

Identyfikacja procesów denitryfikacji w rejonie obszaru zasilania ujęcia wód podziemnych Tursko B

Krzysztof Dragon¹, Piotr Michał Jan Kaczmarek¹

The identification of the denitrification processes on the recharge area of Tursko B well-field. Prz. Geol., 65: 1044–1048.

A b s t r a c t. The study presents the behavior of nitrate in the recharge zone of Tursko B well-field (south Wielkopolska, Poland). The presence of a contaminant plume originated from drainage ditches was documented. The contamination is manifested mainly by high concentration of nitrate ($>80 \text{ mg/dm}^3$). It was recognized that the contaminant plume migrates in the aquifer along a flow path from the contamination source to the wells. The factor that retards nitrate migration is denitrification. As a result of the denitrification, the nitrate concentration decreases systematically along flow lines, but the concentration of other parameters – products of denitrification (sulfate and total hardness) increases. The occurrence of denitrification was confirmed by measuring the gaseous excess of N_2 (the product of denitrification) and by using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O dissolved in nitrate.

Keywords: denitrification, nitrate in groundwater, groundwater contamination

Ujęcie wód podziemnych Tursko B w miejscowości Jedlec jest zlokalizowane w otoczeniu różnorodnych ognisk zanieczyszczeń wód, co przy bardzo dużej podatności zbiornika wód podziemnych na zanieczyszczenie powoduje widoczną tendencję pogarszania się jakości wód w czasie. Dotyczy to szczególnie zanieczyszczenia wód azotanami pochodzenia rolniczego z systemów drenarskich oraz z dopływu zanieczyszczonych wód z rowu melioracyjnego, do którego od 2007 r. są odprowadzane oczyszczone ścieki komunalne z oczyszczalni w Gołuchowie.

W artykule zinterpretowano zmienność chemizmu wód podziemnych obszaru zasilania ujęcia, zawarto też analizę wyników badań izotopowych ^{15}N i azotu gazowego N_2 , co pozwoliło zidentyfikować procesy denitryfikacji.

ZAGOSPODAROWANIE TERENU

Badany obszar charakteryzuje się typowo rolniczym zagospodarowaniem z dominacją pól uprawnych oraz łąk (ryc. 1). Na polach uprawnych jest stosowane nawożenie nawozami mineralnymi i organicznymi (obornik, gnojówka, gnojowica). W dalszym otoczeniu ujęcia Tursko B znajdują się zabudowania, które nie posiadają systemów kanalizacji sanitarnej. W 2016 r. skanalizowano jedynie część miejscowości Jedlec Stara Wieś. Ścieki socjalno-bytowe w rejonach bez kanalizacji sanitarnej są gromadzone w szambach (często nieszczelnych). Praktykuje się też wywożenie zawartości szamb na pola uprawne. Na zachód i południe od Jedlca funkcjonują systemy drenarskie. Wyloty drenów prowadzą silnie zanieczyszczone wody drenarskie do rowów zlokalizowanych w obszarze zasilania ujęcia, na kierunku spływu wód z wysoczyzny do studni ujęcia (ryc. 1). Od 2007 r. do kanału melioracyjnego jest dodatkowo prowadzony zrzut oczyszczonych ścieków z oczyszczalni w Gołuchowie. Należy podkreślić, że row ten ma infiltracyjny charakter, co zostało udokumentowane badaniami gradientów hydraulicznych w dnie rowu oraz badaniami wielkości przepływu w dolnym i górnym odcinku cieku. Infiltrujący charakter rowów melioracyjnych zlokalizowanych

w obszarze zasilania ujęcia potwierdzają też obserwacje terenowe.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

