

Zbigniew ŚLUSARCZYK, Ewa SZALIŃSKA, Piotr MIERNIK

Politechnika Krakowska, Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Dane monitoringowe w bilansowaniu ładunku zawiesiny i chromu w zlewni zbiornika Czorsztyńskiego

Przedstawiono problemy związane z bilansowaniem ładunku zawiesiny i chromu w zlewni zbiornika Czorsztyńskiego w oparciu o dostępne dane z monitoringu jakości wód płynących. Chrom, będący jedynym zanieczyszczeniem metalicznym w tej zlewni, występującym w stężeniach mogących powodować oddziaływanie na środowisko wodne, pochodzi z lokalnych garbarni zrzucających ścieki w sposób niekontrolowany do okolicznych odbiorników. Pozyskane z bazy wyników monitoringowych dane, dotyczące wielkości przepływów i stężeń zawiesiny, uzupełniono wynikami badań dotyczących stężeń chromu w wodzie i zawieszynie. W efekcie obliczeń opartych na modelach regresji ustalono, że poziom akumulacji zawiesiny w zbiorniku wynosi kilkanaście tysięcy ton w roku o średnich przepływach. Realny poziom akumulacji chromu wynosi dla tej zlewni około 10 ton/rok. Przytoczony w artykule przykład potwierdza, że szacowanie wielkości ładunków zanieczyszczeń na podstawie dostępnych danych monitoringowych obarczone jest dużym błędem wynikającym z niewielkiej częstotliwości pomiarów.

Słowa kluczowe: zawiesina, chrom, zbiornik Czorsztyński, akumulacja zanieczyszczeń

Wprowadzenie

Głównym wyzwaniem w bilansowaniu ładunków zawiesiny i metali w systemach wodnych jest najczęściej brak dostatecznej ilości danych dotyczących zarówno stężeń, jak i towarzyszących im przepływów. Dodatkowo, mnogość procesów i przemian, jakim podlegają metale w wodach (np. adsorpcja, desorpcja, strącanie, kompleksacja), utrudniają prawidłowe sformułowanie zależności umożliwiających oszacowanie ładunku danego zanieczyszczenia [1]. Problematyczne jest również oszacowanie całkowitego ładunku metalu, dysponując najczęściej jedynie wyrzykowymi pomiarami stężeń metali w fazie rozpuszczonej (próbka filtrowana), co jest najczęstszą praktyką laboratoryjną instytucji prowadzących badania z zakresu oceny jakości wód.

Zlewnia górnego Dunajca wraz ze zbiornikiem Czorsztyńskim wydaje się być doskonałym przykładem niewielkiej zlewni, w której chrom, pochodzący z miejscowego przemysłu garbarskiego, jest jedynym zanieczyszczeniem metalicznym, występującym w stężeniach mogących powodować oddziaływanie na środowisko wodne. Dodatkowym atutem wyboru tej zlewni jako obiektu rozważań jest również występowanie zbiornika zaporowego, pełniącego rolę pułapki dla transpor-

towanych przez Dunajec osadów. Zlewnia ta jest obiektem rutynowych badań w ramach monitoringu jakości wód powierzchniowych płynących, prowadzonego przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie (WIOŚ). W latach 1999-2001 prowadzono w niej również badania dotyczące obiegu chromu w środowisku wodnym, we współpracy Politechniki Krakowskiej, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz Instytutu F.-A. Forela w Genewie.

Prezentowane poniżej obliczenia stanowią próbę wykorzystania dostępnych danych monitoringowych, udostępnionych przez WIOŚ, oraz wyników badań nad obiegiem i przemianami chromu [2, 3] do przeprowadzenia bilansu ładunków zawiesiny oraz chromu, wprowadzanych i wyprowadzanych ze zbiornika Czorsztyńskiego. Pierwotny cel Autorów, którym miało być proste oszacowanie akumulacji ładunków wymienionych zanieczyszczeń w napełnionym w 1997 roku zbiorniku, przekształcił się w trakcie obliczeń w dyskusję na temat samych danych. Opisane poniżej w artykule dane pochodzące z różnych programów badawczych okazały się bowiem w dużej części niespójne, a wyniki obliczeń w przypadku akumulacji chromu dawały wyniki różniące się nawet o rząd wielkości.

Celem głównym pracy pozostaje zatem oszacowanie akumulacji ładunków zawiesiny i chromu w zbiorniku Czorsztyńskim, jednakże celem równorzędnym jest przedstawienie zaskakująco dużego rozrzutu wyników otrzymanych za pomocą typowych metod z obliczaniem średnich czy standardowych modeli regresji w oparciu o diskutowane dane.

1. Metodyka pracy

Wyjściową koncepcję prowadzącą do rozwiązania postawionego problemu (wielkość akumulacji zawiesiny i chromu w zbiorniku Czorsztyńskim) stanowiło założenie, że większość chromu wprowadzana jest do zbiornika w fazie stałej, zatem podstawą do rozważań był bilans zawiesiny wprowadzanej i wyprowadzanej ze zbiornika. Do rozważań tych przyjęto uproszczenie, polegające na założeniu, że większość ładunku dostarczana jest za pośrednictwem głównych dopływów zbiornika - Dunajca oraz Białki Tatrzańskiej. Przyjęto zatem na potrzeby tych rozważań, że wielkość ładunku zawiesiny zatrzymywanej w zbiorniku będzie stanowić różnicę pomiędzy ładunkiem obliczonym dla przekrojów pomiarowych powyżej i poniżej zbiornika. Dane dla tego bilansu (tab. 1) pochodziły z archiwów Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie, Delegatury w Nowym Sączu, Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Krakowie oraz Zespołu Zbiorników Niedzica SA. Z uwagi na niekompletność tych danych zastosowano procedury kompensacyjne przedstawione w podrozdziale „Dane monitoringowe w zlewni górnego Dunajca”.

