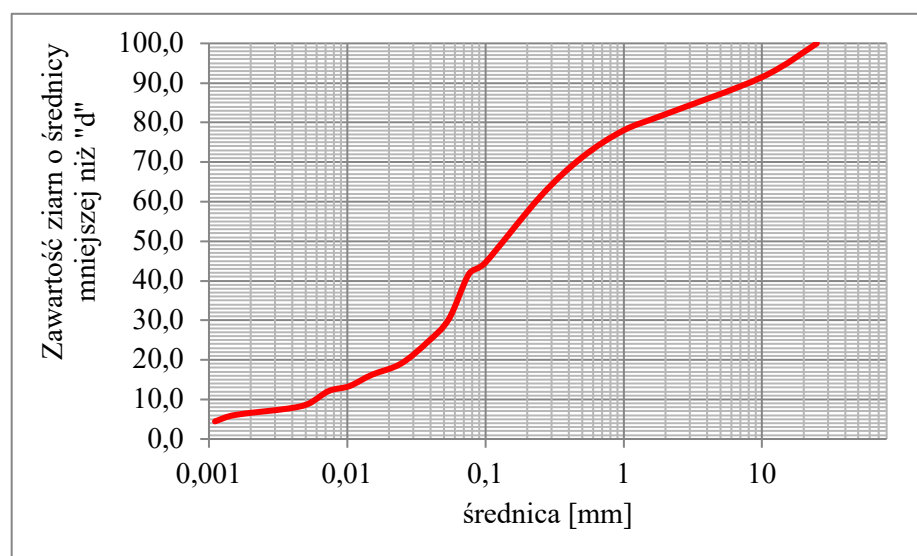
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,0	25
86,7	10
58,7	2
50,2	1
45,5	0,5
41,9	0,25
38,2	0,1
35,6	0,0630
32,1	0,0455
29,5	0,0325
25,3	0,0211
21,1	0,0131
19,2	0,0092
17,5	0,0066
15,3	0,0047
12,7	0,0034
6,2	0,0014
4,4	0,0010



Rys. 8. Krzywa przesiewu dla osadu dennego (próbka B2-06/18) Raby

Tab. 66. Zawartość ziaren w glebie z użytku rolnego (B3) zlewni Raby

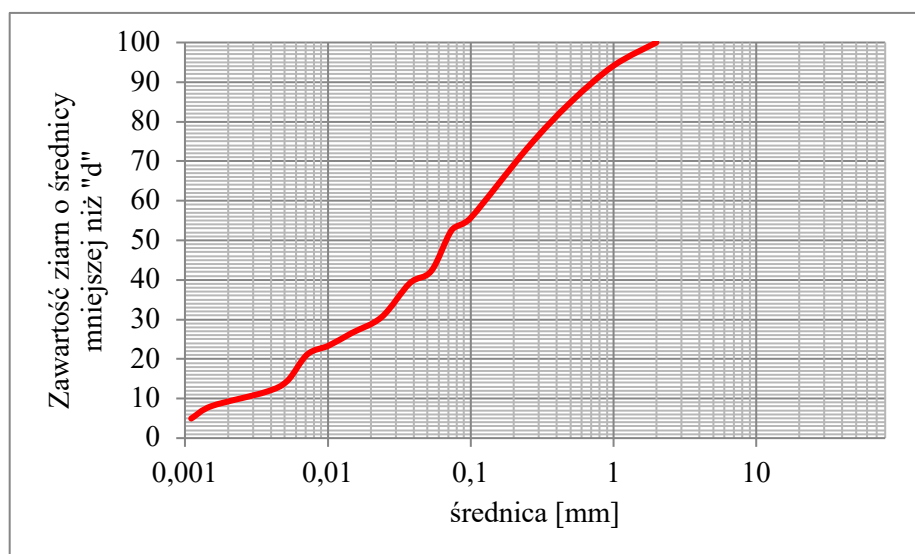
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	25,000
91,400	10,000
82,100	2,000
78,000	1,000
71,200	0,500
61,300	0,250
44,600	0,100
41,800	0,076
30,368	0,054
24,700	0,039
19,031	0,024
16,196	0,015
13,362	0,010
12,147	0,007
8,908	0,005
7,693	0,004
6,074	0,002
4,454	0,001



Rys. 9. Krzywa przesiewu dla gleby z użytku rolnego (próbka B3-06/18) zlewni Raby

Tab. 67. Zawartość ziaren w glebie z łąki i pastwiska (B4) zlewni Raby

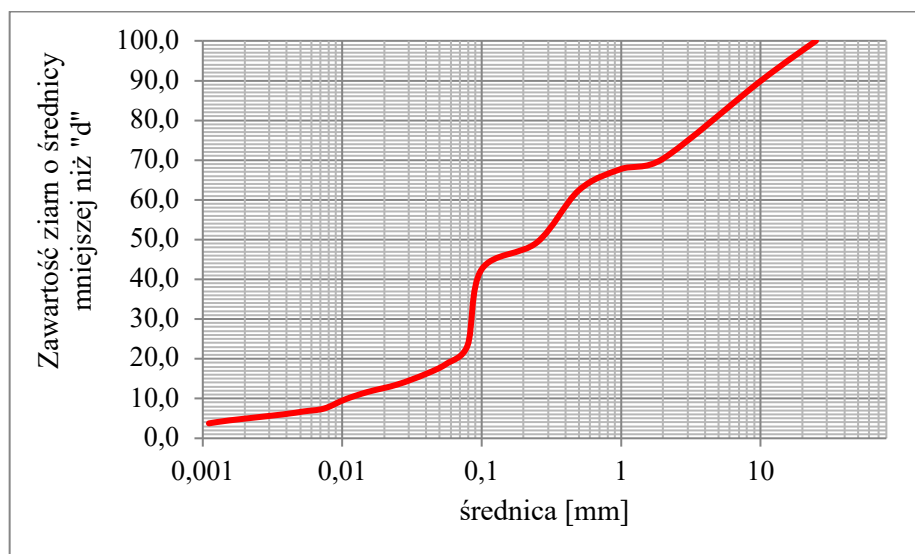
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	2,000
94,100	1,000
84,800	0,500
73,300	0,250
55,600	0,100
52,600	0,074
42,294	0,053
39,144	0,037
30,596	0,024
26,546	0,015
23,397	0,010
21,147	0,007
14,398	0,005
11,698	0,004
8,099	0,002
4,949	0,001