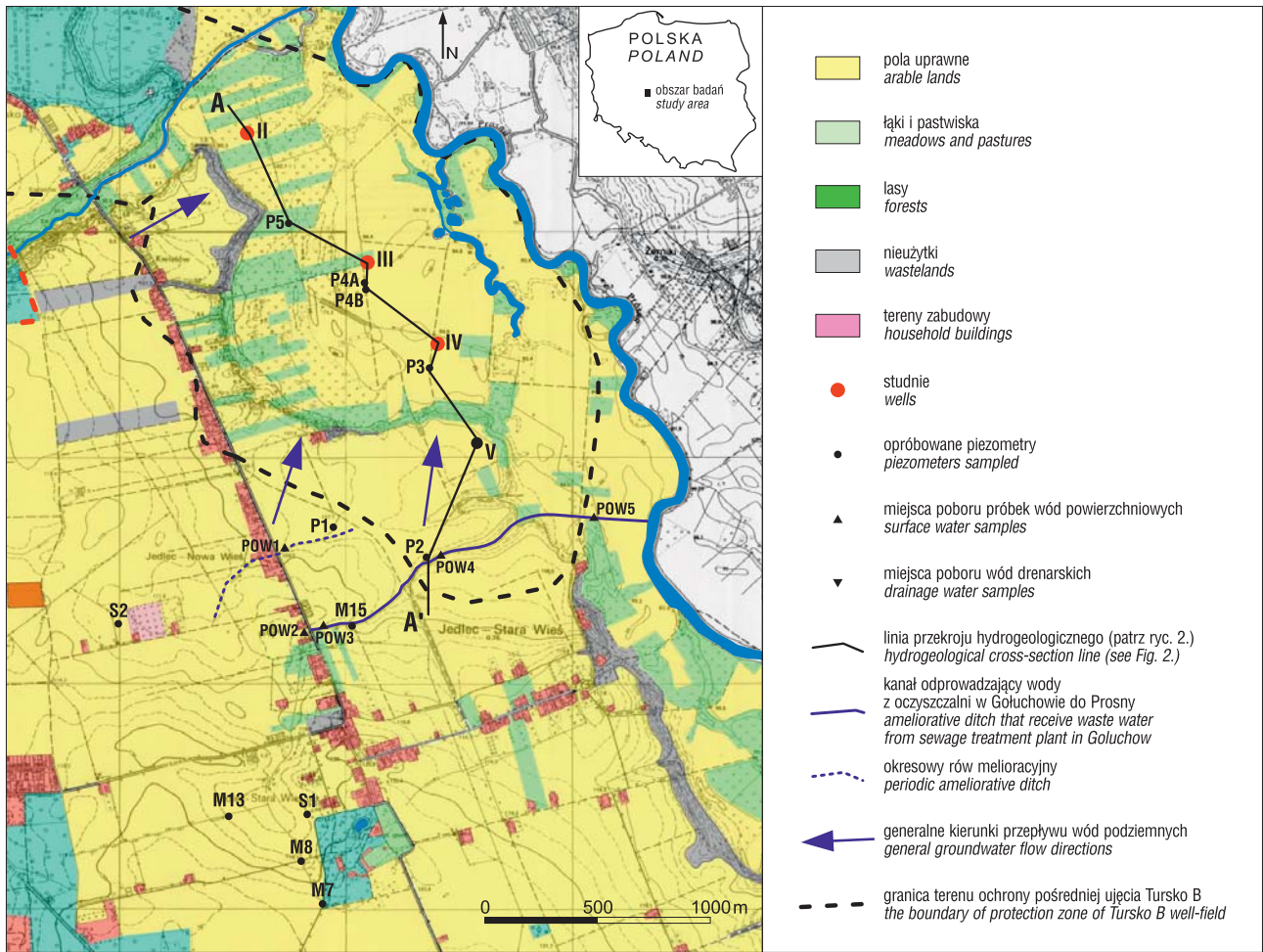
Mięszkość osadów wodonośnych jest bardzo zmienna i waha się od kilku do ponad 60 m (Dąbrowski, Zboralska, 1977). Warstwę wodonośną budują osady piaszczysto-żwirowe holocenu (strefa przypowierzchniowa) oraz interglacjałów eemskiego i mazowieckiego (ryc. 2). W południowej części tarasu zalewowego Proсны udokumentowano występowanie kompleksu iłów i mułków zastoiskowych o miąższości dochodzącej do 20 m. W strefie przypowierzchniowej lokalnie występują mułki i torfy o miąższości do 3 m.

W warunkach naturalnych przepływ wód podziemnych następował z rejonu wysoczyzny na zachodzie w kierunku doliny Proсны, która jest regionalną bazą drenażu. W zasilaniu wód podziemnych w rejonie tarasu zalewowego znaczący udział ma dopływ wód z rejonu wysoczyzny oraz infiltracja efektywna na obszarze tarasu. W warunkach eksploatacji wody napływające z wysoczyzny zasilają studnie ujęcia. Do studni nr II dopływa strumień wód podziemnych z wysoczyzny od zachodu, natomiast studnie nr III oraz IV są w znacznym stopniu zasilane strumieniem napływającym od strony południowej (Kasztelan i in., 2014). Ujęcie wody Tursko B posiada wyznaczoną i zatwierdzoną strefę ochronną (ryc. 1).