Bilans ładunku chromu wprowadzanego do zbiornika Czorsztyńskiego oparto na zależnościach pomiędzy stężeniami chromu w fazie rozpuszczonej i stałej, ustalonych na podstawie wyników badań uzyskanych w ramach projektu badawczego realizowanego w latach 1999-2001, prowadzonego przez Politechnikę

Krakowską, Akademię Górniczo-Hutniczą oraz Instytut F.-A. Forela. Dane te zostały uzupełnione wynikami stężeń chromu w odpływie z oczyszczalni ścieków w Nowym Targu, udostępnionymi przez Miejski Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Nowym Targu. Sposób wykonywania oznaczeń przez poszczególne instytucje został przedstawiony w podrozdziale „Oznaczenia laboratoryjne”.

Tabela 1

Dane wykorzystane w bilansie zawiesiny i chromu w zlewni zbiornika Czorsztyńskiego

Parametr	Rzeka/Przekrój	Okres	Częstotliwość	Źródło
Zawiesina, g/l	Dunajec/Knurów	1990-1992 1997-1999 2001	stężenia chwilowe, raz w miesiącu	WIOŚ
	Białka/Trybsz	1990-1992		
Chrom, µg/l (stężenie w wodzie)	Dunajec/Waksmund	1999-2001	stężenia chwilowe, raz w miesiącu	[2]
	Dunajec/Knurów			
	Dunajec/Sromowce W.			
	Białka/Trybsz			
Chrom, µg/l (stężenie w wodzie)	Dunajec/Waksmund	2001	stężenia średniodobowe, przez okres 2 m-cy	
Chrom, µg/l (stężenie w odpływie z oczyszczalni)	Oczyszczalnia w Nowym Targu (odpływ do Dunajca)	1998-2005	stężenia chwilowe, codzienne	MZWIK Nowy Targ
Przepływ, m ³ /s	Dunajec/Kowaniec	1990-1992 1997-2001	średniodobowe, codzienne	IMGW
	Białka/Trybsz	1990-1992		
	Dunajec/Sromowce W.	1997-2001	średniodobowy odpływ ze zbiornika codzienny	ZZW Niedzica S.A.

Sposób prowadzenia obliczeń akumulacji zawiesiny i chromu został przedstawiony w podrozdziałach „Akumulacja zawiesiny w zbiorniku Czorsztyńskim” oraz „Akumulacja chromu w zbiorniku Czorsztyńskim”.

2. Charakterystyka rejonu badań

Rzeka Dunajec bierze swój początek od połączenia Czarnego i Białego Dunajca w miejscowości Kowaniec koło Nowego Targu. Średni roczny (1951-1980) przepływ Dunajca w tym przekroju wynosi 13,9 m³/s. W poszczególnych miesiącach daje się zauważyć znaczną zmienność przepływów Dunajca, z maksimami (ponad 20 m³/s) obserwowanymi w okresie topnienia śniegu oraz występowania deszczy świętojańskich. Stany niżówkowe (6÷8 m³/s) w tej zlewni występują w okresie jesienno-zimowym [4]. Oddany do użytku pod koniec lat 90. zespół zbiorników wodnych Czorsztyn - Sromowce Wyżne (ZZW Niedzica S.A.), z zaporą zlokalizowaną w 173,3 km Dunajca (od ujścia do Wisły) stanowi rezerwuuar

wody o średniej pojemności 168 mln m³. Na odcinku pomiędzy przekrojem Kowaniec a zbiornikiem Dunajec zasilany jest przez wiele pomniejszych dopływów, których sumaryczny przepływ szacowany jest na około 9÷15% całkowitego przepływu w rzece. Drugi co do wielkości dopływ zbiornika stanowi Białka Tatrzańska. Średni roczny przepływ tej rzeki (1996-1999) w przekroju Trybsz wynosi 7 m³/s i wykazuje podobną zmienność sezonową co przepływ w Dunajcu. W północnej części do zbiornika uchodzi dodatkowo wiele drobnych strumieni spływających ze zboczy Gorców. Całkowity średni dopływ do zbiornika szacowany jest na około 25 m³/s. W części południowej największym dopływem jest Niedziczanka (2,1 m³/s), która uchodzi bezpośrednio do zbiornika wyrównawczego Sromowce Wyżne.

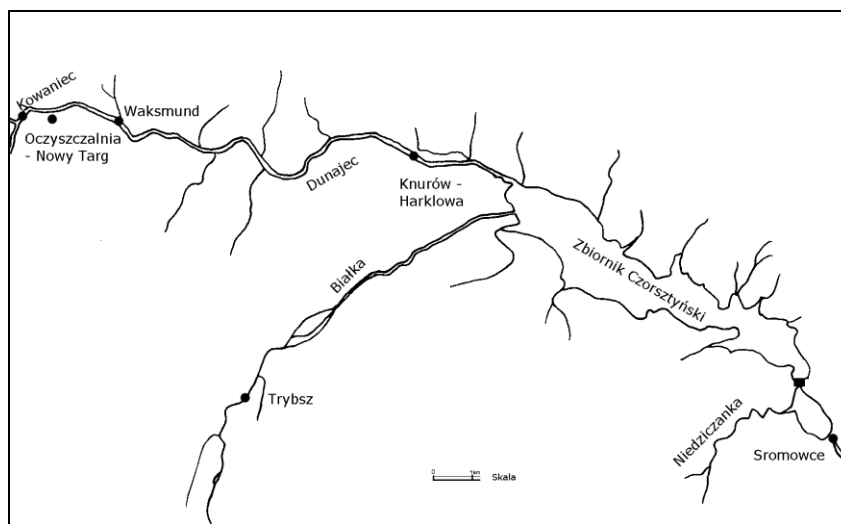
Głównym źródłem występowania chromu w Dunajcu jest działalność licznych garbarni skupionych na terenie powiatu nowotarskiego. Garbarnie w procesie uszlachetniania skór wykorzystują zasadowe sole chromu Cr(III) w postaci tzw. brzezki garbującej, która stanowi główny składnik ścieków zrzucanych z zakładów garbarskich. Szacuje się, że około 300 garbarni prowadzi działalność w zlewni zbiornika Czorsztyńskiego, przy czym tylko połowa z nich odprowadza ścieki za pośrednictwem oczyszczalni [2]. Z tego też względu całkowita ilość chromu zrzucanego do wód Dunajca jest trudna do oszacowania.