Rys. 10. Krzywa przesiewu dla gleby z łąki i pastwiska (B4-06/18) zlewni Raby

Tab. 68. Zawartość ziaren w glebie z zabudowy mieszkalnej (B5) zlewni Raby

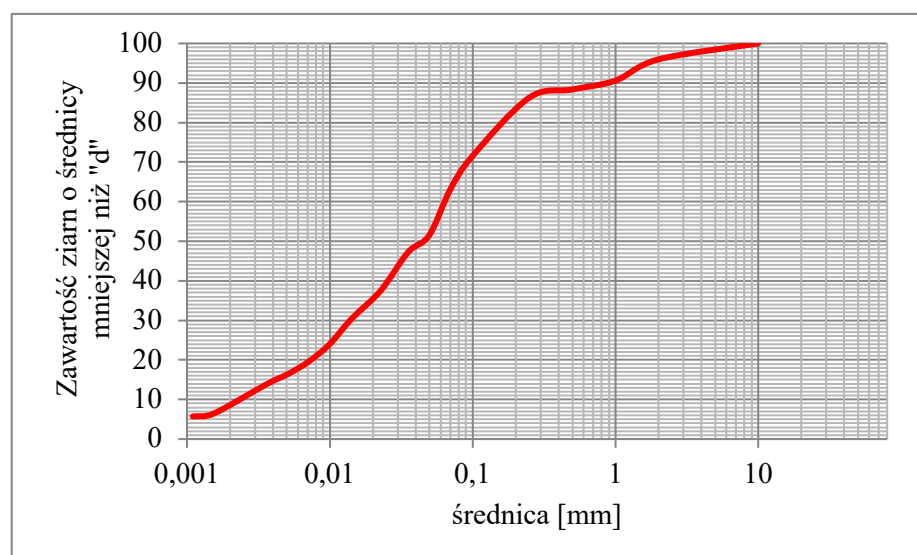
Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	25,000
89,900	10,000
70,300	2,000
67,800	1,000
62,400	0,500
49,300	0,250
42,500	0,100
23,300	0,079
18,761	0,056
16,135	0,039
13,508	0,025
11,632	0,015
9,756	0,010
7,504	0,007
6,754	0,005
6,004	0,004
4,503	0,002
3,752	0,001



Rys. 11. Krzywa przesiewu dla gleby z zabudowy mieszkalnej (B5-06/18) zlewni Raby

Tab. 69. Zawartość ziaren w glebie z lasu (B6) zlewni Raby

Zawartość ziaren [%]	Średnica [mm]
100,000	10,000
96,000	2,000
90,600	1,000
88,400	0,500
86,300	0,250
71,600	0,100
63,100	0,070
51,479	0,050
47,189	0,035
37,537	0,023
30,387	0,014
23,952	0,010
19,662	0,007
16,445	0,005
13,942	0,004
6,435	0,002
5,720	0,001



Rys. 12. Krzywa przesiewu dla gleby z lasu (B5-06/18) zlewni Raby

Tab. 70. Parametry statystyczne testu H Kruskala-Wallisa dla wybranych *sediment fingerprints* w zlewni potoku Wolnica

<i>Sediment fingerprint</i>	H	p
Pb	23,331	0,0001087
Zn	45,600	2,98E-09
Cd	21,807	0,000219
Cu	46,464	1,97E-09
Mn	45,835	2,67E-09
Ni	42,352	1,41E-08
Fe	41,484	2,13E-08
Hg	28,122	1,18E-05
N	5,933	0,204
P	14,571	0,006
NAPH	3,649	0,456
ACYN	4,000	0,406
ACEN	8,421	0,077
FLU	1,715	0,788
PHE	6,041	0,196
ANT	4,843	0,304
FLT	9,036	0,060
PYR	2,814	0,589
BaA	5,943	0,204
CHR	3,329	0,504
BbF	4,114	0,391
BkF	6,529	0,163
BaP	3,929	0,416
IndP	2,995	0,559
DahA	0,886	0,927
BghiP	4,757	0,313
Cs-137	7,964	0,929

Legenda: A1 – zawiesina unoszona, gleba z: A3 – lasu, A4 – użytku rolnego, A5 – łąki i pastwiska, A6 – zabudowy mieszkalnej zlewni potoku Wolnica

Tab. 71. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla Pb w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	0,03846	–	–	–
A4	0,00063	0,16630	–	–
A5	0,94873	0,04678	0,00063	–
A6	0,00069	0,30331	0,88548	0,00063

Tab. 72. Parametry statystyczne testu Wilcozona dla Zn w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	5,7e-06	–	–	–
A4	0,00039	5,7e-06	–	–
A5	5,7e-06	0,01426	5,7e-06	–
A6	0,00069	5,7e-06	0,11641	9,5e-06

Tab. 73. Parametry statystyczne testu Wilcozona dla Cd w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	0,0018	–	–	–
A4	0,3033	0,0018	–	–
A5	0,2161	0,0131	0,0208	–
A6	0,6522	0,0018	0,1265	0,3685

Tab. 74. Parametry statystyczne testu Wilcozona dla Cu w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	7,1e-06	–	–	–
A4	0,00011	7,1e-06	–	–
A5	7,1e-06	7,7e-05	7,7e-05	–
A6	0,08795	7,1e-06	0,00085	2,3e-05

Tab. 75. Parametry statystyczne testu Wilcozona dla Mn w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	5,7e-06	–	–	–
A4	5,7e-06	1,9e-05	–	–
A5	5,7e-06	0,03998	0,01426	–
A6	5,7e-06	5,7e-06	0,00096	4,9e-05

Tab. 76. Parametry statystyczne testu Wilcozona dla Ni w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	9,5e-06	–	–	–
A4	6,8e-05	9,5e-06	–	–
A5	9,5e-06	0,00032	0,00056	–
A6	0,05256	1,4e-05	0,33165	0,00069

Tab. 77. Parametry statystyczne testu Wilcozona dla Fe w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	7,1e-06	–	–	–
A4	9,0e-05	6,8e-05	–	–
A5	7,1e-06	0,047	0,002	–
A6	7,1e-06	7,1e-06	0,047	0,047

Tab. 78. Parametry statystyczne testu Wilcozona dla Hg w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	0,4385	–	–	–
A4	1,4e-05	0,0105	–	–
A5	1,4e-05	0,0047	0,2503	–
A6	0,0321	0,3333	0,0480	0,0103

Tab. 79. Parametry statystyczne testu Wilcozona dla P ogólnego w zlewni potoku Wolnica

Miejsce poboru	A1	A3	A4	A5
A3	0,1897	–	–	–
A4	0,7771	0,0052	–	–
A5	0,7771	0,3220	0,3220	–
A6	0,7771	2,8e-05	1,0000	0,1897

Tab. 80. Parametry statystyczne testu H Kruskala-Wallisa dla wybranych *sediment fingerprints* w zlewni Raby

<i>Sediment fingerprint</i>	H	p
Pb	23,250	0,000179
Zn	19,940	0,000513
Cd	14,680	0,005
Cu	19,834	0,000539
Mn	7,720	0,102
Ni	7,426	0,115
Fe	16,090	0,002
Hg	6,066	0,194
N	10,539	0,032
P	16,814	0,002
NAPH	7,671	0,104
ACYN	9,648	0,047
ACEN	3,427	0,489
FLU	5,806	0,214
PHE	10,529	0,032
ANT	8,529	0,074
FLT	2,829	0,587
PYR	1,357	0,852
BaA	6,543	0,162
CHR	10,234	0,037
BbF	6,514	0,164
BkF	8,500	0,075
BaP	11,257	0,024
IndP	8,015	0,091
DahA	2,400	0,663
BghiP	5,643	0,228
137-Cs	5,782	0,216

Legenda: B1 – zawiesina unoszona, gleba z: B3 – użytku rolnego, B4 – łąki i pastwiska, B5 – zabudowy mieszkalnej, B6 – lasu zlewni Raby

Tab. 81. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla Pb w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,2061	–	–	–
B3	0,0140	0,0437	–	–
B4	0,2318	0,8048	0,0541	–
B5	0,0019	0,0019	0,0140	0,0019

Tab. 82. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla Zn w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,2086	–	–	–
B3	0,2086	0,0350	–	–
B4	0,2086	0,1041	0,0015	–
B5	0,0437	0,0015	0,0015	0,0015

