

Skład izotopowy azotanów w wodach podziemnych Polski

Paweł Marek Leśniak¹, Andrzej Wilamowski¹

The isotopic composition of nitrates in the groundwater of Poland. *Prz. Geol.*, 65: 1104–1108.

Abstract. The level of nitrate concentration in groundwater is a measure of the degree of contamination of the environment. However, it says little about the origin of nitrates. Stable isotopes of N and O ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) can differentiate between manure and chemical fertilizers. This is the reason for undertaking a study on groundwater with high concentration of nitrates in the national monitoring network to recognize the origin of nitrates. Contrary to expectations, the results suggest that nitrates are derived mostly from manures and less from chemical fertilizers. Further studies are urgently needed.

Keywords: nitrates, stable isotopes, nitrate cycle, OSN

Problem występowania podwyższonych stężeń azotanów w przyrodzie jest dwudzielny ze względu na ich szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka oraz na środowisko poprzez proces eutrofizacji cieków wodnych i zbiorników powierzchniowych. Formalnie zagadnienie podwyższonych stężeń azotanów w wodach podziemnych zostało poruszone w dyrektywie azotanowej Unii Europejskiej (Dyrektywa, 1991), Dyrektywie Wód Podziemnych (Dyrektywa, 2006) i krajowych aktach prawnych wyznaczających kierunki działania w celu obniżania stężeń azotanów w wodach podziemnych i powierzchniowych.

Opracowanie ma na celu określenie pochodzenia azotanów za pomocą analizy składu izotopowego azotu i tlenu w azotanach w punktach monitoringu wód podziemnych o podwyższonych stężeniach NO_3 , a także identyfikacji procesów geochemicznych mogących redukować stężenie azotanów i modyfikować ich skład izotopowy. Podwyższona zawartość azotu odnosi się przede wszystkim do azotu w azotanach (NO_3), których zawartość w wodach podziemnych w epoce przedindustrialnej była zapewne bardzo niska, a obecnie powszechnie na terenie Polski stężenie azotanów w wodach podziemnych przekracza kilka mg/dm^3 , w tym w punktach krajowego monitoringu wód podziemnych. W większości krajów UE jako wartość progową dla jednolitych części wód podziemnych (JCWPd) przyjęto wartość stężenia NO_3 $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Rozkład stężeń azotanów w hydrochemicznych regionach Polski (ryc. 1) w punktach monitoringu JCWPd przedstawia tabela 1 (PIG-PIB, 2013).

Z uwagi na sposób lokalizacji punktów monitoringu poza zasięgiem oddziaływania ognisk zanieczyszczeń można przyjąć, że wyznaczone tło jest zbliżone do współczesnego tła naturalnego.

PRZYJĘTE ZAŁOŻENIA

W latach 2010–2011 wykonano obserwacje monitoringu pod kierunkiem IUNG-PIB (IUNG-PIB, 2011) wg dyrektywy azotanowej (Dyrektywa, 1991) i Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych (Rozporządzenie, 2002). Posłużyły one do wyznaczenia obszarów szczególnie narażonych (OSN), w których stężenia azotanów wód glebowych przekraczają

dopuszczalne normy. Badane wody są raz określane jako wody glebowo-gruntowe, następnie w tym samym opracowaniu jako wody glebowe (pojemność wodna) lub gruntowe. Można więc przyjąć, że ten „glebowy” charakter wód podziemnych nie ma odniesienia do wód podziemnych obserwowanych w ramach JCWPd, a wyznaczone obszary OSN, na podstawie stężeń azotanów w wyciągach glebowych, to obszary przekroczeń dopuszczalnych stężeń azotanów w glebach, a nie w wodach podziemnych. Do OSN zaliczono także 1) powierzchnie użytków rolnych, dla których przewidywane przez model stężenia azotu azotanowego w „wodach odpływu” (*op. cit.*) przekracza $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$, 2) powierzchnie zlewni, w których znajdują się jeziora dotknięte eutrofizacją.