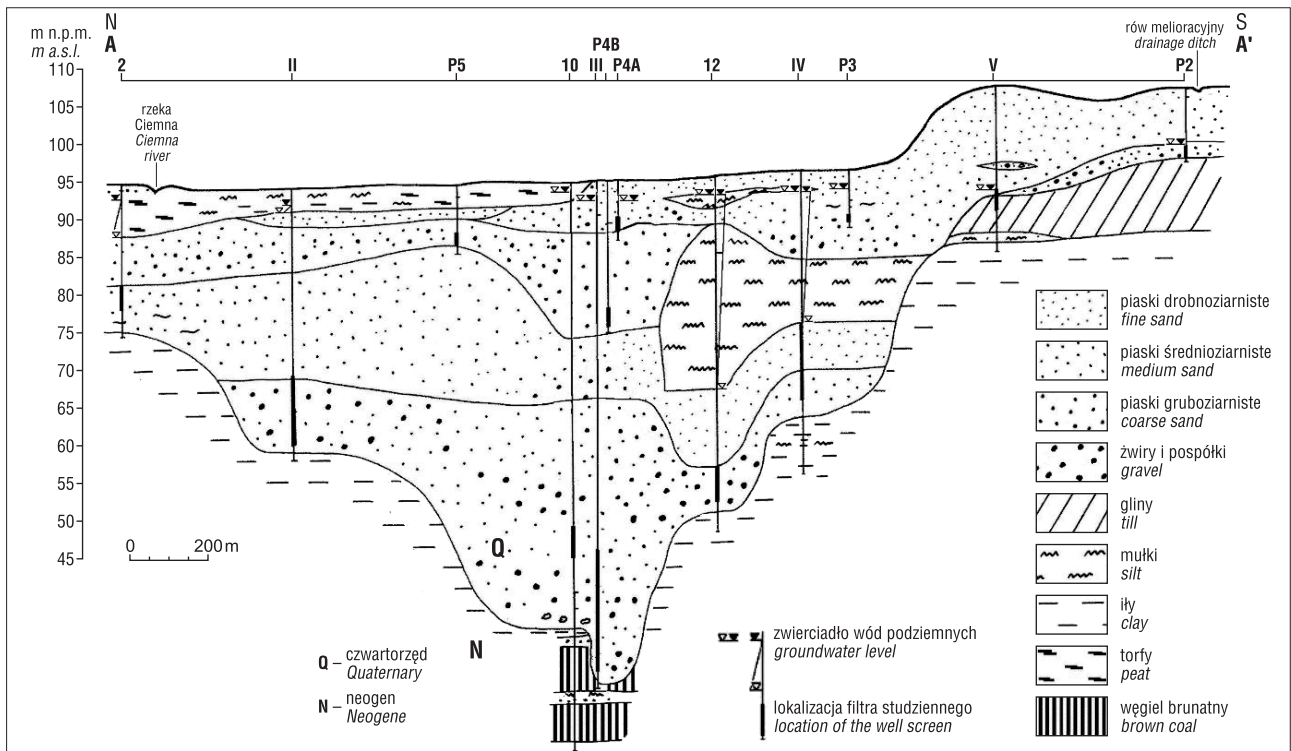
METODYKA BADAŃ

W strefie zasilania ujęcia Tursko B wykonano sieć piezometrów, które są zlokalizowane na drodze przepływu wód podziemnych – od rowów melioracyjnych do studni ujęcia (ryc. 1). Podczas 3-letniej obserwacji (2012–2014) dwukrotnie w ciągu każdego roku pobierano próbki wód z piezometrów i studni, badano też wody drenarskie (u wylotu drenów i ze studzienek drenarskich) oraz próbki wód powierzchniowych, do których są odprowadzane

¹ Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód, Instytut Geologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Bogumiła Krygowskiego 12, 61-680 Poznań; smok@amu.edu.pl.