Zasadniczym elementem wpływającym na obieg chromu w środowisku wodnym jest fakt występowania Cr(III) głównie w postaci związanej z frakcją koloidalną, co powoduje szybkie usuwanie chromu z wody na drodze procesów adsorpcji, koagulacji i sedymentacji [5]. Wytrącanie chromu z wody na skutek wymienionych wyżej procesów sprzyja akumulacji chromu w osadach dennych, a także powoduje spadek stężeń chromu ogólnego w wodzie wraz ze wzrostem odległości od bezpośredniego punktu zrzutu ścieków. Rozkład stężeń chromu w osadach przejawia zatem znaczną zmienność przestrzenną, ale również i czasową. Na skutek występowania wysokich stanów wód w Dunajcu w okresie topnienia śniegu (kwiecień-maj) oraz deszczy świętojańskich (czerwiec-lipiec) stężenie w osadach dennych zmniejsza się do wartości bliskich tłu geochemicznemu tego pierwiastka (poniżej 100 µg/g s.m.). Wyplukiwany wraz z osadami i zawieszoną chrom jest transportowany do zbiornika Czorsztyńskiego, gdzie ulega ponownemu wytrąceniu, a następnie akumulacji w osadach [2, 3].

3. Dane monitoringowe w zlewni górnego Dunajca

Badania monitoringowe prowadzone przez WIOŚ w zlewni górnego Dunajca wchodzi w zakres programu badań prowadzonego w ramach podsystemu monitoringu jakości wód. Na przestrzeni lat 1977-2005 program ten realizowany był w różnych stanowiskach pomiarowych, w zależności od aktualnie obowiązującego Programu Państwowego Monitoringu Środowiska. Do stanowisk tych zaliczono następujące przekroje na Dunajcu: Kowaniec, Waksmund, Harkłowa oraz Sromowce Wyżne i Trybsz na Białce Tatrzańskiej (rys. 1). Po oddaniu do użytkowania zbiornika Czorsztyńskiego (1997) do badań włączono również stanowi-

sko na zbiorniku, w sąsiedztwie przystani Zamajerz. Dostępne wyniki badań nie są ciągłe w czasie ani też lista mierzonych i oznaczanych parametrów i wskaźników nie pokrywa się ze sobą w poszczególnych latach dla wymienionych przekrojów. Zmianom ulegała również częstotliwość poborów prób, która wahała się w granicach 4-24 razy w ciągu roku w zależności od przekroju, okresu i rodzaju wskaźnika [4]. Dodatkowym utrudnieniem w bilansowaniu ładunków zanieczyszczeń jest również fakt, że udostępnione przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMGW) dane dotyczące przepływów nie pokrywają się lokalizacyjnie ze stanowiskami WIOŚ-u.



Rys. 1. Lokalizacja punktów pomiarowych na rzekach Dunajec i Białka

Jak już wspomniano, początkowe, proste zamierzenie Autorów, polegające na zbilansowaniu ilości zawiesiny i chromu wprowadzanego i wyprowadzanego do/ze zbiornika Czorsztyńskiego w latach 1999-2001, musiało zostać uzupełnione o dodatkowe czynności, mające na celu kompensację brakujących danych. Pierwotnie bilans zawiesiny miał zostać wykonany w oparciu o dane dla przekroju zlokalizowanego bezpośrednio przed zbiornikiem (Knurów-Harkłowa) oraz danych dla przekroju bezpośrednio poniżej zrzutu ze zbiornika wyrównawczego (Sromowce Niżne). Ze względu jednak na fakt, że jedyne dostępne dane hydrologiczne dla górnego Dunajca przed zbiornikiem dotyczą przekroju Kowaniec, wielkości przepływów dla przekroju Knurów-Harkłowa wygenerowano na ich podstawie, uwzględniając przyrost zlewni pomiędzy tymi przekrojami. Szacując ładunek zawiesiny wypływający z zespołu zbiorników, posłużono się danymi dotyczącymi wielkości odpływu z zespołu zbiorników udostępnionymi przez ZZW Niedzica S.A.

W celu uproszczenia obliczeń oraz z uwagi na brak danych dotyczących wielkości przepływu oraz stężeń zawiesiny i chromu w wodzie pominięto w obliczeniach wszystkie dopływy zbiornika, poza Białką Tatrzańską. Ponieważ jednak je-

dyne dostępne dane monitoringowe dla tej rzeki z relatywnie zbliżonego okresu pochodziły z lat 1990-1992, dla uzyskania danych dla właściwego okresu bilansowego posłużono się związkiem pomiędzy przepływami i wielkościami stężeń zawiesiny dla Białki Tatrzańskiej i Dunajca w przekroju Knurów-Harkłowa. Szczegóły obliczeń przedstawione zostały w rozdziale dotyczącym akumulacji zawiesiny.

Ponieważ zarówno stężenia chromu, jak i pozostałych metali są badane w wodach górnego Dunajca w ramach monitoringu prowadzonego przez WIOŚ zaledwie 4 razy w roku, na potrzeby wykonania bilansu ładunku chromu zostały wykorzystane inne, dostępne Autorom, dane. Posłużono się wynikami badań dotyczących przemian i obiegu chromu w zlewni zbiornika Czorsztyńskiego, przeprowadzonych w latach 1999-2001 [2]. Dane dotyczyły punktów pomiarowych na Dunajcu powyżej zbiornika: Waksmund i Knurów-Harkłowa oraz w przekroju bezpośrednio tuż za zbiornikiem wyrównawczym Sromowce Wyżne (rys. 1). W interpretacji wyników przeprowadzonego bilansu wykorzystano także dane z oczyszczalni ścieków w Nowym Targu z lat 1998-2005, udostępnione przez Miejski Zakład Wodociągów i Kanalizacji (MZWiK) w Nowym Targu. Zrzut oczyszczonych ścieków z oczyszczalni w Nowym Targu znajduje się na prawym brzegu Dunajca, około 2,5 km powyżej przekroju Waksmund. Zakres zgromadzonych danych przedstawiono w tabeli 1.