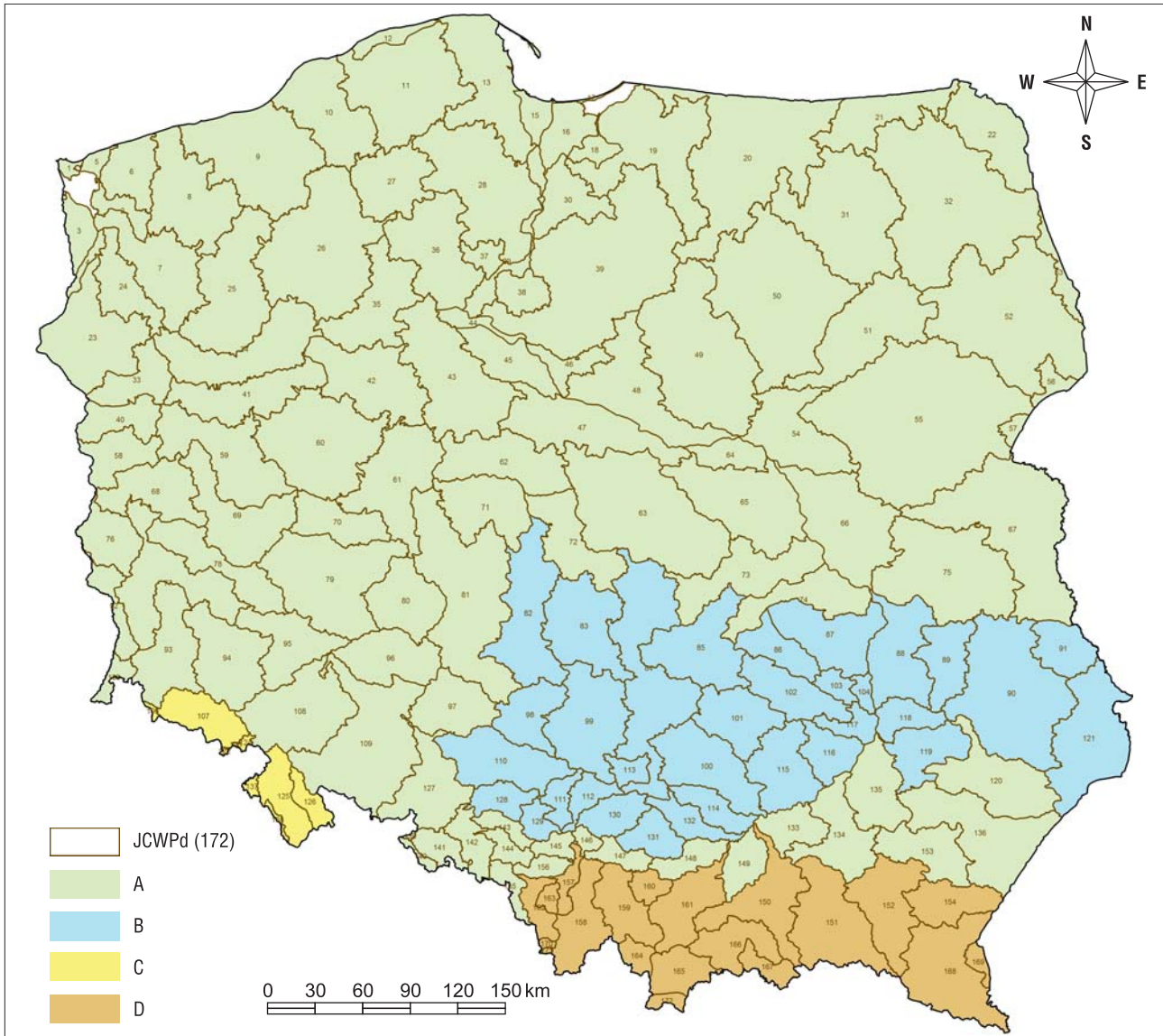
Na ile tak wyznaczone obszary OSN odnoszą się do ewentualnych przekroczeń dopuszczalnych stężeń azotanów w wodach podziemnych, wymaga w każdym przypadku odrębnego ustalenia.

