

Tadeusz Kowalski

Wpływ degradacji gleb przez zanieczyszczenia atmosferyczne na skład wód na przykładzie Białej Głucholańskiej

Jedną z przyczyn degradacji gleb są gazowe i pyłowe zanieczyszczenia powietrza, na które składają się kwaśne opady oraz osady atmosferyczne (suche osiadanie i wymywanie). Występowanie dużych źródeł emisji zanieczyszczeń w pobliżu południowo-zachodnich granic Polski oraz przebiega cyrkulacji mas powietrza z kierunków zachodnich powoduje, że zlewnia Białej Głucholańskiej znajduje się w sferze oddziaływania tych źródeł emisji. Źródła Białej Głucholańskiej znajdują się na terenie Republiki Czeskiej, natomiast jej ujście stanowi Nysa Kłodzka poprzez zbiornik „Głębinów”. Pokrycie zlewni rzeki stanowią w dużej części kompleksy leśne. Gleby występujące na terenie zlewni charakteryzują się odczynem obojętnym lub lekko kwasowym, niską zawartością magnezu z częstym występowaniem węglanu wapnia [1]. Na zlewnię Białej Głucholańskiej oddziałują opady atmosferyczne o charakterze kwasowym ($\text{pH}=4,4\div 6,7$), zawierające znaczne ilości związków siarki i azotu (tab.1) [2]. Głównymi anionami w wodach opadowych są siarczany, azotany i chlorki, kationami – wapń, magnez, sód, potas i azot amonowy, natomiast z metali ciężkich występują głównie cynk, ołów i miedź (tab.1, punkt pomiarowy Jakuszyce).

Wody Białej Głucholańskiej w latach 1984–1987, z uwagi na zanieczyszczenia organiczne (ścieki z Głucholaz), zaliczyć można było do II klasy czystości (ze względu na średnie wartości BZT₅ – tab.2), natomiast z uwagi na zanieczyszczenia nieorganiczne – do I klasy czystości. Wody Białej Głucholańskiej zaliczają się do wód miękkich (tw. og. $3,9\div 6$ °tw), o małej zawartości magnezu ($2,1\div 5,1$ gMg/m³), niezbyt mocno zmineralizowanych, o odczynie lekko zasadowym ($\text{pH}=7,3\div 8,0$) [3].

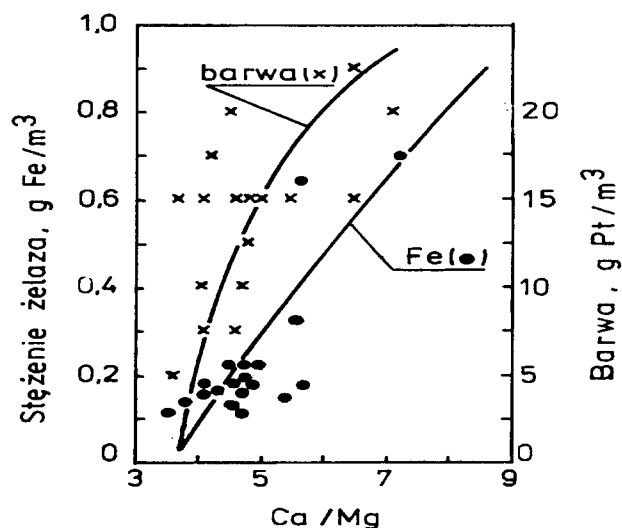
Ocenę wpływu degradacji gleb przez zanieczyszczenia atmosferyczne na skład wód Białej Głucholańskiej przeprowadzono na podstawie analizy właściwości chemicznych związków humusowych występujących w wodach. Substancje humusowe w wodach tworzą związki kompleksowe, między innymi ze związkami żelaza. W wodach stosunkowo czystych, np. z Olawy czy Widawy, kompleksy żelazowo-humusowe są stabilizowane kationami magnezu, tzn. stężenia substancji humusowych i żelaza zależą od stężenia magnezu i rosną wraz z jego wzrostem [4,5]. W procesach koagulacji solami żelaza lub glinu powstają w tych wodach kompleksy lub sole żelazowo- lub glinowo-humusowe. W trakcie tworzenia się tych związków następuje wymiana wapnia na magnez w kompleksie żelazowo-humusowym, co wyraża się spadkiem stężenia magnezu i wzrostem stężenia wapnia w oczy-