4. Oznaczenia laboratoryjne

Uzyskane z WIOŚ wyniki dotyczyły stężeń chwilowych zawiesiny oraz chromu ogólnego w fazie rozpuszczonej w próbkach pobieranych raz w miesiącu w przekrojach Kowaniec, Trybsz oraz Sromowce Wyżne (rys. 1). Zgodnie ze standardami i metodologią stosowanymi w Inspektoratach Ochrony Środowiska, stężenie zawiesiny zostało oznaczone metodą wagową, a chrom ogólny metodą ICP. Zakres stężeń zawiesiny kształtował się zwykle w przedziale $1\div 30$ mg/l (incydentalnie, w dwóch przypadkach stężenie zawiesiny przekroczyło 130 mg/l), natomiast chromu ogólnego na poziomie kilku mikrogramów na litr.

W próbkach chwilowych, pobieranych w latach 1999-2001 z częstotliwością około raz w miesiącu z przekrojów Waksmund, Knurów-Harkłowa, Sromowce Wyżne oraz Trybsz [2], po poddaniu ich filtracji (0,45 mm) oznaczano chrom ogólny w fazie rozpuszczonej za pomocą metody katalitycznej adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej (CAAdSV) [6]. Limit detekcji dla tej metody wynosił $0,005$ $\mu\text{g/l}$, a oznaczony zakres stężeń wahał się w granicach od 0,05 do $89,20$ $\mu\text{g/l}$. W tych samych próbkach, w celu wyznaczenia wielkości frakcji chromu związanego z fazą stałą wyznaczano również stężenie chromu w zawieszynie. Stężenie to, po poddaniu sączków ekstrakcji z 2N HNO_3 [7], oznaczano za pomocą metody ICP-MS (HP-4500 Agilent) z limitem detekcji $0,01$ $\mu\text{g/l}$. Stężenia chromu w zawieszynie, zaprezentowane w pracy w $\mu\text{g/l}$ w celu naświetlenia różnicy pomiędzy chromem w fazie stałej i rozpuszczonej, mieściły się w granicach $0,01\div 37,93$ $\mu\text{g/l}$.

Dodatkowo, w okresie 2 miesięcy intensywnej produkcji zakładów garbarskich pobierano próbki średniodobowe w przekroju Waksmund, za pomocą przenośnego urządzenia do ciągłego poboru próbek STREAMLINE 800 SL firmy American SI GMA Inc. W próbkach tych oznaczono zawartość chromu całkowitego w fazie rozpuszczonej. Stężenia te wahały się w granicach od 1,78 do 8,48 $\mu\text{g/l}$. Urządzenie to, ze względów bezpieczeństwa, zostało zainstalowane w budynku elektrowni wodnej, zlokalizowanej na prawym brzegu Dunajca w przekroju Waksmund, podczas gdy próbki chwilowe pobierane były w tym samym przekroju na brzegu lewym.

5. Akumulacja zawiesiny w zbiorniku Czorsztyńskim

Ze względu na istotną rolę, jaką zawiesina odgrywa w transporcie chromu, obliczenia ilości chromu wnoszonego do zbiornika zostały oparte o jej bilans. Bilans zawiesiny wpływającej i wypływającej ze zbiornika Czorsztyńskiego w typowych latach, bez wielkich wezbrań był również ważnym sprawdzianem niesprzeczności pozyskanych danych.

Do szacowania wielkości akumulacji zawiesiny w zbiorniku Czorsztyńskim wybrano okres 1998-1999 ze względu na stosunkowo kompletne dane w przekrojach wodowskazowych Knurów-Harkłowa i Sromowce w latach 1997-1999 (tab. 1). Rok 1997 pominięto w obliczeniach ze względu na powódź, a także trwający jeszcze proces napełniania zbiornika. Ze względu na brak danych dotyczących stężenia zawiesiny w rzece Białce w tych latach postanowiono je oszacować na podstawie danych z innego okresu, w którym zgromadzono pomiary dotyczące przepływów i stężenia zawiesiny dla obydwu rzek. Badając zależności stężenia zawiesiny w Białce od przepływu - $c_{\text{zawB}}(Q_{\text{B}})$ oraz stężenia zawiesiny w Białce od stężenia zawiesiny w Dunajcu - $c_{\text{zawB}}(c_{\text{zawD}})$ dla kompletnych serii danych z lat 1990-1992 (pomiary raz na miesiąc) określono w obydwu przypadkach statystycznie istotne współczynniki korelacji liniowej, równe odpowiednio: 0,53 i 0,83. Z analizy powyższych danych wynikało także, że przedział wartości zmiennych niezależnych Q_{B} i c_{zawD} z lat 1990-1992 jest węższy niż tych wykorzystywanych do wyznaczania c_{zawB} z lat 1998-1999, co zwykle skutkuje zwiększonymi błędami oszacowań.