Chociaż dotychczasowa wiedza o występowaniu azotanów w wodach Polski została rozszerzona dzięki opracowaniu zrealizowanym w IUNG-PIB (2011) oraz cykliczne oceny stanu wykonywane w PIG-PIB w ramach monitoringu diagnostycznego, to należy zauważyć, że te dwa zbiory danych opisują dwie różne rzeczywistości, wody glebowe (0,0–0,9 m) i wody podziemne (0–50 m). W IUNG-PIB ustalono, że w obrębie OSN na skutek wymywania z gleby następuje wzbogacenie wód gruntowych w azotany, znacznie wyższe wiosną (do $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$) niż jesienią. Wskazywałoby to, że przeważającym źródłem zanieczyszczeń azotanowych są nawozy sztuczne.

Warto więc odpowiedzieć na pytanie, czy badane przez hydrogeologów PIG-PIB wody podziemne z obszaru OSN (do 0,9 m głębokości) zawierają podwyższone stężenia azotanów ($>10 \text{ mg}/\text{dm}^3$) i czy takie podwyższone stężenia obserwuje się w wodach podziemnych (do 50 m głębokości) w związku z możliwym „przesączeniem” się wód glebowych do warstw wodonośnych? Jest to ściśle związane się z zagadnieniem zasilania infiltracyjnego.

Pietrzak (2012) zauważył, że użytki zielone (wraz ze strefą korzeniową) pełnią rodzaj filtru pomiędzy wodami w strefie glebowej nienasyconej a wodami gruntowymi warstw wodonośnych nienasyconymi i nasyconymi. Stąd

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; pawel.lesniak@pgi.gov.pl, andrzej.wilamowski@pgi.gov.pl.



Ryc. 1. Podział Polski na regiony hydrochemiczne (patrz tab. 1) (PIG-PIB, 2013; Leśniak i in., 2015)

Fig. 1. Hydrochemical regions in Poland, see Table 1. JCWPd – groundwater bodies (PIG-PIB, 2013; Leśniak et al., 2015)

Tab. 1. Azotany w hydrochemicznych regionach Polski (PIG-PIB, 2013) [mg/dm^3]

Table 1. Nitrates in hydrochemical regions in Poland (PIG-PIB, 2013) [mg/dm^3]

	A Czwartorzęd Polski <i>Quaternary</i>	B Pas Wyżyn <i>Highlands</i>	C Sudety <i>Sudetes</i>	D Karpaty <i>Carpathians</i>
n	875	277	33	81
Średnia <i>Mean</i>	0,202	1,71	2,56	3,149
Mediana <i>Median</i>	0,137	2,78	5,37	4,801
Percentyl 10/90 <i>Percentile</i>	0,045/2,351	0,07/37,48	0,14/12,60	0,236/17,05

też wynikają obserwowane w wodach płytkich, glebowych wahania stężeń pomiędzy wiosną i jesienią oraz mała różnica w stężeniach NO_3 lub jej brak w wodach podziemnych. Obserwacje głębszych poziomów wodonośnych (0,9–50 m)

przez badaczy PIG-PIB odpowiadają na pytanie, na ile w obrębie OSN-ów „roślinny filtr korzeniowy” jest wydajny dla redukcji stężenia NO_3 (asymilacja) i na ile efektywne są procesy geochemiczne w usuwaniu NO_3 poprzez denitryfikację lub nityfikację. Oprócz zagadnienia ewentualnego związku (przesączanie?) wód glebowych w OSN z wodami podziemnymi powstaje pytanie o pochodzenie azotanów – czy stanowią one rozpuszczoną formę azotanów z nawozów sztucznych, czy też transformację nawozów zwierzęcych i ścieków bytowych.

Same dane hydrochemiczne dotyczące wód podziemnych nie wyjaśniają pochodzenia, udziału i lokalizacji źródłowej azotanów, ale obiecujące wydaje się być monitorowanie składu izotopowego azotanów. Pierwsze oznaczenia składu izotopowego azotu w azotanach i NH_4Cl w ramach wprowadzania Dyrektywy Azotanowej w Polsce zostały wykonane ponad 10 lat temu (Leśniak, Zawidzki, 2005), a obiektem krótkiego studium izotopowego były nawozy sztuczne i spreparowane ścieki. Obecnie wykonywane zadanie jest rozszerzeniem wykorzystania trwałych

izotopów pierwiastków lekkich, takich jak N i O, w celu identyfikacji pochodzenia azotanów w wodach podziemnych i reakcji geochemicznych.