szczonej wodzie [4,5]. W wodach zanieczyszczonych, np. z Odry, występują kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane wapniem. Stężenia substancji humusowych i żelaza zależą wówczas od stężenia wapnia i rosną wraz z jego wzrostem. W procesach koagulacji następuje wymiana magnezu na wapń, tzn. w wodzie maleje stężenie wapnia a rośnie stężenie magnezu [4,5]. W wodach średnio zanieczyszczonych mogą występować oba typy kompleksów żelazowo-humusowych, tzn. stabilizowane wapniem i magnezem.

Wyniki analizy

Analizę przeprowadzono na podstawie wyników badań jakościowych wód Białej Głucholańskiej wykonanych w latach 1984/1985 i 1986/1987 [3]. Próby wody pobierano powyżej ujścia rzeki do zbiornika „Głębinów”. Badania, wykonywane w odstępach dwutygodniowych, obejmowały pełne analizy fizyczno-chemiczne wraz z oznaczeniem stężeń wybranych metali ciężkich.

Przeprowadzona analiza wykazała, że w okresie 1984/1985 w wodzie występowały układy kompleksowe substancji humusowych ze związkami żelaza stabilizowane kationami wapnia. Wskazują na to uzyskane zależności pomiędzy barwą wody i stężeniem związków żelaza od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys.1), z których wynika, że wraz ze wzrostem stężenia wapnia w wodzie rosły stężenia substancji humusowych i związków żelaza.

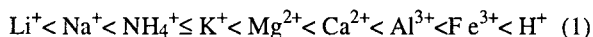


Rys. 1. Wpływ wartości stosunku Ca/Mg na stężenie żelaza i barwę wody (Biała Głucholańska, 1984 r.)

Tabela 1. Charakterystyka zanieczyszczeń (g/m^3) w próbach deszczu w rejonie Karkonoszy (1993) [2]

Wskaźnik	Punkt pomiarowy				
	Jakuszyce	Szrenica	Łabski Szczyt	Odrodzenie	Śnieżka
pH	4,4–5,2	5,2–5,6	4,9–5,9	5,2–6,7	5,1–5,7
N-NO_3^-	123–211	7,1–160,0	50,2–328,9	11,2–315,0	3,8–300,3
N-NH_4^+	48,0–66,0	14,3–387,5	0,0–311,6	50,3–483,5	54,5–478,8
PO_4^{3-}	8,6–162,2	9,5–48,4	29,7–534,6	4,3–112,7	6,0–84,6
Cl^-	22,7–144,6	76,1–289,4	139,9–448,7	49,9–285,0	9,2–220,9
SO_4^{2-}	431,7–1.201,1	408,7–1.313,4	298,2–1.295,1	228,0–1.016,8	236,2–1.029,8
Al	3,1–31,2	2,5–23,1	4,8–27,3	2,2–25,7	1,8–15,5
B	1,1–6,3	0,3–4,2	0,4–2,1	0,6–3,2	0,2–2,5
Ca	33,5–293,6	13,9–182,0	24,2–657,8	15,8–193,3	22,7–181,2
Cd	0,01–0,06	0,01–0,11	0,01–0,11	0,01–0,39	0,01–0,04
Cu	0,03–13,2	2,5–30,9	0,4–28,9	0,05–83,1	0,02–9,2
Fe	3,5–25,4	2,4–29,5	2,4–17,0	1,8–31,5	1,1–25,4
K	19,5–207,2	10,1–42,8	5,4–59,6	3,6–61,3	8,5–34,7
Mg	10,7–88,0	10,3–84,5	4,9–182,8	4,2–58,4	5,8–49,6
Mn	0,4–26,9	0,6–2,8	0,4–3,6	0,4–4,2	0,4–3,6
Na	15,4–76,9	15,0–64,9	7,1–170,5	5,0–48,1	6,6–44,8
Pd	0,2–16,0	0,4–44,5	5,3–23,4	0,5–18,5	0,5–51,7
Sr	0,2–3,7	0,2–41,3	0,2–3,0	0,2–3,0	0,2–2,5
Zn	0,6–24,2	1,2–42,2	1,5–8,3	0,9–5,2	0,7–7,1