Ze względu na silniejszą korelację dla zależności $c_{\text{zawB}}(c_{\text{zawD}})$ postanowiono skorzystać właśnie z tego związku przy wyznaczaniu wartości stężeń zawiesiny w Białce. Ograniczono się do modeli opisanych zależnością liniową i kwadratową. W konsekwencji rozpatrzono i wyestymowano parametry następujących czterech modeli regresji (M1-M4):

M1 - Klasyczny model liniowy dwuparametrowy:

$$c_{\text{zawB}} = \alpha_a c_{\text{zawD}} + \beta_a \quad (1)$$

M2 - Model liniowy jednoparametrowy (zaczepiony w początku układu współrzędnych):

$$c_{\text{zawB}} = \alpha_b c_{\text{zawD}} \quad (2)$$

M3 - Model kwadratowy (zależność opisana trójmianem):

$$c_{zawB} = \alpha_c c_{zawD}^2 + \beta_c c_{zawD} + \gamma_c \quad (3)$$

M4 - Model kombinowany kwadratowo-liniowy:

$$c_{zawB} = \begin{cases} \alpha_d c_{zawD}^2 + \beta_d c_{zawD} + \gamma_d & \text{dla } c_{zawD} \leq c_{zawDgr} \\ \delta_d (c_{zawD} - c_{zawDgr}) + \varepsilon_d & \text{dla } c_{zawD} \geq c_{zawDgr} \end{cases} \quad (4)$$

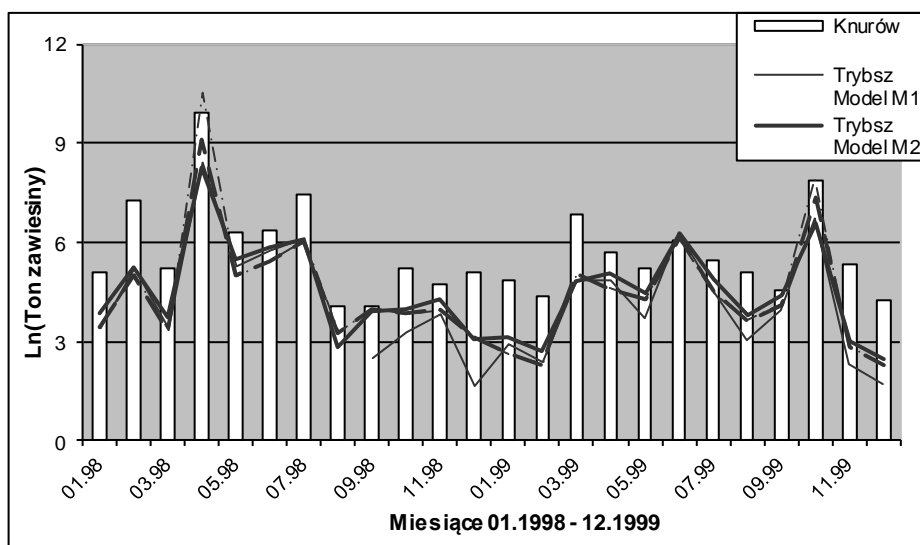
gdzie:

c_{zawB} , c_{zawD} - stężenie zawiesiny odpowiednio w rzekach Białce i Dunajcu,

c_{zawDgr} - wartość graniczna stężenia zawiesiny w Dunajcu, dla której następuje zmiana postaci zależności w modelu M4,

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon_{(a-d)}$ - stałe modeli.

Z zastosowanych modeli liniowych (rys. 2) najmniejszą wariancją charakteryzował się model M1 opisany równaniem (1), jednak wadą tego modelu jest wyznaczanie niefizycznych (ujemnych) wartości stężeń w Białce dla bardzo małych stężeń zawiesiny w Dunajcu. Model opisany zależnością kwadratową M3 (równanie (3)), opisując stężenia spoza przedziału, dla którego został wyestymowany, wprowadził największe błędy. Zmodyfikowano ten model, przedłużając go liniowo (styczna) dla dużych wartości stężeń w Dunajcu. Model kombinowany (równanie (4)), zachowując niską wariancję dla stężeń niskich i średnich, pozostawiał także ograniczony błąd dla rzadkich, skrajnie dużych stężeń w Dunajcu.



Rys. 2. Miesięczne ładunki zawiesiny w Białce (przekrój Trybsz) otrzymane przy użyciu modeli M1-M4. Wykres słupkowy ilustruje ładunki w Dunajcu (przekrój Knurów). Skala logarytmiczna

W tabeli 2 zamieszczono wyniki symulacji rocznej akumulacji zawiesiny w zbiorniku Czorsztyńskim za pomocą modeli M1-M4 w okresie 1998-1999. Stężenia wyznaczone na podstawie tych modeli łącznie ze znanymi przepływami na rzece Białce pozwoliły policzyć ładunki zawiesiny transportowane przez przekrój Trybsz. Ładunki zawiesiny na rzece Dunajec otrzymano wprost z pomiarów stężeń zawiesiny i przepływów w przekroju Knurów przed zbiornikiem i przekroju Sromowce za zbiornikiem. Obliczone według tych zależności średnie ładunki zawiesiny akumulowanej w zbiorniku Czorsztyńskim wahają się w granicach 13÷30 tys. t/rok, osiągając największą wielkość przy wykorzystaniu modelu M3 z uwagi na omówione powyżej ograniczenia tego modelu.

Tabela 2

Średnie ładunki zawiesiny (ton/rok) akumulowane w zbiorniku Czorsztyńskim

Model	Średni roczny ładunek zawiesiny dopływającej do zbiornika Dunajcem	Średni roczny ładunek zawiesiny dopływającej do zbiornika Białką	Średni roczny ładunek zawiesiny wypływający ze zbiornika	Akumulacja zawiesiny	Zakumulowana zawiesina jako % zawiesiny dopływającej
M1	15 800	3800	6250	13 350	68
M2		3650		13 200	68
M3		20 800		30 350	83
M4		6500		16 050	72

Z oszacowania wynika, że dla lat bez większych wezbrań poziom akumulacji zawiesiny w zbiorniku wynosi kilkunastie tysięcy ton na rok. Wielkość ta świadczy o około 70% skuteczności zbiornika w zatrzymywaniu zawiesiny dopływającej z terenu zlewni, co pozostaje w zgodzie z wartościami cytowanymi dla innych zbiorników [8, 9]. Trzeba jednak pamiętać, że pojedyncze większe wezbranie może wprowadzić do zbiornika wielokrotnie większą objętość zawiesiny niż w pozostałym okresie średniego przepływu. Przyjmując gęstość zawiesiny na poziomie 0,7 t/m³ [10], otrzymujemy wielkość akumulacji na poziomie 18,8÷43,4 tys. m³/rok, co mieści się w szerokich szacunkach wielkości zamulania tego zbiornika (7÷138 tys. m³/rok), prowadzonych za pomocą różnych metod obliczeniowych [10].

