

SEZONOWA ZMIENNOŚĆ ŁADUNKU AZOTU W WODACH OPADOWYCH NA TERENIE KRAKOWA

SEASONAL CHANGES OF NITROGEN LOAD IN PRECIPITATION IN THE KRAKÓW AREA

ANNA ŻUREK¹, AGATA KASPRZAK¹, JACEK MOTYKA¹

Abstrakt. W artykule autorzy prezentują wyniki kilkuletnich badań jakości wód opadowych prowadzonych w dwóch punktach Krakowa. Szczegółowej analizie poddano zmienność stężeń związków azotu. Na wykresach zobrazowano zmienność sezonową ich zawartości oraz wahania rocznych ładunków azotu wnoszonego z wodami opadowymi. Wskazano korelacje między stężeniami jonów amonowych, azotanowych i jonów chlorkowych a przewodnością elektrolityczną właściwą w okresach zimowym i letnim.

Słowa kluczowe: związki azotu, opady, Kraków.

Abstract. The results of the precipitation quality measurements which have been realized for a few years in two locations in Kraków are presented. Nitrogen compounds are analyzed in details. The seasonal changes in nitrate, ammonium and total nitrogen concentrations are discussed. Variations of annual load of nitrogen in precipitation are presented together with correlations between EC, nitrogen compounds and chlorides for summer and winter seasons.

Key words: nitrogen compounds, precipitation, Kraków.

WSTĘP

Azot jest głównym składnikiem atmosfery ziemskiej. Podstawową formą występowania azotu w atmosferze jest azot cząsteczkowy N_2 , który stanowi ponad 99%, a reszta to głównie podtlenek azotu N_2O . Pozostałe związki azotu występują w niewielkich stężeniach i mają względnie krótki (mniej niż 1 rok) czas przebywania w atmosferze (Hoell i in., 1980; Chmura, 2008). Tymi pozostałymi związkami są amoniak (NH_3) i tlenki azotu (NO_x) w postaci gazowej, oraz jony amonowe (NH_4), azotany (NO_3) i azot organiczny w formie areozoli (Jaffe, 1992; Galloway, 2005). Związki azotu występujące w atmosferze są efektem procesów składających

się na naturalny obieg azotu w przyrodzie. Największe ładunki azotu są dostarczane do atmosfery z powierzchni lądów w efekcie mikrobiologicznie warunkowanego procesu denitryfikacji. W efekcie tego samego procesu związki azotu są emitowane do atmosfery przez oceany. Także procesy spalania w trakcie pożarów na lądach dostarczają tlenków azotu. Pewien udział w przepływie azotu do atmosfery ma proces odgazowania skorupy ziemskiej (m.in. wybuchy wulkanów). W samej atmosferze związki azotu tworzą się w efekcie burz.

¹ AGH w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: zurek@agh.edu.pl, agata.kasprzak@gmail.com, motyka@agh.edu.pl

Naturalny cykl obiegu azotu w przyrodzie jest istotnie zaburzony, zarówno w skali lokalnej, jak i globalnej, w wyniku działalności człowieka. Najistotniejszy jest wzrost ładunku amoniaku, będący efektem stosowania nawozów sztucznych, oraz emisja tlenków azotu wskutek spalania paliw kopalnych w silnikach spalinowych (komunikacja) i piecach (energetyka i ciepłownictwo) (Galloway, 2005). Wzrost ładunku amoniaku i tlenków azotu w atmosferze odzwierciedla się we wzroście stężeń jonów amonowych i azotanów

w opadach. Ponieważ w warunkach klimatu umiarkowanego antropogeniczną emisję związków azotu do atmosfery cechuje pewna sezonowość, związana głównie z cyklem działalności w rolnictwie oraz z sezonem grzewczym, można się spodziewać, że podobną zmienność wykażą zanieczyszczenia wód opadowych.

Celem prezentowanej pracy jest ocena sezonowej, lokalnej zmienności zanieczyszczenia wód opadowych związkami azotu na przykładzie Krakowa.