Ryc. 1. Obszar badań na tle zagospodarowania terenu (na podstawie Dragon i in., 2013; zmieniony)
Fig. 1. The study area on land use types background (after Dragon et al., 2013; modified)



Ryc. 2. Przekrój hydrogeologiczny
Fig. 2. Hydrogeological cross-section

wody z drenów. Pobierano też próbki oczyszczonych ścieków z oczyszczalni w Gołuchowie u wylotu do rowu melioracyjnego. Wody pobierano do butelek HPDE o pojemności 100 ml, po ich wcześniejszym przepłukaniu. W każdym miejscu pobierano trzy próbki: wodę surową, utrwaloną chloroformem oraz utrwaloną HNO_3 . W terenie oznaczano przewodnictwo, pH, barwę oraz zapach wody. Po poborze próbki były tego samego dnia w lodówce przenośnej przewożone do laboratorium. Analizy składu chemicznego wykonywano w laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód w Instytucie Geologii UAM przy użyciu chromatografu jonowego CompactIC 881Pro.

Do identyfikacji procesów denitryfikacji badano azot gazowy N_2 rozpuszczony w wodach. Nadmiar azotu N_2 w stosunku do stężeń wynikających z kontaktu z atmosferą, który jest wynikiem oddziaływania procesów denitryfikacji, oznaczano ze stosunku:

$$C_{total} = C_{atm} + C_{np} + C_{den}$$

gdzie:

C_{total} – całkowite stężenie azotu gazowego oznaczane w wodach;

C_{atm} – składowa atmosferyczna;

C_{np} – składowa nadmiaru powietrza;

C_{den} – składowa denitryfikacyjna.

Do oznaczenia składowych C_{atm} oraz C_{np} wykorzystano oznaczenia gazów szlachetnych Ne i Ar (Mochalski i in., 2006). Probki wód pobierano do stalowych naczyń o pojemności 2,9 dm³, skonstruowanych w sposób umożliwiający zastosowanie metody fazy nadpowierzchniowej ekstrakcji gazów z wody. Podczas poboru mierzono stężenie tlenu O_2 , dla sprawdzenia szczelności układu. Oznaczenia azotu gazowego N_2 wykonano w Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, przy użyciu chromatografu gazowego ShimadzuGC-17A.

W pięciu próbkach wód wykonano oznaczenia izotopowe azotu i tlenu, rozpuszczonych w azotanach. Badania te były możliwe tylko w próbkach wód z odpowiednio wysokimi stężeniami azotanów ($>10 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$). Oznaczenia izotopowe wykonywano w laboratorium Katedry Zastosowań Fizyki Jądrowej na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie.

WYNIKI BADAŃ

Pobór próbek wód drenarskich był możliwy tylko wiosną 2012 i 2013 r. W pozostałym okresie badań systemy drenarskie nie prowadziły wód. Wody drenarskie charakteryzują się bardzo wysokimi stężeniami azotanów, które najczęściej przekraczają $70 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$. Niskie są natomiast stężenia azotynów i azotu amonowego. Obserwuje się szeroki zakres stężeń chlorków i siarczanów (odpowiednio $27,9\text{--}112,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i $39,2\text{--}137,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$), co jest najprawdopodobniej wynikiem wylewania ścieków socjalno-bytowych na pola.

Wody powierzchniowe rowów melioracyjnych, do których są odprowadzane wody drenarskie, w okresie funkcjonowania drenów charakteryzują się składem chemicznym bardzo podobnym do wód drenarskich. Potwierdza to analiza zmienności składu chemicznego wód z próbek POW1 (okresowo funkcjonujący rów melio-

racyjny) i POW2 (rów przed zrzutem ścieków z oczyszczalni), gdzie stwierdzono stężenia azotanów na poziomie podobnym do wód drenarskich. Natomiast skład chemiczny wód pobieranych z rowu za zrzutem z oczyszczalni (ryc. 1) wykazuje bardzo wysokie stężenia niemal wszystkich składników wód, co jest niewątpliwie związane z oddziaływaniem zrzuconych oczyszczonych ścieków z oczyszczalni. Szczególnie dużą zmienność sezonową stężeń zaobserwowano w przypadku azotanów i azotu amonowego, które zmieniały się (odpowiednio) w zakresie $30,3\text{--}95,9 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$ i $0,1\text{--}28,8 \text{ mgNH}_4/\text{dm}^3$.