Wyniki modelowania bilansu ładunku zawiesiny w zbiorniku Czorsztyńskim wskazują też na wystarczającą do budowy modeli regresji dokładność i niesprzeczność danych pomiarowych. Tym niemniej wspomniana wyżej niekonsekwencja dotycząca okresów i lokalizacji pomiarów poszczególnych zanieczyszczeń (w tym przypadku zawiesiny) stanowi wyraźne utrudnienie i powiększa błąd szacowania innych zanieczyszczeń, zależnych od wielkości zawiesiny.

6. Akumulacja chromu w zbiorniku Czorsztyńskim

Z uwagi na fakt, że pomiary stężeń chromu całkowitego w wodzie pobranej w omawianych przekrojach Dunajca były nieregularne, to zdecydowano się na obliczenie ładunku dla 2001 roku, a następnie dokonanie na tej podstawie oszacowania dla innych lat. Rok 2001 został wybrany dlatego, że dla tego roku dysponowano największą ilością danych. Oszacowania akumulacji ładunku chromu w zbiorniku Czorsztyńskim dokonano z uwzględnieniem comiesięcznych pomiarów poniżej zbiornika w przekroju Sromowce (roczny ładunek wypływający ze zbiornika L0) i czterech różnych serii pomiarów powyżej zbiornika na Dunajcu, wyodrębniając w ten sposób 4 warianty ładunków rocznych wpływających do zbiornika (L1-L4) dla:

- L1 - pomiarów chwilowych dla próbek pobieranych na lewym brzegu Dunajca w miejscowości Waksmund wykonywanych raz na miesiąc,
- L2 - średnich dobowych pomiarów stężeń chromu na prawym brzegu Dunajca w przekroju Waksmund w okresie od 12 października 2001 do 10 grudnia 2001 r.,
- L3 - pomiarów chwilowych stężeń chromu w wodzie w przekroju Knurów-Harkłowa powyżej zbiornika wykonywanych raz na miesiąc,
- L4 - średnich dobowych ładunków chromu na wylocie z oczyszczalni ścieków w Nowym Targu (prawy brzeg Dunajca) z wielolecia 1998-2005.

W przypadku wariantów L1, L2 i L3 dane dotyczące stężeń chromu uzupełniono przepływami średniodobowymi dla Dunajca w odpowiednich przekrojach, uzyskanymi poprzez przeliczenie wartości dla przekroju Kowaniec, a w przypadku L0, L1 i L3 także stężeniem zawiesiny w danym dniu.

Z uwagi na fakt, że dane dotyczące stężeń chromu, którymi dysponowano dla serii pomiarowych L0, L1 i L2, dotyczyły wyłącznie stężenia chromu w fazie rozpuszczonej, do szacunkowej oceny stężeń chromu w zawieszynie użyto współczynnika rozdziału K_d [11]. Współczynnik ten służy do szacunkowej oceny rozdziału stężeń pomiędzy poszczególnymi fazami na podstawie poniższego równania:

$$C_z/C_r = K_d \times M \quad (5)$$

gdzie:

C_z - stężenie chromu związanego z zawiesiną, $\mu\text{g/l}$,

C_r - stężenie chromu w wodzie (faza rozpuszczona), $\mu\text{g/l}$,

K_d - współczynnik rozdziału, l/kg ,

M - stężenie zawiesiny w wodzie, kg/l .

Powyższy wzór zastosowano do obliczenia stężenia chromu i w konsekwencji ładunku chromu dla przekrojów Sromowce, Knurów i Waksmund. Wartości współczynnika K_d dla tych przekrojów otrzymano z wcześniejszych badań [2]. Wartość współczynnika K_d przyjęto równą $2,73\text{E}+05$ l/kg w Sromowcach, $1,37\text{E}+05$ l/kg w Knurowie-Harkłowej i $1,50\text{E}+05$ l/kg w Waksmundzie. Umożliwiło to zgrubne oszacowanie tej części ładunku chromu, która związana jest z zawiesiną.

Dalsze obliczenia przebiegały dla powyższych wariantów tak samo: z uwzględnieniem przepływów określano ładunki chromu w dniach pomiaru, a następnie uśredniano z jednakową wagą w odniesieniu do całego 2001 roku.

W wariantcie L4 przeanalizowano wprost ładunki chromu wprowadzane do Dunajca wraz z oczyszczonymi ściekami zrzucanymi do Dunajca przez oczyszczalnię w Nowym Targu w latach 1998-2005. Stwierdzono, że średnie w ciągu roku ładunki chromu w Dunajcu z tego źródła zawierają się w przedziale od 0,05 do 0,08 g/s. Ze względu na to, że wartości te nie obejmują części ładunku wprowadzanego z innych źródeł ścieków garbarskich, należy w ten sposób obliczone roczne ładunki chromu w Dunajcu traktować jako niedoszacowane.