METODY BADAŃ

W artykule autorzy prezentują wyniki kilkuletnich badań jakości wód opadowych prowadzonych w dwóch punktach (fig. 1). Punkt poboru próbek opadów w rejonie zrębu Zakrzówka (ZZ), znajduje się w odległości około 100 m na zachód od jednej z głównych arterii komunikacyjnych (ul. Kapelanka) i około 500 m na wschód od starej części kamieniołomu wapieni jurajskich Zakrzówek. Między arterią a kamieniołomem znajduje się niska zabudowa domów miesz-

kalnych, z indywidualnymi systemami grzewczymi. Drugi punkt (oznaczony symbolem AGH) znajduje się na terenie stacji badawczej Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH, szczegółowo opisanej przez Żurek (2010). W bezpośrednim sąsiedztwie punktu AGH nie ma niskiej zabudowy. W punkcie ZZ próbki wody były pobierane po każdym opadzie (przy opadach długotrwałych kilkakrotnie w trakcie trwania opadu). W każdej próbce pobranego opadu

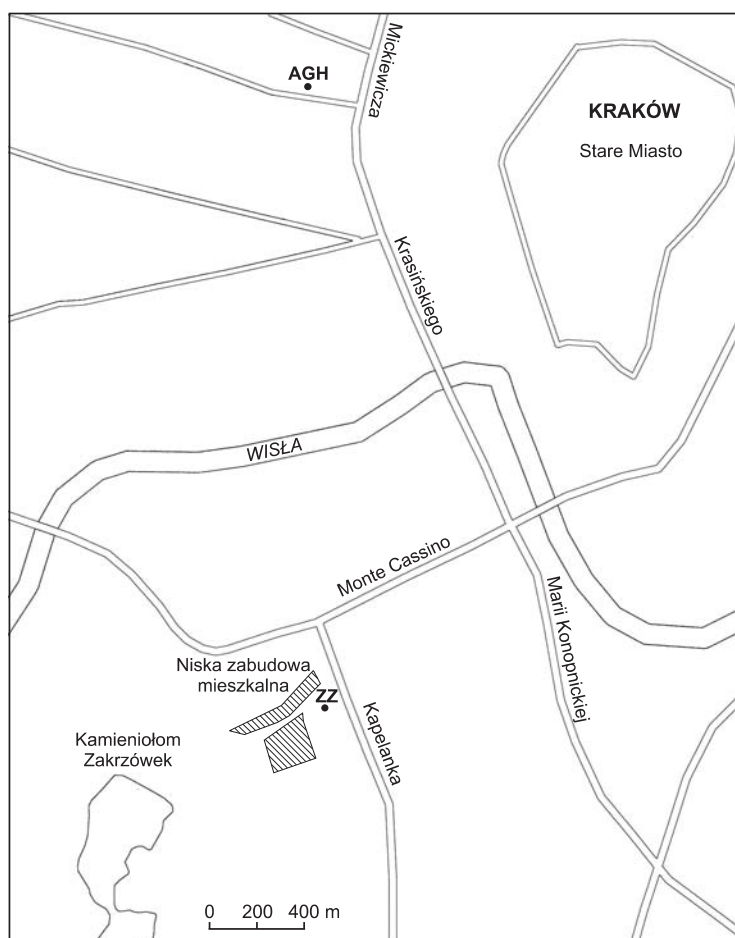


Fig. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek

Location of sampling points

były wykonywane pomiary przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW), odczynu pH, oraz analizy stężeń jonów chlorkowych (Cl) metodą Mohra (argentometryczną). W punkcie ZZ nie była mierzona wysokość opadów. Punkt AGH jest wyposażony w deszczomierz z automatycznym zapisem wysokości opadu (D1). Próbkę wody opadowej były pobierane z różną częstotliwością (przeciętnie co 1–2 tygodnie) w zależności od intensywności opadów, a wykonane pomiary prezentują wartości uśrednione. Po większych incydentach

opadowych pobierano dodatkowo próbkę wody ze zlokalizowanego na stacji badawczej klasycznego deszczomierza Hellmanna (D3). Próbkę wody opadowej były systematycznie analizowane w Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH. Stężenia związków azotowych (jony amonowe, azotyny, azotany) określono z wykorzystaniem spektrofotometru DR 2800 firmy HACH Lange.