Na stosunkowo małym obszarze stwierdzono bardzo duże zróżnicowanie chemizmu wód podziemnych. W wodach pobranych z piezometrów stwierdzono stężenia chlorków w przedziale $33\text{--}90 \text{ mg}/\text{dm}^3$, a siarczanów $130\text{--}325 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Największym zróżnicowaniem charakteryzują się stężenia azotanów. Najwyższe ich stężenia ($>110 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$) odnotowano w piezometrach zlokalizowanych przy rowach melioracyjnych (P1 i P2). Natomiast w piezometrach najbardziej oddalonych od rowów melioracyjnych stężenia azotanów są niskie ($<1 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Dość duże zróżnicowanie wykazuje też twardość ogólna wód ($8,2\text{--}11,6 \text{ mval}/\text{dm}^3$).

Znaczące zróżnicowanie składu chemicznego wód stwierdzono też w eksploatowanych studniach, np. chlorków w przedziale $32,6\text{--}47,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$, zaś siarczanów $154,0\text{--}230,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$. W studni IV, zlokalizowanej najbliższej rowu melioracyjnego, odnotowano stosunkowo wysokie stężenia azotanów ($10,2 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$ w 2014 r.). Natomiast w studniach bardziej oddalonych od rowu stężenia azotanów są niskie (poniżej $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Wody ujmowane w studniach mają stosunkowo wysoką twardość ogólną – w zakresie $6,5\text{--}8,5 \text{ mval}/\text{dm}^3$.

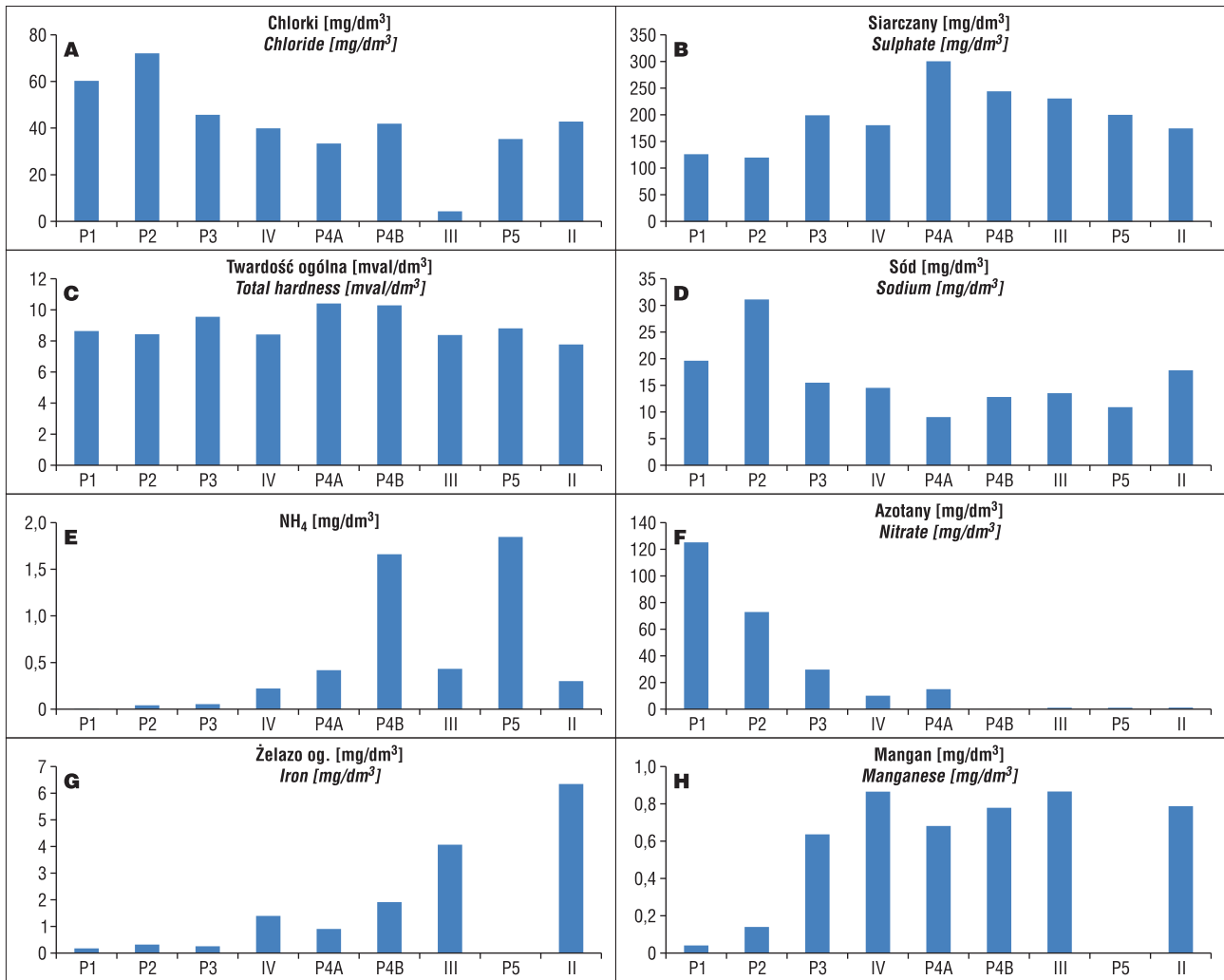
W wodach, w których stwierdzono wysokie stężenia azotanów, zbadano izotopy azotu i tlenu i obecne w azotanach. Wartość $\delta^{15}\text{N}$ wynosiła $9,9\text{--}23,5 \text{ ‰}$, zaś $\delta^{18}\text{O}$ mieściła się w przedziale $7,9\text{--}17,2 \text{ ‰}$.