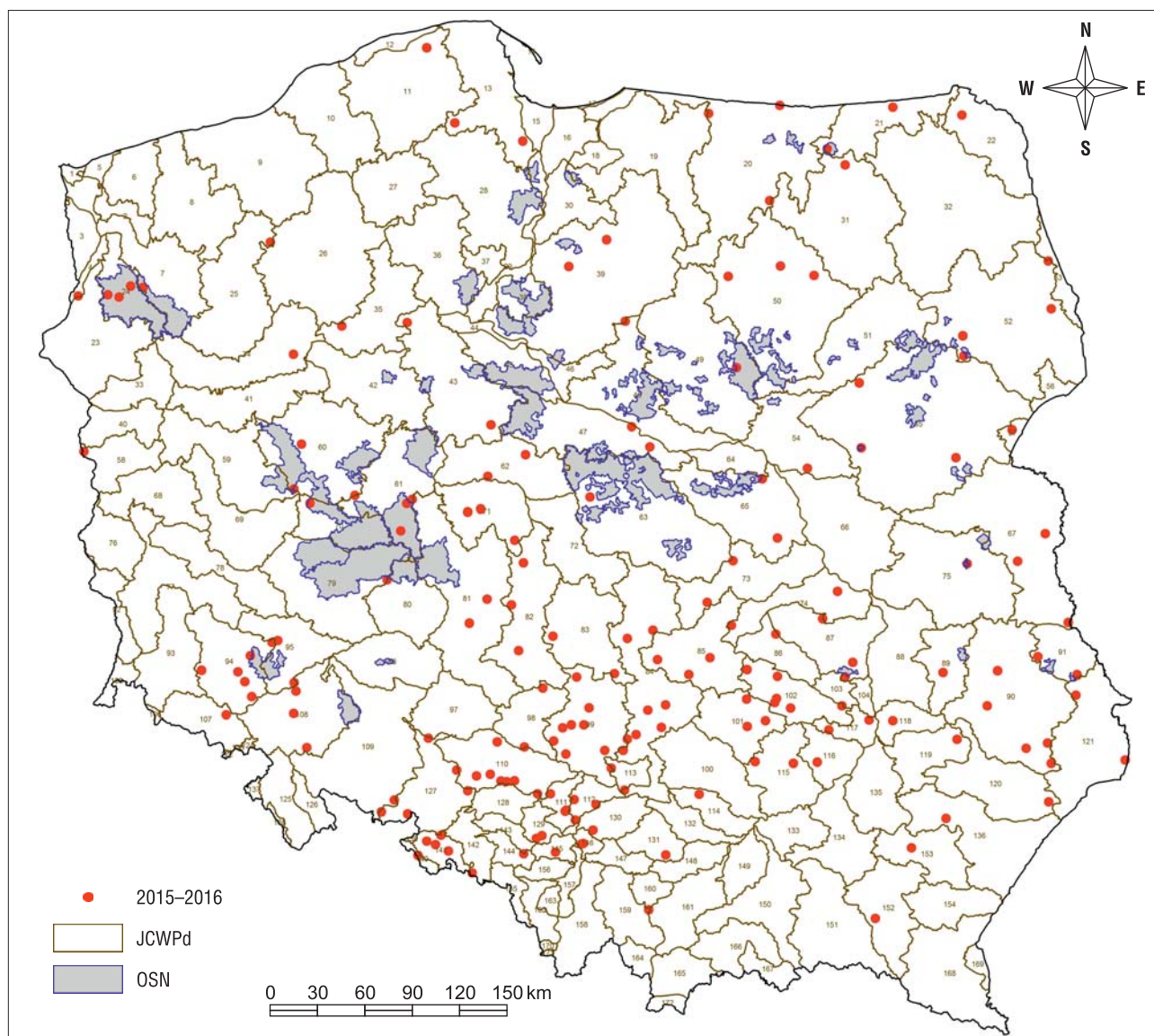
WPLYW NAWOZÓW SZTUCZNYCH, NATURALNYCH I ŚCIEKÓW NA SKŁAD IZOTOPOWY AZOTANÓW W WODACH PODZIEMNYCH POLSKI