ANALIZA WYNIKÓW POMIARÓW

Ocenę sezonowej zmienności składu chemicznego opadów, głównie pod kątem zawartości związków azotu, dla okresu: styczeń 2009–marzec 2013 dokonano przez rozdzielanie otrzymanych wyników na dwie populacje, reprezentujące: okres zimowy, gdzie przeważają opady śniegu (1 listopada–30 kwietnia) i okres letni (1 maja–31 października) (tab. 1). Dla punktu ZZ, dla którego dysponowano największą liczbą pomiarów dla pojedynczych opadów, zmienność stężeń głównych jonów azotowych (NH_4 , NO_2 , NO_3) oraz ich sumy w przeliczeniu na azot ($\Sigma\text{N} = \text{N}_{\text{NH}_4} + \text{N}_{\text{NO}_2} + \text{N}_{\text{NO}_3}$) przedstawiono na tle wysokości dobowych opadów dla dwóch lat kalendarzowych o zbliżonych wysokościach opadów rocznych: 2009 (594 mm/rok) i 2012 (592 mm/rok) (fig. 2).

Stężenia związków azotowych w wodach opadowych wahają się w szerokich granicach, przy czym wartości ekstremalnie wysokie zdarzają się incydentalnie. Stężenia azotynów nie mają znaczącego udziału w sumarycznym stężeniu azotu w wodzie. Ich podwyższone zawartości często towarzyszą wysokim stężeniom jonów amonowych, co może być wynikiem wystąpienia procesu nitrifikacji, w którym etapem pośrednim przemian jonów amonowych w azotany są właśnie azotyny (Żurek, 2002).

Średnie stężenie jonów amonowych dla opadów w okresie zimowym w punkcie ZZ wyniosło $0,53 \text{ mgNH}_4/\text{dm}^3$ i było zdecydowanie wyższe niż w okresie letnim, w którym wyniosło $0,33 \text{ mgNH}_4/\text{dm}^3$ (tab. 1). Na wykresach obrazujących zmienność stężeń w czasie (fig. 2) widać wyraźnie, że w okresach zimowych stężenia jonów amonowych wahają się w większych zakresach niż w okresach letnich. Przeciwną tendencję wykazały opady w punkcie pomiarowym AGH, gdzie próbki z deszczomierza D1 wykazały niewielkie zróżnicowanie wartości średniej stężenia jonów amonowych pomiędzy okresem zimowym a letnim na korzyść tego drugiego (tab. 1). O ile w przypadku deszczomierza D1 można to tłumaczyć faktem pobierania próbek uśrednionych, z dłuższego przedziału czasu, to wyniki pomiarów z deszczomierza D3, z którego próbki pobierano po pojedynczych opadach, potwierdzają tę odwrotną tendencję – przeciętne stężenie NH_4 w okresie letnim jest wyższe niż w zimowym. Może to być spowodowane brakiem niskiej emisji w rejonie AGH. Podobną jak dla jonów amonowych tendencję wykazały

w punkcie ZZ azotany i sumaryczne stężenia azotu. Ich średnie stężenia w okresie zimowym były wyższe w okresie zimowym niż w letnim. Podobnie było w punkcie AGH D3. Dla uśrednionych próbek z deszczomierza D1 z AGH nie zaobserwowano wyraźnego zróżnicowania pomiędzy okresem letnim i zimowym (tab. 1).

Bardziej szczegółowa analiza zmienności stężeń w czasie na tle dobowych opadów (fig. 2) pozwala zauważyć, że ekstremalnie wysokie stężenia zanotowano dla niewielkich opadów po dłuższych okresach bezopadowych. Widoczna jest także tendencja zmniejszania się stężeń w trakcie trwania dłuższych incydentów opadowych. Jest to efektem wynoszenia z opadem zanieczyszczeń atmosferycznych nagromadzonych w dłuższych okresach bezopadowych.

Wielkość sumarycznego ładunku azotu wniesionego wraz z opadem na powierzchnię 1 m^2 w ciągu kolejnych lat 2009–2012 określono dla danych z punktu AGH D1, w którym wykonuje się także szczegółowe pomiary wielkości opadów (fig. 3). Ładunek azotu jest warunkowany praktycznie jedynie wysokością opadu rocznego. W 2010 r. ładunek ten wyniósł 1653 mgN/m^2 przy najwyższej wysokości rocznego opadu wynoszącej 1065 mm, podczas gdy w roku 2012 o najniższym opadzie rocznym w analizowanym okresie (592 mm) ładunek ten wyniósł tylko 935 mgN/m^2 . Uzyskane z wartości rocznego ładunku azotu i objętości opadu średnie stężenie azotu w wodach opadowych różni się dla poszczególnych lat bardzo nieznacznie, gdyż wyniosło ono odpowiednio: dla 2009 r. – $1,62 \text{ mgN/dm}^3$; dla 2010 r. – $1,55 \text{ mgN/dm}^3$; dla 2011 r. – $1,51 \text{ mgN/dm}^3$; dla 2012 r. – $1,58 \text{ mgN/dm}^3$.