Tab. 83. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla Cd w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,1326	–	–	–
B3	0,3705	0,5696	–	–
B4	0,2564	0,9015	0,5944	–
B5	0,0058	0,0058	0,3477	0,0136

Tab. 84. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla Cu w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,2608	–	–	–
B3	0,4557	0,3529	–	–
B4	0,2608	0,0015	0,0047	–
B5	0,2608	0,0015	0,0015	0,0015

Tab. 85. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla Fe w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,0758	–	–	–
B3	0,0884	0,6889	–	–
B4	0,6889	0,0058	0,0233	–
B5	0,6889	0,0117	0,0437	0,8048

Tab. 86. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla N ogólnego w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,902	–	–	–
B3	0,182	0,087	–	–
B4	0,669	0,454	0,275	–
B5	0,182	0,087	0,689	0,195

Tab. 87. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla P ogólnego w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,4322	–	–	–
B3	0,039	0,0102	–	–
B4	0,7893	0,6687	0,0039	–
B5	0,2564	1,0000	0,0039	0,4537

Tab. 88. Parametry statystyczne testu Wilcoxon dla ACYN w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,88	–	–	–
B3	0,16	0,22	–	–
B4	0,16	0,22	0,15	–
B5	0,16	0,22	0,09	0,33

Tab. 89. Parametry statystyczne testu Wilcoxona dla PHE w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,429	–	–	–
B3	0,095	0,686	–	–
B4	0,095	0,429	0,229	–
B5	0,229	0,686	0,333	0,095

Tab. 90. Parametry statystyczne testu Wilcoxona dla CHR w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,61	–	–	–
B3	0,19	0,49	–	–
B4	0,89	0,76	0,19	–
B5	0,19	0,19	0,19	0,19

Tab. 91. Parametry statystyczne testu Wilcoxona dla BaP w zlewni Raby

Miejsce poboru	B1	B6	B3	B4
B6	0,14	–	–	–
B3	0,14	0,29	–	–
B4	0,14	0,69	0,29	–
B5	0,69	0,23	0,14	0,61

Literatura

1. Abdel-Shafy H., Mansour M. S. M., *A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation*, Egyptian Journal of Petroleum, Vol. 25(1), 2016, 107-123.
2. Adamczyk W., Jachimowski A., *Wpływ składników biogenych na jakość i eutrofizację powierzchniowych wód płynących stanowiących źródło wody pitnej Krakowa*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, Vol. 6(91), 2013, 175-190.
3. Adamczyk B., Tokaj J., *Studia nad glebami na terenie Gromady Sieniawa*, Roczniki Gleboznawcze, t. 6, 1957, 163-192.
4. Adamiec E., Helios-Rybicka E., *Distribution of Pollutants in the Odra River System Part IV. Heavy Metal Distribution in Water of the upper and Middle Odra River, 1998-2000*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 11(6), 2002, 669-673.
5. Adamiec E., Helios-Rybicka E., *Distribution of Pollutants in the Odra River System Part V. Metals Content in the Suspended Matter and Sediments of the Odra River System and Recommendations for River Chemical Monitoring*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 11(6), 2002a, 675-688.
6. Adamiec E., *Rola zawiesiny w zanieczyszczeniu metalami śladowymi rzeki Odry*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2003.
7. Amirowicz A., *Consequence of the basin morphology for fish community in a dep-storage submontane reservoir*, Acta Hydrobiologica, Suppl. 1, 1997, 35-56.
8. ANZECC (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council), *ANZECC interim sediment quality guidelines. Report for the Environmental Research Institute of the Supervising Scientist*, Sydney, Australia, 1997.
9. ASTM D-6722-01, Standardowa metoda oznaczania rtęci całkowitej w węglu oraz pozostałościach po spaleniu.
10. Bajkiewicz-Grabowska E., Mikulski Z., *Hydrologia ogólna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
11. Banasik K., Hejduk L., *Badania granulometrii rumowiska unoszonego w małej rzece nizinnej*, Acta Agrophysica, Vol. 5(2), 2005, 253-262.
12. Baran A., Tarnawski M., Kaczmarek M., *Assessment of agricultural utilization of bottom sediments from the Besko reservoir*, Czasopismo Techniczne, Chemia 1-Ch, 8(108), 2011, 3-11.
13. Baścik M., Chełmicki W., Korska A., Pociask-Karteczka J., Siwek J., *Zlewnia właściwości i procesy*, (red.) J. Pociask Karteczka. Wyd. II zmienione. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2006.
14. Bednarczyk S., Duszyński R., *Hydrauliczne i hydrotechniczne podstawy regulacji i rewitalizacji rzek*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2008.
15. Belmont P., Willenbring J., Schottler S., Marquard J., Kumarasamy K., Hemmis J., *Toward generalizable sediment fingerprinting with tracers that are conservative and nonconservative over sediment routing timescales*, Journal of Soils and Sediments, Vol. 14, 2014, 1479-1492.

16. Bibby R., Webster-Brown J., *Characterisation of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non-urban SPM*, Science of the Total Environment, Vol. 343, 2004, 177-197.
17. Bielińska J., Futa B., Ukalska-Jaruga A., Weber J., Chmielewski S., Wesołowska S., Mocek-Płóciński A., Patkowski K., Mielnik L., *Mutual relations between PAHs derived from atmospheric deposition, enzymatic activity, and humic substances in soils of differently urbanized areas*, Journal Soils Sediments, 18, 2018, 2682-2691.
18. Birch G., *A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments*. [w:] Woodcoffe C.D., Furness R.A. (red.), *Coastal GIS 2003: an integrated approach to Australian coastal issues*, Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, Australia, 2003.
19. Bojakowska I., Sokołowska G., *Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych*, Przegląd Geologiczny, Vol. 46(1), 1998, 49-54.
20. Brekhovskikh V., Volkova Z., Kocharyan A., *Heavy metals in the Ivan'kovo Reservoir bottom sediments*, Water Resources, Vol. 28, 2001, 278-287.
21. Buat-Menard P., Chesselet R., *Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter*, Earth and Planetary Science letters, Vol. 42(3), 1979, 399-411.
22. Bucheli T. D., Blum F., Desaulles A., Gustafsson O., *Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland*, Chemosphere, 56, 2004, 1061-1076.
23. Chapman P. M., Allard P. J., Vigers G. A., *Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: a possible model for other jurisdictions*, Marine Pollution Bulletin, Vol. 38(3), 1999, 161-169.
24. Chen F., Wang X., Li X., Wang J., Xie D., Ni J., Liu Y., *Using the sediment fingerprinting method to identify the sediment sources in small catchments with similar geological conditions*, Agriculture, Ecosystems and Environment, 286, 2019.
25. Ciarkowska K., Gambus F., Antonkiewicz J., Koliopoulos T., *Polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metal contents in the urban soils in southern Poland*, Chemosphere, 229, 2019, 214-226.
26. Ciupa T., *Znaczenie dróg na obszarze zurbanizowanym w kształtowaniu odpływu i transportu fluwialnego (Kielce)*, Landform Analysis, Vol. 19, 2012, 17-28.
27. CLC: [on-line:] <http://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover/clc-2012>.
28. Collins A. L., Walling D. E., Leeks G. J. L., *Composite fingerprinting of the spatial source of fluvial suspended sediment: a case study of the Exe and Severn river basins*, United Kingdom, Géomorphologie: relief, processus, environment, 2, 1996, 41-54.
29. Collins A. L., Walling D. E., Leeks G. J. L., *Fingerprinting the origin of fluvial suspended sediment in larger river basins: combining assessment of spatial provenance and source type*, Geografiska Annaler Series A Physical Geography, 1997, 79, 239-54.