Wody podziemne pochodzą w większości z infiltracji atmosferycznej, dlatego też opis składu izotopowego azotanów powinien rozpocząć się od informacji o składzie izotopowym azotanów w opadach atmosferycznych. Takich danych dostarcza praca Chmury (2008), który określił skład izotopowy azotanów w Krakowie i na Kasprowym Wierchu. Ważone wielkością opadów średnie roczne wyniosły w stężeniach NO_3 $4,75 \text{ mg/dm}^3$ i $1,47 \text{ mg/dm}^3$ w Krakowie i odpowiednio na Kasprowym Wierchu, a w składzie izotopowym 5,8 i 7,7‰ dla $\delta^{15}\text{N}$ oraz 29,9 i 29,1‰ dla $\delta^{18}\text{O}$.

Selekcja punktów w poszczególnych latach badań (2015–2016) w obrębie JCWPd obszaru Polski była oparta na kryterium podwyższonych i utrzymujących się stężeń azotanów od 12 do 223 mg/dm^3 w okresie ostatnich pięciu lat. Pobrane próbki charakteryzują więc różne warstwy wodonosne i różne głębokości poboru. Tak duże stężenia azotanów sugerują jako przyczynę nawożenie pól nawozami sztucznymi na bazie azotanów lub zrzut ścieków zwierzęcych i bytowych.

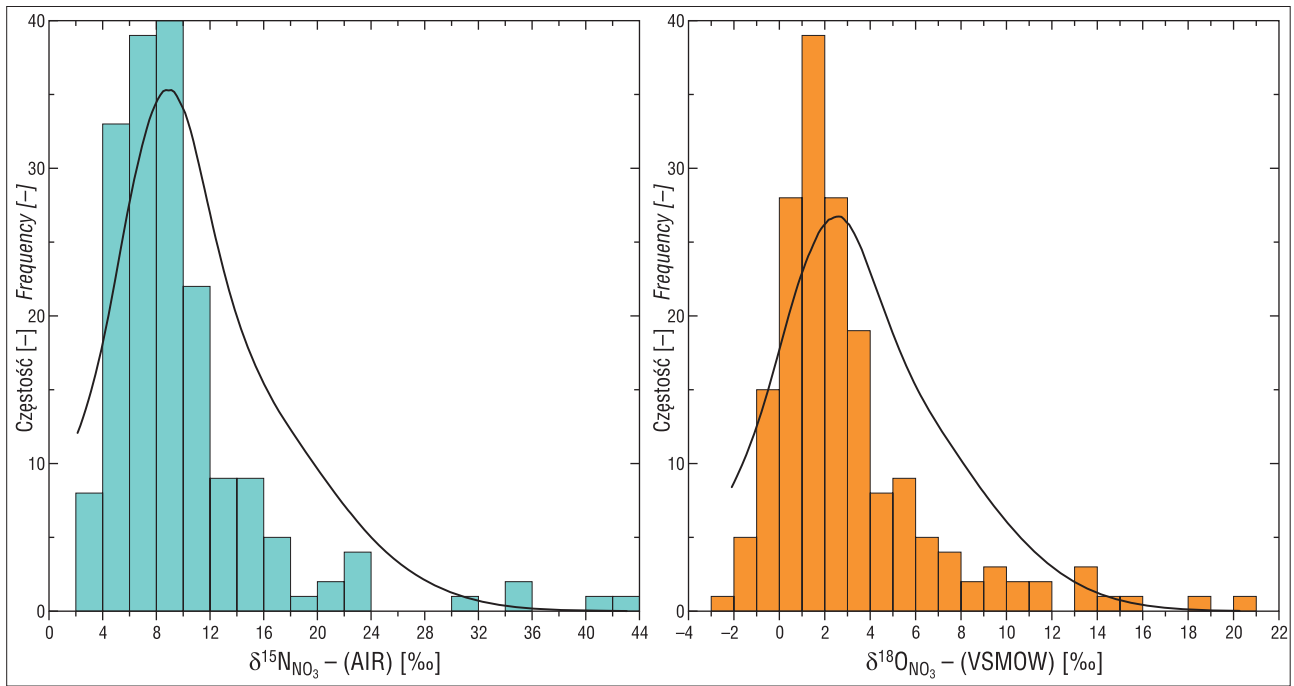
W latach 2015 i 2016 pobrano po 90 próbek rocznie z punktów krajowej sieci monitoringu (ryc. 2). Próbki filtrowano przez filtr strzykawkowy o średnicy porów $0,2 \mu\text{m}$ do dwóch pojemników o pojemności 50 ml w ilości po 40 ml. Skład izotopowy azotu i tlenu został zmierzony na bakteriynie uzyskanym N_2O (Casciotti i in., 2002).