W wybranych próbkach wód podziemnych wykonano oznaczenia azotu gazowego N_2 pochodzącego z procesów denitryfikacji. Najniższe stężenia N_2 stwierdzono w piezometrach P1 i P2 ($<0,8 \text{ mgN}_2/\text{dm}^3$), zaś najwyższe w P4B i studni II (odpowiednio $15,0$ i $15,1 \text{ mgN}_2/\text{dm}^3$).

DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

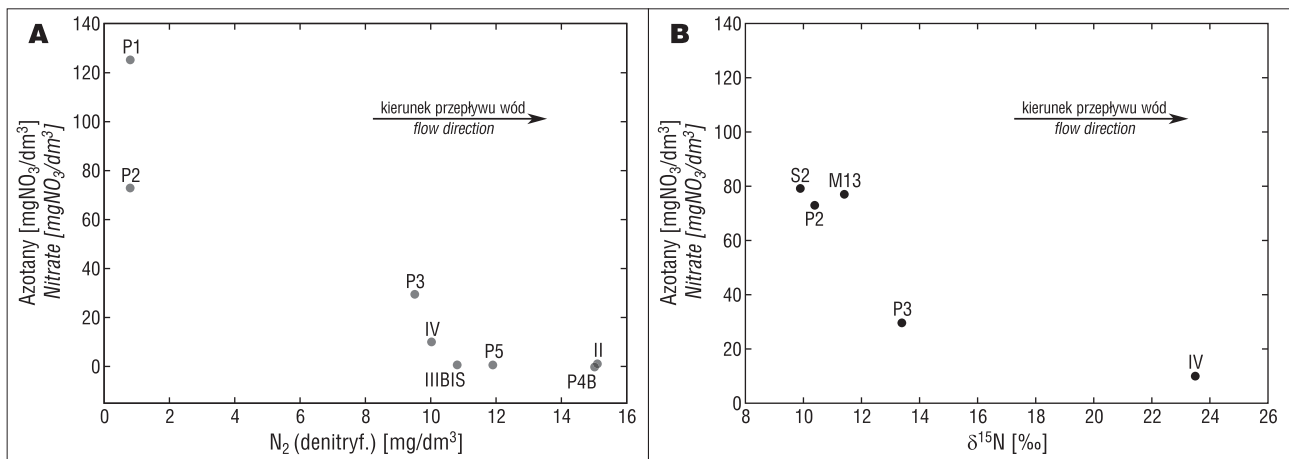
Najwyższe stężenia parametrów składu chemicznego uznawanych za wskaźniki zanieczyszczeń zaobserwowano w piezometrze P1 zlokalizowanym w sąsiedztwie rowu, do którego są odprowadzane oczyszczone ścieki. Stężenia chlorków wynoszą tam $60,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, zaś azotanów są wyższe niż $80 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$. Wzdłuż drogi przepływu maleją stężenia szczególnie azotanów (ryc. 3). W studniach oraz piezometrach najbardziej oddalonych od rowu stężenia azotanów są bardzo niskie (zwykle poniżej $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Dokładnie odwrotną zależność obserwuje się w przypadku twardości ogólnej oraz siarczanów, których to stężenia wyraźnie się zwiększają na drodze przepływu wód. Najwyższy poziom tych wskaźników zaobserwowano w studni III oraz w płytkim piezometrze P4A, w których twardość wzrasta do poziomu powyżej $10,0 \text{ mval}/\text{dm}^3$, a siarczany do $282,4 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (ryc. 3).