30. Collins A. L., Walling D. E., Leeks G. J. L., *Sediment sources in the Upper Severn catchment: a fingerprinting approach*, Hydrology and Earth System Sciences, 1, 1997a, 509-21.
31. Collins A. L., Walling D. E., *Selecting fingerprint properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins*, Journal of hydrology, Vol. 261, 2002, 218-244.
32. Czarnecka L., Dębska B., Fiszer P., Gołębiowska K., Gondek E., Głowska A., Janik M., Kostrzewa M., Leśniewski L., Litwin E., Łęczycka D., Miętus T., Ogar M., Plaszczyk J., Prajsnar T., Reczek T., Rogusz D., Rzepka N., Synowiec K., Szredzińska M., Zuchnicka P., Żuk B., *Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2017 roku*, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie, Kraków 2018.
33. Czarnecka L., Dębska B., Gala M., Gołębiowska K., Gondek E., Głowska A., Konieczna A., Listwan R., Litwin E., Łęczycka D., Machalska A., Ogar M., Pach J., Prajsnar T., Reczek T., Rzepka N., Synowiec K., *Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2016 roku*, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie, Kraków 2017.
34. Dean, D.J., Topping, D.J., Schmidt, J.C., Griffiths, R.E., Sabol, T.A., *Sediment supply versus local hydraulic controls on sediment transport and storage in a river with large sediment loads*, Journal of Geophysical Research: Earth Surface, 121(1), 2016, 82-110.
35. Dmitruk U., Jancewicz A., Tomczuk U., *Występowanie niebezpiecznych związków organicznych i pierwiastków śladowych w osadach dennych zbiorników zaporowych*, Ochrona Środowiska, Vol. 35(2), 2013, 63-68.
36. Dojlido J., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i środowisko, Białystok, 1995.
37. Dołhańczuk-Śródka A., Ziembik Z., Waclawek M., *Transfer of Cs-137 from Forest Soil to Moss Pleurozium Schreberi*, 2011, Vol. 18(4), 509-516.
38. Dynowska I., Maciejewski M. (red.): *Dorzecze górnej Wisły, cz. I, II*, PWN, Warszawa-Kraków, 1991.
39. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
40. EC, MENVIQ (Environment Canada and Ministere de l'Environnement du Quebec), *Interim criteria for quality assessment of St. Lawrence River sediment*, Environment Canada, Ottawa. 1992.
41. Föllmi K. B., *The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits*, Earth-Science Reviews, 40, 1996, 50-124.
42. Foster I. D. L., Chapman A. S., Hodgkinson R. M., Jones A. R., Lees J. A., Turner S. E., Scott M., *Changing suspended sediment and particulate phosphorus loads and pathways in under drained lowland agricultural catchments; Herefordshire and Worcestershire, UK*, The Interactions between Sediments and Water, Vol. 494, 2003, 119-126.

43. Foster I. D. L., Walling D. E., *Using reservoir deposits to reconstruct changing sediment yields and sources in the catchment of the Old Mill Reservoir, South Devon, UK, over the past 50 years*, Hydrological Sciences Journal, Vol. 39, 1994, 347-68.
44. Franz C., Makeschin F., Weiß H., Lorz C., *Sediments in urban river basins: Identification of sediment sources within the Lago Paranoá catchment, Brasilia DF, Brazil – using the fingerprint approach*, Science of The Total Environment, Vol. 466-467, 2014, 513-523.
45. Froehlich W., Walling D.E., *The role of unmetalled roads as a sediment source in the fluvial systems of the Polish Flysch Carpathians*, [w:] D. E. Walling, J.-L. Probst (red.), Human Impact on Erosion and Sedimentation, Proceedings of the Rabat Symposium, 1997, IAHS Publications, 245, 159-168.
46. Ghrefat H., Yusuf N., *Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan*, Chemosphere, 65, 2006, 2114-2121.
47. Godyń P., Dołhańczuk-Śródka A., Ziembik Z., Moliszewska E., *Influence of K on the transport of Cs-137 in soil–plant root and root-leaf systems in sugar beet*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 307, 2016, 325-331.
48. Golonka J., *Objaśnienia do mapy geologicznej Polski 1:200000*, Arkusz Bielsko-Biała, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1981.
49. Gołaś J., Kubica B., Reczyński W, Kwiatek W. M., Jakubowska M., Skiba M., Stobiński M., Dutkiewicz E. M., Posmyk G., Jones K. W., Olko M., Górecki J., *Preliminary studies of sediments from the Dobczyce drinking water reservoir*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 14(5), 2005, 577-584.
50. Hakanson L., *An ecological risk index for aquatic pollution control. A Sedimentological approach*, Water Research, 14, 1980, 975-1001.
51. Hämmerling M., Zawadzki P., Walczak N., Wierzbicki M., *Transport rumowiska w rzekach. Część I: początek ruchu, graniczne naprężenia styczne*, Acta Scientiarum Polonorum, Formatio Circumietus, nr 13(4), 2014, 109-120.
52. Hermanowicz W., Dojlido J., Zerbe J., Dożańska W., Koziorowski B., *Fizycznochemiczne badanie wody i ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa, 1999.
53. Hess M., *Piętra klimatyczne w polskich Karpatach Zachodnich*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego. Prace Geograficzne z. 11, 1965.
54. Huangfu Y., Essington M. E., Hawkins S. A. & Walker F. R., Schwartz J. S., Layton A. C., *Testing the sediment fingerprinting technique using the SIAR model with artificial sediment mixtures*, Journal of Soils and Sediments, 20, 2020, 1771-1781.
55. Isajenko K., Fujak M., Piotrowska B., *Monitoring stężenia ¹³⁷Cs w glebie w latach 2012-2013*, Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej Zakład Dozymetrii, Warszawa, 2014.
56. Isajenko K., Kardaś M., Piotrowska B., Kwiatkowska I., Stawarz O., Wojtkowski K., Kiełbasińska A., *Monitoring promieniowania jonizującego realizowany w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska, Zadanie 3: Monitoring*