Histogramy rozkładu wartości $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (ryc. 3) prezentują charakterystyczne wartości izotopowe źródłowych azotanów $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ jako $8 \pm 5\%$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ jako $1 \pm 4\%$ sugerujące, że źródłem azotu azotanowego są organiczne nawozy zwierzęce i ścieki gospodarcze. Nie można



Ryc. 2. Rozmieszczenie punktów monitoringu wód podziemnych wykorzystanych do pobrania próbek do analiz izotopowych azotanów w latach 2015–2016

Fig. 2. Locations of groundwater monitoring points used for water sampling for isotope analyses in nitrates in the years 2015–2016 (OSN: areas of special exposure)



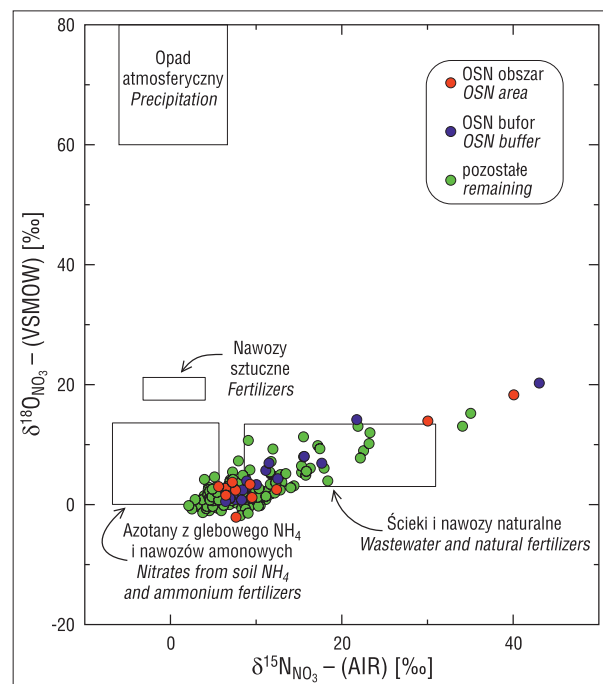
Ryc. 3. Histogramy rozkładu wartości $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ w badanych próbkach wód podziemnych
Fig. 3. Distributions of measured values of $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ in groundwater samples presented as histograms

jednak wykluczyć w badanych wodach podziemnych udziału azotanów z nityfikacji nawozów amonowych. W badanych przez Leśniaka i Zawadzkiego (2005) wodach podziemnych o stężeniach NO_3 od 24 do 159 mg/dm^3 wartości $\delta^{15}\text{N}$ zawierają się w zakresie 5–10‰, co jest spójne z otrzymanymi wynikami. Nawóz syntetyczny Polimag (Police) charakteryzuje się wartością $\delta^{15}\text{N} - 0,7\text{‰}$, z kolei ekstrakty odchodów zwierzęcych (NH_4) cechują się wartościami zbliżonymi do 3‰, z wyjątkiem ekstraktu kurzego (10,9‰).