Zmienność składu chemicznego wód opadowych oddaje wahania poziomu zanieczyszczenia atmosfery, którego wskaźnikami mogą być także inne parametry fizykochemiczne, przykładowo PEW, odczyn pH, stężenie jonów chlorkowych (tab. 1). Wcześniejsze wyniki pomiarów w punkcie ZZ dla tych parametrów zostały przedstawione w pracy Motyki i innych (2005).

Na podstawie wartości z tabeli 1 można stwierdzić dla obydwu punktów pomiarowych, że w okresie zimowym opady charakteryzują się bardziej kwaśnym odczynem i podwyższoną przewodnością niż opady w okresie letnim. Świad-

Tabela 1

Wyniki wskaźnikowych badań jakości w wodach opadowych

Results of quality measurements of precipitation water

Rok	Okres	Liczba próbek	pH		PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]		Cl [mg/dm^3]			Liczba próbek		NH ₄ [mg/dm^3]		NO ₂ [mg/dm^3]		NO ₃ [mg/dm^3]		ΣN [mg/dm^3]						
			min.	maks.	śred.	min.	maks.	śred.	min.	maks.	śred.	min.	maks.	śred.	min.	maks.	śred.	min.	maks.	śred.				
Punkt ZZ																								
2009	zimowy	56	3,92	6,97	5,30	13	131	40	0,39	15,49	4,10	23	0,00	3,84	0,63	0,004	0,068	0,017	1,50	10,50	4,83	0,53	4,79	1,59
	letni	70	4,10	7,16	5,54	8	113	30	0,54	3,74	1,69	49	0,00	4,16	0,70	0,004	1,800	0,064	2,10	11,50	4,75	0,48	6,38	1,63
2010	zimowy	69	3,35	8,49	5,49	4	184	44	0,41	25,18	4,83	33	0,01	3,51	0,59	0,005	0,649	0,049	1,90	10,10	4,77	0,45	4,07	1,55
	letni	114	3,89	7,51	5,74	5	232	30	0,23	22,38	1,71	29	0,00	1,42	0,34	0,006	1,530	0,065	0,70	13,70	2,96	0,16	3,51	0,95
2011	zimowy	57	3,18	6,81	5,13	5	214	51	0,41	46,67	6,22	7 (20NO ₃)	0,00	0,78	0,14	0,005	0,016	0,010	2,40	19,30	5,79	0,57	1,38	0,90
	letni	75	4,34	7,35	5,77	5	129	28	0,41	7,19	1,64	31	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	2,10	9,90	4,47	0,47	2,24	1,01
2012	zimowy	64	3,71	6,76	4,89	15	264	54	0,84	47,29	6,62	31	0,00	4,10	0,49	0,000	0,051	0,007	0,80	8,70	3,85	0,18	4,92	1,25
	letni	70	4,14	6,74	5,62	5	179	38	0,41	5,96	1,96	31	0,00	1,93	0,28	0,000	0,017	0,007	1,20	17,80	4,05	0,27	5,30	1,13