- stężenia 137Cs w glebie*, Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej Zakład Dozymetrii, Warszawa, 2018.
57. Isajenko K., Lipiński P., Piotrowska B., Kuczbajska M., Ząbek A., *Monitoring stężenia 137-Cs w glebie w latach 2008-2009*, Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej Zakład Dozymetrii, Warszawa, 2010.
 58. Isajenko K., Piotrowska B., Fujak M., Kardaś M., *Atlas Radiologiczny Polski 2011*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2012.
 59. Isajenko K., Łukaszek-Chmielewska A., Bednarek M., Zielicz A., Smolarkiewicz M., Zwęgliński T., *Zawartość gamma radionuklidów pochodzenia naturalnego i sztucznego w glebach w powiecie puławskim*, Zeszyty Naukowe SGSP, 60(4), 2016, 41-57.
 60. Jarsjö J., Andersson-Sköld Y., Fröberg M., Pietron J., Borgström R., Löf Å., Kleja D. B., *Projecting impacts of climate change on metal mobilization at contaminated sites: Controls by the groundwater level*, Science of the Total Environment, Vol. 712, 2020.
 61. Jiang, Y. F., Yves, U. J., Sun, H., Hu, X. F., Zhan, H. Y., Wu, Y. Q., *Distribution, compositional pattern and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of an industrial city, Lanzhou, China*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 126, 2016, 154-162.
 62. Józefko I., *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych rozpoznanych w kategorii „C” w rejonie dorzecza górnej Raby*, Przedsiębiorstwo Geologiczne, Kraków, 1989.
 63. Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa, 1993.
 64. Kabata-Pendias A., Pendias H., *Trace metals biogeochemistry*, PWN, Warszawa 1999.
 65. Kalinowski R., Załęska-Radziwiłł M., *Wyznaczanie standardów jakości osadów dennych na podstawie badań ekotoksykologicznych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 40, 2009, 549-560.
 66. Karnaukhova G. A., *Hydrochemistry of the Angara and reservoirs of the Angara cascade*, Water Resources, 35, 2008, 71-79.
 67. Kędra M., *Deterministic chaotic dynamics of Raba River flow (Polish Carpathian Mountains)*, Journal of Hydrology, t. 509, 2014, 474-503.
 68. Khanal R., Furumai H., Nakajima F., Yoshimura Ch., *Carcinogenic profile, toxicity and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons accumulated from urban road dust in Tokyo, Japan*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 165, 2018, 440-449.
 69. Kijowska-Strugała M., *Transport zawiesiny w warunkach zmieniającej się antropopresji w zlewni Bystrzanki (Karpaty Fliszowe)*, IGiPZ PAN, Prace geograficzne nr 247, Warszawa, 2015.
 70. Klages M.G., Hsieh Y.P., *Suspended solids carried by the Galatin River of Southwestern Montana: II Using mineralogy for inferring sources*, Journal of Environmental Quality, Vol. 4, 1975, 68-73.

71. Kleczkowski A. S., *Regionalizacja słodkich wód podziemnych Polski* [w:] Dowgiałło J. i in. (red.), Słownik hydrogeologiczny. Wydawnictwo PIG, Warszawa, 2002, 204.
72. Kłos A., Ziembik Z., Rajfur M., Dołhańczuk-Śródka A., Bochenek Z., Bjerke J. W., Tømmervik H., Zagajewski B., Ziółkowski D., Jerz D., Zielińska M., Krems P., Godyń P., *The origin of heavy metals and radionuclides accumulated in the soil and biota samples collected in Svalbard, near Longyearbyen*, Ecological Chemistry and Engineering S, Vol. 24(2), 2017, 223-238.
73. Kondolf G.M., Gao Y., Annandale G. W., Morris G. L., Jiang E., Zhang J., Cao Y., Carling P., Fu K., Guo Q., Hotchkiss R., Peteuil Ch., Sumi T., Wang H-W., Wang Z., Wei Z., Wu B., Wu C., Yang Ch. T., *Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: Experiences from five continents*, Earth's Future, 2, 2014, 256-280.
74. Kossakowski S., *Promieniotwórcze skażenie środowiska*, PIW, Puławy, 1995.
75. Kostecki M., Nocoń W., Kozłowski J., Głowala K., Suschka J., *Ekologiczne skutki antropopresji jako efekt fizyczno-chemicznych przemian zawiesin w powierzchniowych wodach potamicznych. Rola zawiesin w transporcie i dyslokacji zanieczyszczeń toksycznych. Raport końcowy (praca niepubl.)*, 2005.
76. Kostecki M., *Zawiesina jako element zanieczyszczeń antropogennego ekosystemu wodnego na przykładzie zbiornika zaporowego Dzierżno Duże*, Archiwum Ochrony Środowiska. Vol. 4, 2000, 75-94.
77. Kostrzewski A., Mazurek M., Zwoliński Z., *Reżim transportu fluwialnego a charakter procesów denudacyjnych w zlewni górnej Parsęty*, I Zjazd Geomorfologów Polskich, Poznań, 1991, 61-62.
78. Kowalski J., Górka J., *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych rozpoznanych w kategorii „C” na obszarze dorzeczy Raby, Uszwicy i Dunajca w obrębie zapadliska przedkarpackiego (praca niepubl.)*, Kraków, 1989.
79. Kubica B., Gołaś J., Kwiatek W.M., Skiba, M., Reczyński W., Stobiński M., *Badanie procesów akumulacji ¹³⁷Cs i ⁴⁰K w osadach dennych Zbiornika Dobczyckiego*, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa), Mat. konferencyjne P-22, IV Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej, Kraków – Przegorzały, maj 2005.
80. Kulaheci F., Dođru M., *Metal and chemical investigation of water and sediment of the Keban dam lake, Turkey: Part 2: Distribution of radioactivity, heavy metals and major elements*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 268, 2006, 529-537.
81. Kurek S., Pawlik-Dobrowolski J., Twardy S., *Ocena zagrożeń jakości wód zbiornika retencyjnego w Dobczycach ze strony rolnictwa oraz sposoby ich ograniczania. W: Zlewnia Raby jako obszar alimentacji wód i zanieczyszczeń dla zbiornika retencyjnego w Dobczycach*, Kraków, Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki. Monografia 145, 1993, 253-271.
82. Kwok K. W. H., Batley G. E., Richard J. W., Zhu L., Vangheluwe M., Lee S., *Sediment quality guidelines: challenges and opportunities for improving*

- sediment management*, Environmental Science and Pollution Research, Vol. 21(1), 2014, 17-27.
83. Lacorte S., Raldua D., Martinez E., Navarro A., Diez S., Bayona J. M., Barcelo D., *Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain)*, Environmental Pollution, Vol. 140, 2006, 471-482.
 84. Lamba J., Karthikeyan K., Thompson A., *Apportionment of suspended sediment sources in an agricultural watershed using sediment fingerprinting*, Geoderma, Vol. 239-240, 2015, 25-33.
 85. LAWA – Landesarbeitsgemeinschaft Wasser, *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – chemische Gewässergüte – klassifikation, Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer binnengewässer – Band 2*, Berlin, 1998.
 86. Long E. R., Morgan L. G., *The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program*, NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA, 175(1), 1991.
 87. MacDonald D., Ingersoll C.G., Berger T.A., *Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 39, 2000, 20-31.
 88. Macioszczyk A., Dobrzyński D., *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
 89. Mapy Google: [on-line:] <https://maps.google.com/>.
 90. Martin J., Meybeck M., *Elemental mass-balance of material carried by major world rivers*, Marine Chemistry, 3(7), 1979, 173-206.
 91. Materek A., *Hydrologia dopływów i zbiornika*. W: Starmach J., Mazurkiewicz-Boroń G. (red.) *Zbiornik Dobczycki – ekologia – eutrofizacja – ochrona*, Zakład Biologii Wód PAN, Kraków, 2000, 15-35.
 92. Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C., *Geochemical background - can we calculate it?*, Environmental Geology, 39, 2000, 990-1000.
 93. Mazurkiewicz G., *Environmental characteristics of affluents of the Dobczyce Reservoir (Southern Poland) in the preimpoundment period (1983–1985). Some physico-chemical indices*, Acta Hydrobiologica, 30, 1988, 287-296.
 94. Mazurkiewicz-Boroń G., *Factors of eutrophication processes in sub-mountain dam reservoirs*, Supplementa ad Acta Hydrobiologica, 2, 2002, 1-68.
 95. Mazurkiewicz-Boroń G., *Parametry siedliskowe i troficzne* [w:] *Zbiornik Dobczycki*, Ekologia-Eutrofizacja-Ochrona, Zakład Biologii Wód im. Karola Starmacha PAN, Kraków, 2000, 63-80.
 96. Merritt W.S., Letcher R.A., Jakeman A.J., *A review of erosion and sediment transport models*, Environmental Modelling & Software, 18, 2003, 761-799.
 97. Mocek A. (red.) *Gleboznawstwo*, Wyd. I., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2015.
 98. Müller G., *Die Schwermetallbelastung der sediment des Neckars und seiner Nebenflüsse: Eine Bestandsaufnahme*, Chemiker Zeitung, 6:157-164, 1981.