Próba oceny pochodzenia azotanów metodą izotopową polega na porównaniu zmierzonych składów izotopowych w próbkach z charakterystycznymi zakresami składu izotopowego (Kendall, 1998; Różański, Żurek, 2001; Chmura i in., 2003; Widory i in., 2005; Leśniak, 2006; Różański i in., 2007) dla wyróżnionych składników przedstawionych na rycinie 4 w postaci pól. Wraz z postępem wiedzy położenie tych pól może ulegać modyfikacji.

Pole genetyczne (ryc. 4) „Opad atmosferyczny” nie zależy w zasadzie od położenia geograficznego, a skład izotopowy azotanów w atmosferze jest wynikiem szeregu bardzo skomplikowanych procesów atmosferycznych. Pole genetyczne „Nawozy sztuczne” obejmuje zakres izotopowy nawozów azotanowych zależny od procesów produkcji (frakcjonowanie) i wykorzystania surowców naturalnych (azot z powietrza). Pole genetyczne „Azotany z glebowego NH_4 ...” zakreśla efekt wpływu nityfikacji glebowego NH_4 i/lub nawozów amonowych na skład izotopowy $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ oraz $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$. Pole genetyczne „Ścieki i nawozy naturalne” obejmuje zakres zmienności składów izotopowych O i N w ciekłych produktach metabolizmu organizmów żywych.

Dalsza analiza otrzymanych wyników wskazuje na wyróżniający się proces denityfikacji widoczny w korelacji pomiędzy $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$. Dominujący jak się wydaje proces redukcji azotanów, polegający na transformacji NO_3



Ryc. 4. Pola genetyczne i zależność $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ względem $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ w zbadanych próbkach wód podziemnych
Fig. 4. Projection of measured values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ versus $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ compared to fields of variability of isotopic compositions attributed to various nitrate sources

do NO_2 , a następnie denityfikacji do N_2O i N_2 , utrudnia identyfikację źródła jonów azotanowych.

Wody podziemne o podwyższonych stężeniach azotanów z obszarów OSN nie różnią się izotopowo ($\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$) od innych wód podziemnych o wysokich stężeniach azotanów (ryc. 4), stąd też należy wnioskować o ich zbieżnym pochodzeniu.

WNIOSKI

1. Wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, jako początkowe procesu denitryfikacyjnego, świadczą o pochodzeniu azotanów w wodach podziemnych z rozkładu ścieków zwierzęcych lub ścieków bytowych albo z nityfikacji nawozów amonowych.

2. Dyskusja o pochodzeniu azotanów na obszarach OSN musi uwzględniać różne obiekty badań, roztwory glebowe w znaczeniu podawanym przez IUNG-PIB i wody podziemne monitorowane w sieci krajowej przez PIG-PIB.

3. Korelacja pomiędzy $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ obejmująca próbki z całego obszaru Polski świadczy o zachodzącym procesie denitryfikacji podobnego w składzie izotopowym materiału źródłowego w wodach podziemnych, dostarczającego do wód podziemnych przez glebę.

4. Wąski zakres otrzymanych wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ oraz $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ świadczy o niewielkim natężeniu procesów denitryfikacji.

5. Dalsze badania nad pochodzeniem i transformacjami wód podziemnych w Polsce winno objąć m.in. ustalenie składu izotopowego nawozów sztucznych używanych w polskim rolnictwie, zbadanie składu izotopowego NO_3 i jego wahań sezonowych w wodach glebowych (sensu IUNG-PIB) i związanych z nimi wód powierzchniowych w rejonach OSN.

Niniejszy artykuł jest zmodyfikowaną częścią opracowania przygotowanego na zlecenie Krajowego Zarządu Gospodarki Wodnej (KZGW), wykonanego w latach 2015–2016, a sfinansowanego przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (NFOŚiGW) w ramach tematów Państwowej Służby Hydrogeologicznej (PSH). W opracowaniu, oprócz badań własnych Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego (PIG-PIB), oparto się na materiałach archiwalnych: wynikach monitoringu wód podziemnych w państwowej sieci obserwacji wód podziemnych, wykonywanym przez PIG-PIB, opracowaniu „Ocena stopnia zanieczyszczenia wód podziemnych związkami azotu pochodzenia rolniczego według danych z 2010 roku” (PIG-PIB, 2011) oraz opracowaniu „Ocena presji rolniczej na stan wód powierzchniowych i podziemnych...”, wykonanym w Instytucie Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach (IUNG-PIB, 2011). Autorzy dziękują Recenzentom za wartościowe uwagi.