Zaobserwowana przestrzenna zmienność składu chemicznego wód (szczególnie spadek stężeń azotanów przy



Ryc. 3. Zmienność wybranych parametrów składu chemicznego wód podziemnych wzdłuż przepływu (dane z opróbowania, jesień 2013 r.) (za Dragon i in., 2016; zmienione)

Fig. 3. Changes of groundwater chemistry along flow lines (based on data from sampling performed in autumn 2013) (after Dragon et al., 2016; modified)

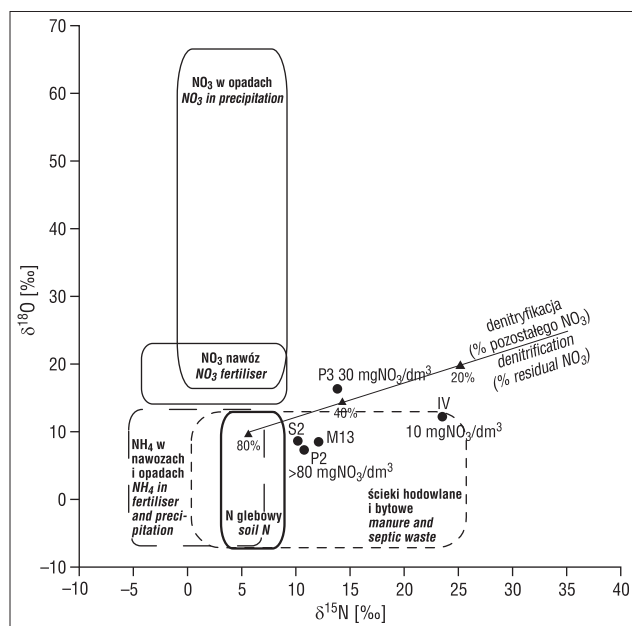


Ryc. 4. Zmienność stężeń azotanów oraz wartości $\delta^{15}\text{N}$ oraz azotu gazowego N₂ pochodzącego z procesów denitryfikacji

Fig. 4. Variability of nitrate concentrations in function of $\delta^{15}\text{N}$ in nitrate and excess of gaseous N₂

jednoczesnym wzroście stężeń siarczanów i twardości ogólnej wód) wskazuje na występowanie procesów denitryfikacji. Obserwacje te potwierdzają wyniki oznaczeń azotu gazowego N₂, którego stężenia wyraźnie rosną na drodze przepływu wód (ryc. 4A), czemu jednocześnie towarzyszy spadek stężeń azotanów.

Zmienność ta jest zbieżna ze zróżnicowaniem wartości $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ obecnych w azotanach. Najniższe zawartości $\delta^{15}\text{N}$ stwierdzono bowiem w piezometrze P2 (najbliższym w stosunku do rowu) oraz w wodach drenarskich (S2 i M13), gdzie obserwujemy również najwyższe stężenia azotanów (ryc. 4B). Natomiast na drodze przepływu wód



Ryc. 5. Wykres rozrzutu wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{15}\text{N}$ w azotanach. Skład izotopowy charakterystyczny dla poszczególnych źródeł pochodzenia azotanów przyjęto za Cook i Herczeg (2000), procent pozostałego NO_3 przyjęto za Clark i Fritz (1997) (wg Dragona i in., 2016; zmienione)

Fig. 5. Cross plot of $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ in nitrate. The isotopic composition characteristic for various NO_3 sources based on Cook and Herczeg (2000), the percent of residual nitrate based on Clark, Fritz (1997) (after Dragon et al., 2016; modified)

wartości $\delta^{15}\text{N}$ wyraźnie się zwiększają, najwyższe stwierdzono w studni IV (ryc. 5).