99. Nachlik E. (red.): *Identyfikacja i ocena oddziaływań antropogenicznych na zasoby wodne zlewni Raby wraz z oszacowaniem ryzyka nieosiągnięcia celów środowiskowych*. Monografia – Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, 340, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006.
100. Nasrabadi T., Ruegner H., Schwientek M., Bennett J., Valipour S.F., Grathwohl, P., *Bulk metal concentrations versus total suspended solids in rivers: Time-invariant & catchment-specific relationships*, PLoS One, 13(1), 2018, 1-15.
101. Nocoń W., *Zawiesina w wodach płynących aglomeracji górnośląskiej – problemy i wyzwania*, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, r. 17, nr 2, 2012, 39-43.
102. Oldfield F., Maher B.A., Donoghue J., Pierce J., *Particle-size related, mineral magnetic source sediment linkages in the Rhode River catchment, Maryland, USA*, Journal of the Geological Society, Vol. 142, 1985, 1035-46.
103. Oszczytko N., Dudziak J., Malata E., *Stratygrafia osadów płaszczowiny magurskiej (kreda-paleogen) w Beskidzie Sądeckim, Karpaty Zewnętrzne*, Studia Geologica Polonica, 47, 1990, 109-181.
104. Owens P. N., Batalla R. J., Collins A. J., Gomez B., Hicks D. M., Horowitz A. J., Kondolf G. M., Marden M., Page M. J., Peacock D. H., Petticrew E. L., Salomons W., Trustrum N. A., *Fine-grained sediment in river systems: environmental significance and management issues*, River Research and Applications, 21, 2005, 693-717.
105. Owens P. N., Walling D. E., *Changes in sediment sources and floodplain deposition rates in the catchment of the River Tweed, Scotland over the last 100 years: the impact of climate and land use change*, Earth Surface Processes and Landforms, Vol. 27, 2002, 403-23.
106. Owens P. N., Walling D. E., Leeks G. J. L., *The use of floodplain sediment cores to investigate recent historical changes in overbank sedimentation rates and sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK*, Catena, Vol. 36, 1999, 21-47.
107. Państwowy Instytut Geologiczny: [on-line:] <http://www.pgi.gov.pl/>.
108. Parzonka W., Mokwa M., Banasiak R., Jelonek R., Kasperek R., *Metodyka pomiarów transportu rumowiska. Współczesne problemy hydrauliki wód śródlądowych*, IBW PAN, XVIII Szkoła Hydrauliki – materiały, Gdańsk, 1998.
109. Pasieczna A., *Zawartość rtęci w glebach oraz osadach rzecznych i strumieniowych w regionie Śląsko-Krakowskim*, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 457, 2014, 69-86.
110. Pawełek J., Spytek M., *Stężenie związków biogenych w wodzie potoków dopływających do Zbiornika Dobczyckiego*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi, PAN, Kraków, 5, 2008, 179-190.
111. Pawełek J., Spytek M., *Substancje biogenne w dopływach Zbiornika Dobczyckiego*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi, PAN, Kraków, 4, 2005, 99-113.
112. Pawlik-Dobrowolska B., Pawlik-Dobrowolski J., *Ocena obciążenia zlewni Raby składnikami N, P, K i Ca, pochodzącymi z zanieczyszczeń bytowych, na tle*

- stosunków demograficznych* [w]: Wiczysty A. (red.), Zlewnia Raby jako obszar alimentacji wód i zanieczyszczeń dla zbiornika retencyjnego w Dobczycach. Politechnika Krakowska, Kraków, Monografia 145, 1993, 101-111.
113. Pawlik-Dobrowolski J., *Próba oceny udziału zanieczyszczeń obszarowych w całkowitym ładunku składników chemicznych* [w:] Zlewnia Raby jako obszar alimentacji wód i zanieczyszczeń dla zbiornika retencyjnego w Dobczycach, Politechnika Krakowska, Monografia 45, Kraków, 1993, 249.
 114. Persaud D., Jaagumagi R., Hayton A., *Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario*, Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, 27, Toronto, 1993.
 115. Phillips J., Russell M., Walling D., *Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments*, Hydrological Processes, UK, t. 14, 2000, 2589-2602.
 116. PN-88/B-04481 Grunty budowlane, Badania próbek gruntu.
 117. PN-B-02481:1998 Grunty budowlane, Określenia, symbole, podział i opis gruntów.
 118. PN-EN 14672:2006 Charakterystyka osadów ściekowych, Oznaczanie fosforu ogólnego.
 119. PN-EN 16169:2012 Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady oraz gleba, Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla.
 120. PN-EN ISO 6878:2006 Jakość wody, Oznaczanie fosforu, Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.
 121. Przedwojski B., *Morfologia rzek i prognozowanie procesów rzecznych*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Poznań, 1998.
 122. Pulikowski K., *Zanieczyszczenia obszarowe w małych zlewniach rolniczych*, Zeszyt Nauk AR Wrocław, 479, 2004, 12-13.
 123. Reczyński W., Jakubowska M., Gołaś J., Parker A., Kubica B., *Chemistry of sediments from the Dobczyce Reservoir, Poland, and the environmental implications*, International Journal of Sediment Research, Vol. 25(1), 2010, 28-38.
 124. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz. U. 2149.
 125. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, Dz.U. 1395.
 126. RStudio Inc. 2019: [on-line:] <https://rstudio.com/>.
 127. Rügner H., Schwientek M., Milačić R., Zuliani T., Vidmar J., Paunović M., Laschou S., Kalogianni E., Skoulikidis N.T., Diamantini E., Majone B., Bellin A., Chiogna G., Martinez E., López de Alda M., Díaz-Cruz M.S., Grathwohl P., *Particle bound pollutants in rivers: Results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins*, Science of The Total Environment, Vol. 647, 2019, 645-652.