2013	zimowy	55	3,67	6,41	4,65	8	184	39	0,94	21,08	5,19	30	0,00	4,20	0,78	0,005	0,087	0,020	1,30	13,00	4,47	0,30	4,17	1,62
	zimowy	301	3,18	8,49	5,09	4	264	46	0,39	47,29	5,39	124	0,00	4,20	0,53	0,000	0,649	0,020	0,80	19,30	4,74	0,18	4,92	1,38
2009–2013	letni	329	3,89	7,51	5,67	5	232	31	0,23	22,38	1,75	140	0,00	4,16	0,33	0,000	1,800	0,034	0,70	17,80	4,06	0,16	6,38	1,18
	Punkt AGH D1																							
2009	zimowy	9	3,86	5,51	4,63	21	71	38	b.d.	b.d.	9	0,00	1,68	0,45	0,007	0,121	0,056	3,50	10,00	5,92	0,97	3,04	1,71	
	letni	14	4,10	6,02	4,90	12	43	23	4,04	11,44	6,66	16	0,01	0,67	0,20	0,008	0,333	0,051	2,30	10,70	5,51	0,66	2,83	1,41
2010	zimowy	8	4,20	5,98	4,81	14	60	35	9,42	26,68	15,28	9	0,14	3,88	1,01	0,005	0,074	0,028	3,80	9,40	6,12	1,17	5,14	2,17
	letni								b.d.	b.d.	14	0,00	2,00	0,47	0,003	0,035	0,015	2,40	7,30	4,79	0,55	3,03	1,45	
2011	zimowy	8	3,58	5,94	4,61	24	120	44	0,00	37,42	7,39	12	0,00	0,96	0,19	0,003	1,575	0,152	3,20	11,40	5,91	0,86	3,05	1,53
	letni	19	4,17	6,04	5,14	10	77	33	1,06	8,15	3,24	23	0,00	3,50	0,57	0,003	1,897	0,168	1,80	19,50	6,20	0,42	5,79	1,87
2012	zimowy	6	4,52	5,81	5,12	27	174	75	1,94	25,31	7,86	6	0,00	0,44	0,18	0,010	0,030	0,016	3,20	9,50	6,27	0,76	2,24	1,56
	letni	9	4,24	5,75	4,77	13	43	29	0,85	3,55	2,25	10	0,00	1,29	0,54	0,001	1,015	0,129	2,10	8,60	5,84	0,47	3,03	1,78
2013	zimowy	5	4,90	5,63	5,29	15	32	24	2,26	6,55	4,04	6	0,00	0,78	0,22	0,001	0,013	0,005	2,40	3,90	3,38	0,54	1,47	0,93
	zimowy	36	3,58	5,98	4,89	14	174	43	0,00	37,42	8,64	42	0,00	3,88	0,41	0,001	1,575	0,051	2,40	11,40	5,52	0,54	5,14	1,58
2009–2013	letni	42	4,10	6,04	4,94	10	77	28	0,85	11,44	4,05	63	0,00	3,50	0,45	0,001	1,897	0,090	1,80	19,50	5,59	0,42	5,79	1,63
	Punkt AGH D3																							
2011–2013	zimowy										20	0,00	3,50	0,81	0,021	1,530	0,369	1,90	12,40	6,39	0,46	4,63	2,17	
	letni										22	0,00	9,40	1,02	0,009	0,192	0,061	2,10	13,10	5,00	0,48	8,65	1,90	