Źródłem azotanów w badanych wodach jest działalność rolnicza, przy czym jak wykazują badania izotopowe (ryc. 5) największe znaczenie ma stosowanie naturalnych nawozów w postaci obornika i gnojowicy, jak również ścieki socjalno-bytowe. Obecność podwyższonych stężeń chlorków oraz boru może wskazywać, że na pola są wylwane również ścieki socjalno-bytowe. Do transportu zanieczyszczeń z całego obszaru zlewni przyczynia się funkcjonowanie systemów drenarskich, które transportują wody drenarskie do infiltrującego rowu melioracyjnego, zlokalizowanego w obszarze zasilania ujęcia Tursko B (Dragon i in., 2016). Od 2007 r. do rowu są zrzucane oczyszczone ścieki z oczyszczalni w Gołuchowie. Jak wykazały badania charakteryzują one bardzo dużą zmiennością stężeń szczególnie związków azotu. Okresowo stężenia azotanów wynoszą $83,8 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$, azotynów $1,47 \text{ mgNO}_2/\text{dm}^3$, zaś azotu amonowego $28,8 \text{ mgNH}_4/\text{dm}^3$. Oczyszczone ścieki są również źródłem dostawy substancji organicznej do wód podziemnych, której obecność warunkuje procesy denitryfikacji. Należy też podkreślić, że systemy drenarskie pro-

wadzą wody tylko okresowo (w okresach wysokich stanów wód), zaś zrzut z oczyszczalni odbywa się w sposób ciągły.

WNIOSKI

W rejonie ujęcia Tursko B udokumentowano intensywne zanieczyszczenie wód podziemnych, które przejawia się przede wszystkim w postaci wysokich stężeń azotanów. Najwyższe stężenia azotanów udokumentowano w sąsiedztwie rowów, które okresowo prowadzą wody doprowadzane z systemów drenarskich. Na drodze przepływu wód stężenia azotanów systematycznie się obniżają, czemu towarzyszy jednocześnie wzrost stężeń siarczanów oraz twardości ogólnej wód. Przestrzenna zmienność chemizmu wód pozwoliła zidentyfikować występowanie procesów denitryfikacji, co potwierdzają również wyniki badań izotopowych azotu i tlenu obecnych w azotanach oraz wyniki badań azotu gazowego N_2 . Udokumentowano bowiem wyraźny wzrost wartości $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ na drodze przepływu wód, czemu towarzyszy wyraźny spadek stężeń azotanów. Badania azotu gazowego N_2 wykazały wyraźny wzrost stężeń na drodze przepływu wód, przy zmniejszających się stężeniach azotanów. Badania izotopów N i O wykazały, że źródłem pochodzenia azotanów są przede wszystkim nawozy naturalne (gnojowica, obornik), jak również ścieki komunalne.

Głównym źródłem dostawy azotanów do wód podziemnych jest rów melioracyjny, który okresowo prowadzi silnie zanieczyszczone wody drenarskie, a od 2007 r. również oczyszczone ścieki będące źródłem związków azotu oraz substancji organicznej warunkującej rozwój procesów denitryfikacji.

Autorzy dziękują prof. Józefowi Górskiemu za dyskusję naukową i pomoc w interpretacji danych. Prezentowane badania wykonano w ramach realizacji grantu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w Krakowie (grant nr 2011/01/B/ST10/04767).

LITERATURA

- DĄBROWSKI S., ZBORALSKA E. 1977 – Dokumentacja wynikowa badań hydrogeologicznych wraz z projektem na ustalenie zasobów eksploatacyjnych w kat. „B”. Przedsiębiorstwo Geologiczne, Poznań.
- DRAGON K., GÓRSKI J., KASZTELAN D. 2013 – Wpływ systemów melioracyjnych na jakość wód podziemnych na przykładzie ujęcia wody Tursko B dla miasta Pleszewa. Biul. Państw. Inst. Geol., 456: 119–126.
- DRAGON K., KASZTELAN D., GÓRSKI J., NAJMAN J. 2016 – Influence of subsurface drainage systems on nitrate pollution of water supply aquifer (Tursko well-field, Poland). Environ. Earth Sci., 75: 100.
- KASZTELAN D., DRAGON K., PRZYBYŁEK J. 2014 – Badania modelowe przepływu wód podziemnych w strefie oddziaływania systemów melioracyjnych (ujęcie Tursko k. Pleszewa). [W:] Krawiec A., Jamorska I. (red.), Modelowanie Matematyczne w Hydrogeologii, Toruń: 119–126.
- MOCHALSKI P., LASA J., ŚLIWKA I. 2006 – Simultaneous Determination of Ne, Ar, and N_2 in Groundwater by Gas Chromatography. Chem. Anal., 51: 825.