LITERATURA

CASCIOTTI K.L., SIGMAN D.M., HASTINGS M.G., BOELKE J.K., HILKERT A. 2002 – Measurement of the oxygen isotopic composition of

nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Anal. Chem.*, 74: 4905–4912.

CHMURA W. 2008 – Badania składu izotopowego azotanów w wodach podziemnych i powierzchniowych – aspekty metodyczne i zastosowania. Praca doktorska pod kierunkiem prof. K. Różańskiego. AGH, Kraków.

CHMURA W., DULIŃSKI M., RÓŻAŃSKI K., ŻUREK A., KRYZA J., WEISE S. 2003 – Wstępne wyniki pomiarów składu izotopowego azotanów rozpuszczonych w wodach podziemnych GZWP 333. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, 11 (2), Gdańsk: 73–80.

DYREKTYWA 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12.12.2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu. *Dz.U. L 372 z 27.12.2006*: 19–31.

DYREKTYWA Rady 91/676/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. w sprawie ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego. *Dz.U. L 375 z 31.12.1991*: 1–8.

IUNG-PIB 2011 – Ocena presji rolniczej na stan wód powierzchniowych i podziemnych oraz wskazanie obszarów szczególnie narażonych na zanieczyszczenie azotanami pochodzenia rolniczego. IUNG-PIB, Puławy.

KENDALL C. 1998 – Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. [W:] Kendall C., McDonnell J.J. (red.), *Isotope tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier Science, Amsterdam: 519–576.

LEŚNIAK P.M. 2006 – Frakcjonowanie trwałych izotopów azotu w obiegu naturalnym – implikacje dla badań zanieczyszczeń wód podziemnych. *Prz. Geol.*, 54: 594–596.

LEŚNIAK P.M., ZAWIDZKI P. 2005 – Preliminary results of measurements of nitrogen isotope composition (^{15}N) in some fertilizers and manures. Obieg pierwiastków w przyrodzie: bioakumulacja – toksyczność – przeciwdziałanie. Integracja europejska. VI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Warszawa, 22–23.09.2005. Instytut Ochrony Środowiska, PL01/IB/EN/01.

LEŚNIAK P., NOWICKI Z., SADURSKI A., SKRZYPCZYK L. 2015 – Wartości progowe stanu chemicznego JCWPd, a klasyfikacja jakości wód podziemnych. *Prz. Geol.*, 63 (3): 179–185.

PIETRZAK S. 2012 – Azotany w wodach gruntowych na terenach zajmowanych przez użytki zielone. *Pol. J. Agronomy*, 11: 34–40.

PIG-PIB 2011 – Opracowanie wyników badań i ocena stopnia zanieczyszczenia wód podziemnych związkami azotu pochodzenia rolniczego według danych z 2010 roku. Etap V, Zadanie 8. Raport PIG-PIB.

PIG-PIB 2013 – Określenie zakresów regionalnych tła hydrochemicznego i weryfikacja wartości progowych dobrego stanu chemicznego. Opracowanie dla GIOŚ sfinansowane przez NFOŚiGW. Temat nr 31.8407.1201.00.0.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych. *Dz.U.* 2002 nr 241 poz. 2093.

RÓŻAŃSKI K., ŻUREK A. 2001 – Identyfikacja pochodzenia azotanów w wodach podziemnych na podstawie ich składu izotopowego. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, 10 (2). Wrocław: 403–412.

RÓŻAŃSKI K., KUC T., CHMURA W., KLISCH M., ŻUREK A., CHMIEL M. 2007 – Zanieczyszczenie azotanami zbiornika wód podziemnych GZWP 333 Opole-Zawadzkie w świetle badań izotopowych. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, 13 (3). Kraków: 313–324.

WIDORY D., PETELET-GIRAUD E., NEGREL P., LADOCHE B. 2005 – Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 539–548.