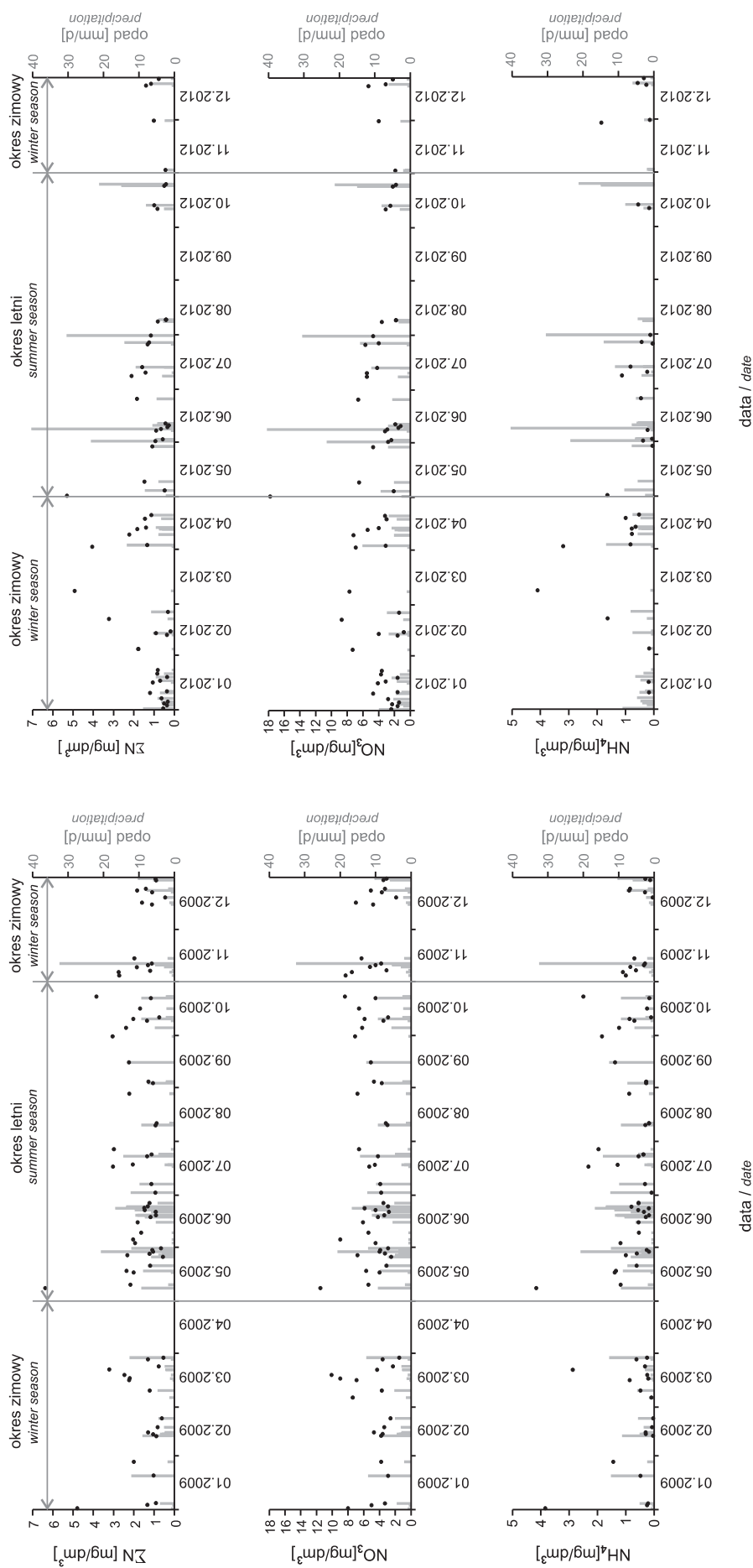


Fig. 2. Wykresy zmienności stężeń związków azotowych na tle wysokości opadów (punktami zaznaczono stężenia poszczególnych związków)

Variability of nitrate compounds with daily precipitatio (dnots denote concentration of individual compounds)