128. Sądag T., Bandała T., Materek E., Mazurkiewicz-Boroń G., Słonka R. (red.) *Zbiornik wodny Dobczyce: monografia*. Monografie Budowli Hydrotechnicznych w Polsce, Regionalny Zarząd Gospodarki Wodnej, Kraków 2016.
129. Siwek J. P., *Zmienność składu chemicznego wód w małych zlewniach na progu Pogórza Karpackiego*. Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ, 2012. Kraków.
130. Smith H., Blake W., *Sediment fingerprinting in agricultural catchments: A critical re-examination of source discrimination and data corrections*, *Geomorphology*, 204, 2014, 177-191.
131. Smith S. L., MacDonald D. D., Keenleyside K. A., Ingersoll C. G., Field J., *A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems*, *Journal of Great Lakes Research*, Vol. 22, 1996, 624-638.
132. Song Y., Ji J., Mao Ch., Yang Z., Yuan X., Ayoko G.A., Frost R.L., *Heavy metal contamination in suspended solids of Changjiang River – environmental implications*, *Geoderma*, Vol. 159(3-4), 2010, 286-295.
133. Standards Methods 6400.
134. Strzebońska M., Jarosz-Krzemińska E., Adamiec E., *Assessing Historical Mining and Smelting Effects on Heavy Metal Pollution of River Systems over Span of Two Decades*, *Water Air Soil Pollution*, 228(4):141, 2017, 1-11.
135. Strzelecki R., Wołowicz S., *Mapy radiologiczne Polski część 1.*, PIG, Warszawa 1993.
136. Szalińska E., Koperczak A., Czaplicka-Kotas A., *Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych dopływów Jeziora Goczałkowickiego*, *Ochrona Środowiska*, 32(1), 2010, 21-25.
137. Szalińska E., Orlińska-Woźniak P., Wilk P., *Sediment load variability in response to climate and land use changes in the Carpathian catchment (Raba River, Poland)*, *Journal of Soils and Sediments*, 2020.
138. Szalińska E., Zemełka G., *Contaminant transport from soil to sediments through suspended matter in the catchment of drinking water reservoir (Southern Poland)*, *Proceedings of 10th SedNet Conference “Sediments on the move”*, 14-17.06.2017, Genoa, Włochy.
139. Szalińska E., Wilk P., Grabarczyk A., *Narzędzia do oceny ilości i jakości rumowiska unoszonego w kontekście zmian klimatu*, *Gospodarka Wodna*, nr 4, 2018, 101-106.
140. Szarek-Gwiazda E., Czaplicka-Kotas A., Szalińska E., *Background Concentrations of Nickel in the Sediments of the Carpathian Dam Reservoirs (Southern Poland)*, *Clean – Soil, Air, Water*, 39(4), 2011, 368-375.
141. Szarek-Gwiazda E., *Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w rzece Rabe i niektórych karpackich zbiornikach zaporowych*, *Studia Naturae 60*, Instytut Ochrony Przyrody, Kraków 2013.
142. Szłapa M., Hachaj P. S., Kryłów M., Szalińska E., *Uwalnianie azotu i fosforu z osadów dennych Zbiornika Dobczyckiego na skutek zmian dynamicznych w obszarze cofkowym*, *Przemysł Chemiczny*, 96(6), 2017a, 1386-1389.

143. Szlapa M., Hachaj P. S., *The impact of processes of sediment transport on storage reservoir functions*, Technical Transactions, 7, 2017, 113-126.
144. Szwagrzyk M., Kaim D., Price B., Wypych A., Grabska E., Kozak J., *Impact of forecasted land use changes on flood risk in the Polish Carpathians*, Natural Hazards, 94, 2018, 227-240.
145. Tarnawski M., Baran A., Jasiewicz C., *Ocena właściwości fizyczno-chemicznych osadów dennych Zbiornika Chańcza*, Proceedings of Ecopole, 6(1), 2012, 305-311.
146. Taylor K. G., Owens P. N., *Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities*, Journal of Soils and Sediments, Vol. 9, 2009, 281-303.
147. Tellman B., Sainers J.E., Cruz O.A.R., *Quantifying the impacts of land use change on flooding in data poor watersheds in El Salvador with community-based model calibration*, Regional Environmental Change, 16(4), 2015, 1183-1196.
148. Thevenon F., Guédron S., Chiaradia M., Loizeau J-L., Poté J., *(Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes*, Quaternary Science Reviews, 30, 2011, 224-233.
149. Tobiszewski M., Namieśnik J., *PAH diagnostic ratios for identification of pollution emission sources*, Environmental Pollution, 162, 2012, 110-119.
150. Tomilson D., Wilson J., Harris C., Jeffrey D., *Problems in assessment of heavy metals in estuaries and the formation of pollution index*, Helgol Meeresunters, 33, 1980, 566-575.
151. Trzcńska-Tacik H., Stachurska-Swakoń A., *Przemiany roślinności pod wpływem zmian w gospodarowaniu przestrzeni (na przykładzie okolic Gaika-Brzezowej)* [w:] K. German, J. Balon (red.) Przemiany środowiska przyrodniczego Polski a jego funkcjonowanie. Problemy ekologii krajobrazu 10, 2001, 624-632.
152. Turekian, K. K., Wedepohl, K. H., *Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust*, Geological Society of America, Bulletin, 72, 1961, 175-192.
153. Urbaniak M., Zieliński M., Wesołowski W., Zalewski M., *PCB and heavy metal contamination in bottom sediments from three reservoirs of different catchment characteristics*, Polish Journal of Environmental Studies, 2008, 17, 6, 941-949.
154. USEPA (United States Environmental Protection Agency), *The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States*, Vol. 1: National sediment quality survey, EPA 823-R-97-006, Office of Science and Technology, Washington, DC, 1997a.
155. USEPA 3051 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, 1994.
156. USEPA 7473, Rtęć w próbkach stałych i ciekłych oznaczona przez dekompozycję, amalgamację spektrometrem absorpcji atomowej.
157. Vercruyse K., Grabowski R. C., Rickson R.J., *Suspended sediment transport dynamics in rivers: Multi-scale drivers of temporal variation*, Earth-Science Reviews, 166, 2017, 38-52.

158. Wall G. J., Wilding L. P., *Mineralogy and related parameters of fluvial suspended sediments in northwestern Ohio*, Journal of Environmental Quality, Vol. 5, 1976, 168-173.
159. Walling D. E., Collins A., Stroud R., *Tracing suspended sediment and particulate phosphorus sources in catchments*, Journal of Hydrology, Vol. 350, 2008, 274-289.
160. Walling D. E., Owens P.N., Leeks G.J.L., *Fingerprinting suspended sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK*, Hydrological Processes, Vol. 13, 1999, 955-975.
161. Walling D. E., Peart M. R., Oldfield F., Thompson R., *Suspended sediment sources identified by magnetic measurements*, Nature, Vol. 281, 1979, 110-113.
162. Walling D. E., *The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems*, Journal of Soils and Sediments, Vol. 13, 2013, 1658-1675.
163. Walling D. E., *Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems*, Science of the Total Environment, Vol. 344, 2005, 159-184.
164. Walling D. E., Webb B. W., *Water quality I. Physical characteristics*, [w:] Calow P., Petts G. (red.), *The river handbook*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1992, 48-72.
165. Walling D. E., Woodward J. C., *Tracing sources of suspended sediment in river basins: a case study of the River Culm, Devon, UK*, Marine and Freshwater Research, 46, 1995, 327-36.
166. Wiczysty A. (red.): *Zlewnia Raby jako obszar alimentacji wód i zanieczyszczeń dla zbiornika retencyjnego w Dobczycach*. Monografia – Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, 145, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 1993.
167. Wijngaard R.R., van der Perk M., van der Grift B., Nijs T.C.M., Bierkens M.F.P., *The impact of climate change on metal transport in a lowland catchment*, Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 228(3), 2017, 1-20.
168. Wójcik A., Rączkowski W., *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50000*. Arkusz Osielec (1015), PIG, Warszawa 1994.
169. Wójcik D., *Charakterystyka osadów dennych zbiornika zaporowego Dobczyce*, Ochrona Środowiska, 1(42), 1991, 31-34.
170. Wróbel Ł., Dołhańczuk-Śródka A., Kłos A., Ziembik Z., *The activity concentration of post-Chernobyl 137Cs in the area of the Opole Anomaly (southern Poland)*, Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 187(4084), 2015, 1-7.
171. Wróbel S., *Zbiornik zaporowy w Dobczycach i jego ochrona*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 235, 1980, 205-215.
172. Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell R. H., Goyette D., Sylvestre S., *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*, Organic Geochemistry, 33, 2002, 489-515.