Szacując roczną akumulację całkowitego chromu (rozpuszczonego i związanego z zawiesiną) w zbiorniku Czorszyńskim, do bilansu chromu z punktów pomiarowych na Dunajcu, dołączono szacunkowe wartości ładunku chromu dla rzeki Białki. Z uwagi na fakt, że poziom stężenia chromu w Białce jest niewielki (brak źródeł zanieczyszczenia tym metalem), założono na podstawie dostępnych wyników [2], że w bilansie ładunku chromu stężenia tego metalu w Białce stanowią ok. 3% stężeń w przekroju Knurów-Harkłowa. Brak pomiarów zawiesiny w przekroju Trybsz uzupełniono wielkościami wynikającymi z rozpatrywanych wcześniej modeli regresji M1 do M4. Posłużono się także współczynnikiem K_d , który dla Trybsza przyjęto równy $2,5E+05$. Uzyskany niewielki rozrzut wyników dla poszczególnych modeli (M1-M4), w zakresie $0,054 \div 0,069$ t/rok, wyraźnie nie przystaje do dość znacznego rozrzutu szacowanej zawiesiny na rzece Białce w latach 1998-1999 (rys. 2, tab. 2). Wynika on nie tylko z mniejszych wartości stężeń zawiesiny w przekroju Knurów w 2001 roku, ale przede wszystkim z mniejszych stężeń chromu przy większych przepływach niosących dużą ilość zawiesiny.

W tabeli 3 zebrano oszacowane ładunki chromu dla wariantów L1-L4 z uwzględnieniem L0 dla ładunku chromu wypływającego ze zbiornika. Wariant L4 przedstawiono jako: L4a - minimum i L4b - maksimum z wielolecia 1998-2005. Jak wynika ze sposobu obliczeń, w poniższych oszacowaniach założono proste przenoszenie ładunków chromu z punktu pomiarowego do zbiornika. Założenie to, niesłuszne w przypadku krótkich i średnich okresów czasu, nabiera znaczenia przy długich, wieloletnich okresach.

W tabeli 3 wyraźnie uwidacznia się rozbieżność pomiędzy wielkościami ładunku chromu, oszacowanymi w przekroju Waksmund na podstawie stężeń chwilowych i średniodobowych (L1 i L2), w próbkach pobieranych na przeciwnych brzegach tego samego przekroju. Ponad 10-krotna różnica pomiędzy wynikami dla tych wariantów wskazuje na istnienie nieudokumentowanych, lokalnych źródeł zrzutu ścieków garbarskich w bezpośrednim sąsiedztwie punktu poboru próbek chwilowych (lewy brzeg). Hipotezę tę w jakimś stopniu potwierdza fakt zgodności wyników wariantu L2 (prawy brzeg) z wynikami oszacowań otrzymanych dla wariantu powstałego w oparciu o dane z oczyszczalni ścieków (L4), której zrzut znajduje się również na prawym brzegu rzeki w odległości ok. 2 km powyżej punktu poboru próbek.

Tabela 3

Średnie ładunki chromu (t/rok) wprowadzane i wypływające ze zbiornika Czorsztyńskiego

Model	Ładunek chromu dopływający do zbiornika Dunajcem	Ładunek chromu dopływający do zbiornika Białką	Ładunek chromu wypływający ze zbiornika	Akumulacja chromu	Chrom zakumulowany jako % chromu wpływającego do zbiornika
L1 - Waxmund - stężenia chwilowe 2001	21,1	0,6	0,8	20,9	96
L2 - Waxmund - stężenia średniodobowe 2001	1,9			1,7	68
L3 - Knurów - stężenia chwilowe 2001	10,6			10,4	93
L4a - Nowy Targ - ładunki średniodobowe, 1998-2005 minimalne	1,5			1,3	63
L4b - Nowy Targ - ładunki średniodobowe 1998-2005 maksymalne	2,5			2,3	74

Na podstawie wyników wariantu L3, opartego na obliczeniach dla przekroju Knurów-Harkłowa, poniżej którego praktycznie nie ma zlokalizowanych żadnych potencjalnych źródeł zrzutu ścieków garabrskich, można przyjąć, że realny poziom akumulacji chromu wynosi około 10 ton/rok. Ponad 90% skuteczność zbiornika Czorsztyńskiego w zatrzymywaniu ładunku chromu potwierdza jego funkcje pułapki nie tylko dla zawiesiny, ale także dla zanieczyszczeń transportowanych wraz z nią.

Podsumowanie

Przytoczony przykład potwierdza, że tak istotna kwestia z punktu widzenia funkcjonowania zbiornika Czorsztyńskiego, jak wielkość wprowadzanego ładunku zawiesiny i chromu, jest możliwa do oszacowania jedynie w bardzo przybliżony sposób. W artykule przedstawiono problemy związane z szacowaniem ładunku zawiesiny i chromu, które przeprowadzono na podstawie dostępnych danych dla zlewni zbiornika Czorsztyńskiego. W przypadku zawiesiny zasadniczym problemem okazała się niekompletność danych. Problem ten został jednak w prosty sposób przezwyciężony poprzez wykorzystanie związków pomiędzy stężeniami zawiesiny dla obu dopływów zbiornika w celu uzupełnienia danych.

W przypadku chromu próba wykorzystania wyników badań pochodzących z programów o różnych założeniach badawczych doprowadziła do ogromnej rozbieżności w uzyskanych wynikach obliczeń (1,3÷20,9 ton/rok). Za najbardziej

prawdopodobną wartość Autorzy uznają wielkość pochodzącą z wariantu L3 (10,4 tony/rok) ze względu na względnie bliskie sąsiedztwo wykorzystanych w tym wariancie punktów pomiarowych ze zbiornikiem Czorsztyńskim.

Należy podkreślić, że na dokładność oszacowania akumulacji chromu mają również wpływ ładunki chromu pochodzące z pozostałych bezpośrednich dopływów zbiornika, które do tej pory nie zostały przebadane. Dodatkowe badania w przyszłości mogłyby pomóc również ustalić parametry procesu samooczyszczania Dunajca z chromu, poznać warunki desorpcji chromu z osadów dennych i rozpoznać zagrożenie nieoczyszczonymi zrzutami ścieków z wysoką zawartością chromu na odcinku rzeki Waksmund - Knurów. W dalszych badaniach nacisk należy położyć na właściwy dobór miejsc poboru próbek. Istnienie lokalnych nielegalnych źródeł zrzutu zanieczyszczeń może spowodować dodatkowe utrudnienia zarówno we właściwej interpretacji wyników badań, jak i dalszych obliczeniach.