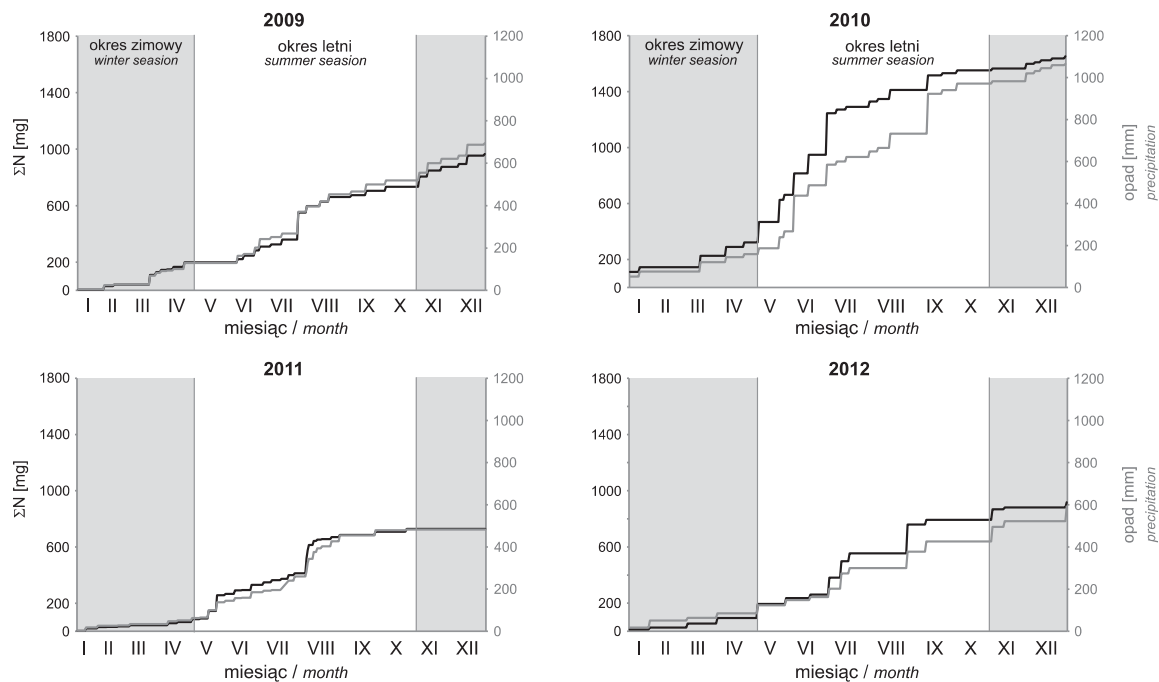


Fig. 3. Wielkość sumarycznego ładunku azotu wniesionego wraz z opadem

The annual load of nitrogen from precipitation

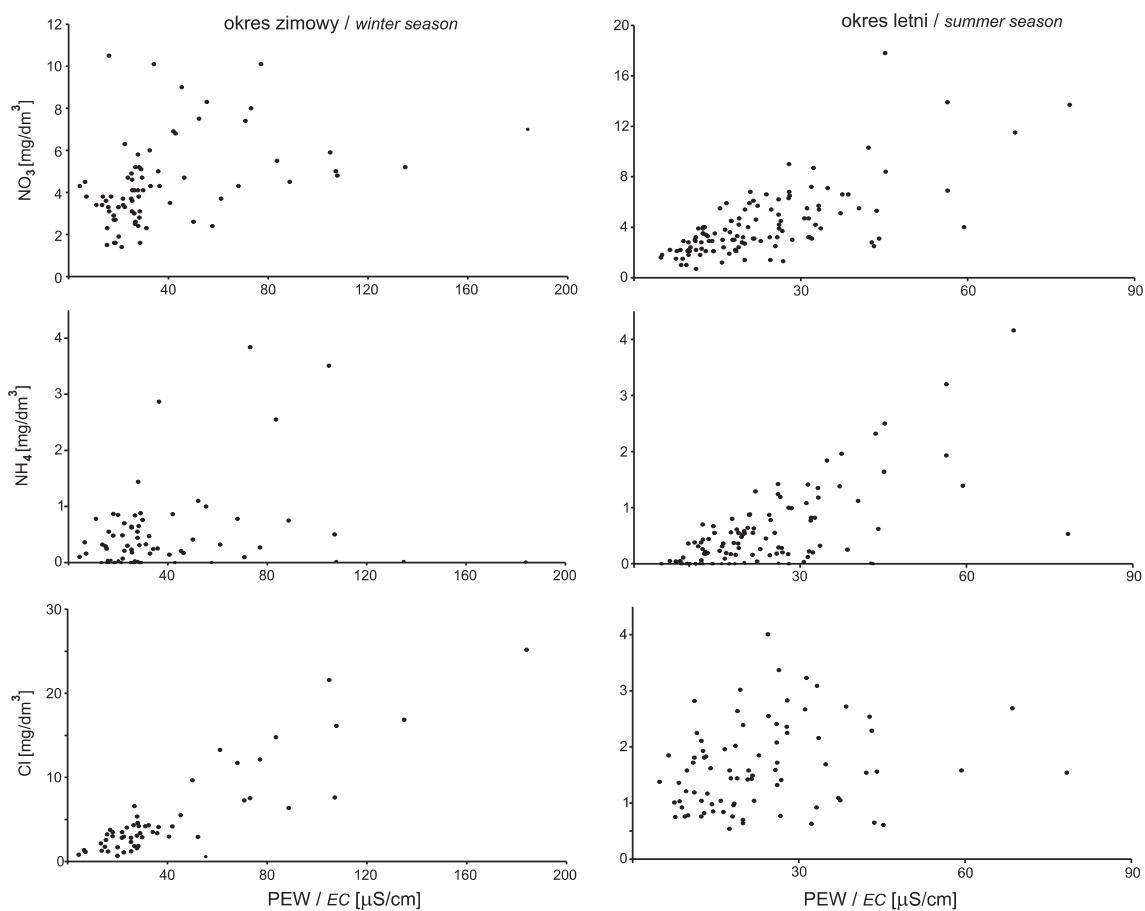


Fig. 4. Wykresy korelacji między zawartością związków azotowych i chlorków a PEW wody dla okresu letniego i zimowego