173. Zawadzki P., *Metoda ochrony i odtwarzania pojemności zbiorników przepływowych*, Acta Scientiarum Polonorum, Formatio Circumiectus, 12(3), 2013, 141-149.
174. Zemełka G., *Contamination and environmental risk assessment of heavy metals in sediments of Dobczyce Reservoir and its tributaries – a literature review*, Geomatics and Environmental Engineering, nr 1(18), 2019, 63-77.
175. Zemełka G., *Heavy metal contamination in sediments from different recreational reservoir catchments in Poland*, 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference & Expo SGEM 2016, Conference Proceedings, Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems, Hydrology & Water Resources Vol. 1, 30.06-6.07.2016, Albena, Bułgaria, 375-381.
176. Zemełka G., Kryłów M., Szalińska van Overdijk E., *The potential impact of land use changes on heavy metal contamination in the drinking water reservoir catchment (Dobczyce Reservoir, south Poland)*, Archives of Environmental Protection, nr 2, 2019, 3-11.
177. Zemełka G., Szalińska E., *Heavy metal contamination of sediments from recreational reservoirs of urban areas and its environmental risk assessment*, Engineering and Protection of Environment, 20(1), 2017, 131-145.
178. Zemełka G., Szalińska E., *Suspended matter as water contaminant*, 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference & Expo SGEM 2016, Conference Proceedings, Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems, Hydrology & Water Resources vol. 1, 30.06-6.07.2016, Albena, Bułgaria, 697-702.
179. Zemełka G., *Water quality in recreational reservoirs in the Cracow area*, Czasopismo Techniczne, Inżynieria Środowiska, 2015, 1-Ś, 157-165.
180. Zhang J., Yang J. C., Wang R. Q., Hou H., Du X. M., Fan S. K., Liu J. S, Dai J. L., *Effect of pollution sources and soil properties on distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and risk assessment*, Science of The Total Environment, 463-464, 2013,1-10.
181. Zhang X., Liu B., *Using multiple composite fingerprints to quantify fine sediment source contributions: A new Direktion*, Geoderma, 268, 2016, 108-118.
182. Zhou H., Chang W., Zhang L., *Sediment sources in a small agricultural catchment: A composite fingerprinting approach based on the selection of potential sources*, Geomorphology, 266, 2016, 11-19.
183. Ziembik Z., Dołhańczuk-Śródka A., Waclawek M., *Assessment of the influence of soil properties on ¹³⁷Cs accumulation in of horizon in forest soils*, Nukleonika, 2010, Vol. 55(2), 205-212.

Streszczenia

Prowadzone przez minione trzy lata intensywne badania nad jakościową rolą zawiesiny unoszonej na przykładzie dwóch dopływów Zbiornika Dobczyckiego, pozwoliły odpowiedzieć na pytania dotyczące związku pomiędzy zestawami znaczników geochemicznych próbek zawiesiny unoszonej i gleb w zlewni potoku Wolnica oraz Raby i wyjaśnić wątpliwości związane ze źródłami zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej.

Stwierdzono niewielki stopień zanieczyszczenia zawiesiny unoszonej, osadu dennego i gleb: metalami ciężkimi (Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Hg), biogenami (N i P ogólny), WWA (NAPH, ACYN, ACEN, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IndP, DahA, BghiP) (również w pyłach z ulicy) oraz radioizotopami (Cs-137 oraz K-40). Oszacowane zagrożenia dla środowiska wodnego i biocenozy ze strony metali ciężkich z zastosowaniem powszechnie używanych miar oceny zanieczyszczenia również wskazały na niewielkie zanieczyszczenie. Ponadto zauważono, że zlewnia potoku Wolnica była w mniejszym stopniu zanieczyszczona niż zlewnia Raby.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono zestaw znaczników geochemicznych (*sediment fingerprints*) reprezentujący zawiesinę unoszoną w badanym przekroju zlewni potoku Wolnica oraz Raby. Jako typowy zestaw znaczników geochemicznych dla próbek zawiesiny unoszonej i gleb zlewni potoku Wolnica, zostały wybrane: Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Hg, a dla zlewni Raby: Pb, Zn, Cu, Fe i P ogólny. Natomiast zróżnicowany poziom zanieczyszczenia poszczególnych typów gleb karpackich przyczynił się do określenia pochodzenia materiału transportowanego ze zlewni do środowiska wodnego. Na tej podstawie opracowany model statystyczny wykazał, że próbki zawiesiny unoszonej zlewni potoku Wolnica pochodziły z gleb z zabudowy mieszkalnej, a Raby z gleb użytkowanych jako łąki i pastwiska.

Jak udowodniono wykorzystana w pracy metoda *sediment fingerprinting* z powodzeniem może zostać użyta w innych małych zlewniach o zróżnicowanym zagospodarowaniu terenu. W przyszłości może również wspierać analizy ilościowe zawiesiny unoszonej w innych ciekach wodnych oraz prognozy, m.in. jakości wody i sedymentacji.

ANALYSIS OF THE SUSPENDED SEDIMENT CONTAMINATION SOURCES ON THE DOBCZYCE RESERVOIR TRIBUTARIES EXAMPLE WITH USE OF THE GEOCHEMICAL MARKERS (SEDIMENT FINGERPRINTING METHOD)

Intensive three years research on the qualitative role of suspended sediment based on the example of two tributaries of the Dobczyce Reservoir allowed answering the questions regarding the relationship between geochemical marker set of suspended sediment and soil samples in the Wolnica Stream and the Raba River catchments. They also allowed clarifying doubts related to the sources of contamination of suspended sediment.

A low level of contamination of suspended sediment, bottom sediments and soils was found using heavy metals (Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Hg), biogens (total N and P), PAH (NAPH, ACYN, ACEN, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IndP, DahA, BghiP) (also in street dust) and radioisotopes (Cs-137 and K-40). The environmental risk assessment of the aquatic environment and biocenosis of heavy metals using commonly known pollution assessment methods have also shown low contamination. Furthermore, it was noticed that the Wolnica Stream catchment was less contaminated than the Raba River catchment.

Based on the research, geochemical marker set of suspended sediment in the Wolnica Stream and the Raba River catchments was determined. Lead, zinc, cadmium, copper, nickel and mercury were selected as a typical geochemical marker set for suspended sediment and soil samples of the Wolnica Stream catchment and lead, zinc, copper, iron and total phosphorus were selected of the Raba River catchment. However, differential contamination level of individual types of Carpathian soils contributed to the determination of the origin of the material transported from the catchment to the aquatic environment. On this basis, the statistical model showed that suspended sediment samples of the Wolnica Stream catchment originated from residential soils. On the other hand, suspended sediment samples of the Raba River catchment originated from meadows and pastures.

As proven, the sediment fingerprinting method deployed in these studies can be successfully used in other small catchments with diversified land use management. In the future, it may also support quantitative analyzes of suspended sediment in other catchments and forecasts among others water quality and sedimentation.