Wnioski

- Badając akumulację zawiesiny, można przyjąć, że w latach bez powodzi akumulowane jest w zbiorniku Czorsztyńskim ok. 70% ładunku zawiesiny wpływającej do zbiornika.
- Brakuje kompletnych danych do wyznaczenia bilansu ładunków zawiesiny przed i za zbiornikiem Czorsztyńskim, jednakże brakujące dane mogą być uzupełniane z danych z wielolecia przez badanie korelacyjnych związków zawiesiny z innymi wielkościami występującymi w zlewni i budowanie typowych modeli regresji (w przypadku opisanym w artykule najbardziej przydatnymi okazały się modele M2 i M4).
- Bilans chromu w zlewni i w zbiorniku Czorsztyńskim nie może pomijać jego części związanej z zawiesiną.
- Dotychczas realizowane programy badawcze pomiarów stężeń chromu w zlewni Dunajca dostarczają danych nieweryfikowalnych między sobą.
- Miarą rozrzutu danych, do których dotarli Autorzy, mogą być zaprezentowane wyniki akumulacji chromu w zbiorniku Czorsztyńskim w wariantach L1, L2, L3, L4a i L4b.
- Wyniki wariantów L1 i L2 wskazują, że różnic w wynikach nie da się wytłumaczyć uproszczeniami w bilansowaniu ładunków chromu.
- W przyszłych programach badawczych należałoby zweryfikować możliwe do postawienia hipotezy dotyczące dokładności pomiarów, usytuowania punktów pomiarowych, metod obliczania transportu chromu, procesów samooczyszczania w Dunajcu i identyfikacji nielegalnych zrzutów zanieczyszczeń o podwyższonym stężeniu chromu.
- Badając akumulację chromu w zbiorniku, należy domknąć bilans ładunków poprzez ich inwentaryzację w małych, bezpośrednich dopływach do zbiornika Czorsztyńskiego.

Podziękowania

Autorzy dziękują Wojewódzkiemu Inspektoratowi Ochrony Środowiska w Krakowie oraz Miejskiemu Zakładowi Wodociągów i Kanalizacji w Nowym Targu za udostępnienie danych. Przeprowadzone badania były finansowane przez KBN (grant nr 0539/PO4/2005/28) oraz Swiss National Science Foundation (grant nr 200020101844).

Literatura

- [1] Schnoor J.L., Environmental modelling, Fate and transport of pollutants in water, air, and soil, John Wiley & Sons, Inc. 1996.
- [2] Szalińska E., Przemiany chromu w środowisku wodnym zanieczyszczonym ściekami garbarskimi, Monografie Politechniki Krakowskiej, seria Inżynieria Środowiska, nr 283, Kraków 2002.
- [3] Szalińska E., Czaplicka-Kotas A., d'Obyrn K., Chrom w zlewni zbiornika Czorsztyńskiego - nierozwiązany problem, Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2006, 11, 54-56.
- [4] Szalinska E., Dominik J. Water quality changes in the upper Dunajec watershed, Southern Poland, Polish Journal of Environmental Studies 2006, 15, 2, 327-334.
- [5] Dominik J., Bas B., Bobrowski A., Dworak T., Koukal B., Niewiara E., Pereira De Abreu M.-H., Rosee P., Szalińska E., Vignati D., Partitioning of chromium(VI) and chromium(III) between dissolved and colloidal forms in a stream and reservoir contaminated with tannery waste water, Journal of Physics IV Proceedings 2003, 107, 385-388.
- [6] Bobrowski A., Bas B., Dominik J., Niewiara E., Szalinska E., Vignati D., Zarębski J., Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration, Talanta 2004, 63, 1003-1012.
- [7] Osol, Directive on threats to soils, RS 814.015, Le Conseil Fédéral Suisse 1986.
- [8] Sundborg A., Lake and reservoir sedimentation, Prediction and interpretation, Geografiska Annaler 1992, 74A, 93-100.
- [9] Toniolo H., Schultz J., Experiments on sediment trap efficiency in reservoirs, Lakes & Reservoirs: Research & Management 2005, 10, 1, 13-24.
- [10] Krzyszkowski M., Gądek W., Ocena stopnia zamulania zbiornika Czorsztyńskiego, Gospodarka Wodna 2007, 8, 359-361.
- [11] US EPA, Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste 1999.

Monitoring Data in Budget Calculations for the Suspended Matter and Chromium Loads in the Czorsztyn Reservoir Watershed

The paper presents problems related to the estimation of the suspended matter and chromium loads based on the available monitoring data. The upper Dunajec watershed (West Carpathian Mountains, Poland) is an excellent small system to examine the chromium budget, since it remains the only serious metallic contaminant in this watershed. Chromium is discharged from the local tanneries, where is used as a tanning agent. Due to the improper tannery wastewater management, pre-treated or raw wastewater is discharged into local sewers or directly into the Dunajec River or its tributaries. The existence of an impoundment reservoir in the watershed (Czorsztyn Reservoir), constructed to protect the area against the recurrent flood events, presents its role in the chromium transport within this system. The chromium budget calculations were based mostly on the state monitoring data. The obtained from the monitoring agencies dataset consisted of

flows and suspended matter concentrations. These data were supplemented with water and suspended matter chromium concentrations obtained in the research program, carried in the watershed in 2000-2001. The budget calculations, based on the regression equations, estimated the suspended matter load for a dozen or so thousand tons in the year with the average flow. Acting as a sink for chromium introduced mostly with the suspended matter, the reservoir creates a barrier preventing transport of contaminated sediment to the lower part of the river. Chromium accumulation load for this watershed was around 10 tons per year. Recurrent patterns of chromium load delivery can pose an increasing threat for the Czorsztyn Reservoir. The current study proves that estimating the contaminants loads, based on the existing monitoring data, is charged with the big uncertainties due to the low frequency of monitoring data.

Keywords: suspended matter, chromium, Czorsztyn reservoir, accumulation of contaminants