Correlation between concentrations of nitrogen compounds, chlorides and EC for summer and winter seasons

czy to o większym zanieczyszczeniu powietrza atmosferycznego w okresie zimowym. Silne zróżnicowanie dla obydwu okresów zaznacza się szczególnie w przypadku jonów chlorkowych, dla których przeciętne stężenia z okresu zimowego są około dwukrotnie (punkt AGH), a nawet trzykrotnie (punkt ZZ) wyższe niż w okresie letnim. Należy to prawdopodobnie wiązać z zimowym utrzymaniem dróg.

Przedstawione wykresy zależności pomiędzy stężeniami związków azotowych i jonów chlorkowych a przewodnictwem wody opadowej (fig. 4) sugerują, że w okresie letnim zmienność wartości PEW jest uzależniona głównie od stężeń NH_4 i NO_3 , natomiast w okresie zimowym od zawartości jonów Cl.

PODSUMOWANIE

Zgromadzone wyniki kilkuletnich pomiarów jakości wód opadowych w dwóch punktach badawczych na terenie Krakowa pozwoliły zaobserwować w okresie zimowym podwyższone stężenia związków azotu (zwłaszcza jonów amonowych), szczególnie w rejonie z niską emisją z systemów grzewczych.

Wyraźne zróżnicowanie sezonowe jest obserwowane także dla odczynu pH, PEW oraz stężenia jonów Cl. Przeciętnie w okresie zimowym opady mają bardziej kwaśny odczyn,

podwyższoną przewodność i 2–3 krotnie wyższą zawartość jonów chlorkowych.

Średnie roczne stężenia N w wodzie opadowej są bardzo wyrównane i wynoszą około $1,55 \text{ mgN/dm}^3$, natomiast ładunki azotu wnoszonego wraz z opadem w ciągu roku są bezpośrednio związane z wysokością rocznych opadów.

Praca została częściowo zrealizowana w ramach badań statutowych Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie – umowa 11.11.140.026.

LITERATURA

- CHMURA W., 2008 — Badania składu izotopowego azotanów w wodach podziemnych i powierzchniowych – aspekty metodyczne i zastosowania [pr. doktor.]. WFIS AGH, Kraków.
- GALLOWAY J.N., 2005 — The global nitrogen cycle – How is it changing? *Global change NewsLetter*, **64**: 4–6.
- HOELL J.M., HARWARD C.N., WILLIAMS B.S., 1980 — Remote infrared heterodyne radiometer measurements of atmospheric ammonia profiles. *Geoph. Res. Letters*, **7**, 5: 313–316.
- JAFFE D.A., 1992 — The nitrogen cycle. W: *Global biogeochemical cycles* (red. S.S. Butcher i in.): 263–284. Academic Press Inc., San Diego.
- MOTYKA J., CZOP M., D’OBYRN K., RÓŹKOWSKI K., 2005 — Wyniki wskaźnikowych badań jakości opadów atmosferycznych w rejonie zrębu Zakrzówka w Krakowie. Współczesne problemy hydrogeologii, **12**: 505–510. UMK, Toruń.
- ŻUREK A., 2002 — Azotany w wodach podziemnych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **400**: 114–141.
- ŻUREK A., 2010 — Wstępna ocena składowych naturalnego bilansu wodnego na podstawie obserwacji w lizymetrach. *Prz. Geol.*, **58**, 12: 1192–1197.

SUMMARY

Measurements of the quality of precipitation performed in two locations in Kraków provided informations about the seasonal distribution of nitrate compounds, chlorides, and selected physico-chemical parameters. Statistical analysis of experimental data has proved seasonal changes in concentration of nitrates, ammonium ions and total nitrogen in precipitation. The higher nitrogen concentrations registered in vicin-

ity of the Zakrzówek reflect the intense low emission from domestic chimneys. Observations indicate the strict relation between the annual nitrogen load and amount of precipitation whereas the average yearly concentrations of a total nitrogen remain almost constant. In winter season mineralization of precipitation is dominated by chlorides. In summer it is controlled by nitrate compounds.