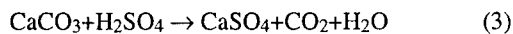
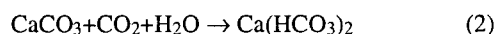
W wodach o podobnym stopniu zanieczyszczenia, np. Oławy czy Widawy, obserwowane zależności są odwrotne, tzn. kompleks żelazowo-humusowy jest stabilizowany magnezem (rys.2) [4,5]. Jest to zgodne z wielkością energii wejścia kationów do kompleksu sorpcyjnego gleby, który w wodach czystych (niezanieczyszczonych ściekami) jest głównym źródłem substancji humusowych, co obrazuje następujący szereg:



Procesy desorpcji, a więc wyjścia kationów z kompleksu sorpcyjnego przedstawia ten sam szereg, tylko w odwrotnej kolejności [6]. Tak więc wody opadowe o charakterze kwasowym powodują (w przypadku nieobecności w glebie węglanu wapnia i innego czynnika neutralizującego) wypieranie z kompleksu sorpcyjnego gleb kolejno wszystkich kationów od lewej do prawej strony szeregu (1). W zależności od

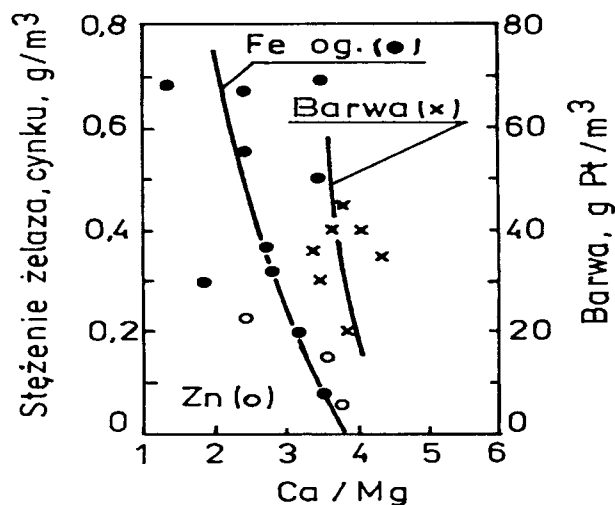
stężenia jonów wodorowych w wodach opadowych zasięg tej wymiany będzie różny. W każdym razie będzie się to wiązało ze wzrostem stężenia potasu, magnezu i wapnia w roztworze glebowym, z tym, że stężenie magnezu będzie wzrastać w większym stopniu niż wapnia, gdyż będzie on wypierany w pierwszej kolejności. Ubytek wapnia z gleby wiąże się ze wzrostem jej właściwości hydrofilowych [6], a więc z przechodzeniem koloidu glebowego w zol. W wyniku tego wraz ze wzrostem stężenia wapnia i magnezu w wodzie (jak to ma miejsce w wodach Oławy czy Widawy) rośnie stężenie substancji humusowych (rys.2).

W przypadku zlewni Białej Glucholańskiej przebiegały w pierwszym rzędzie reakcje kwasów zawartych w opadach atmosferycznych z węglanem wapnia obecnym w glebie, powodując jego rozpuszczenie wg reakcji:



Reakcje wymiany w kompleksie sorpcyjnym przebiegały w ograniczonym zakresie, z czym związany był niewielki wzrost stężeń sodu, potasu, wapnia (którego stężenie przeważa w kompleksie sorpcyjnym gleby) i magnezu. Stąd stosunek molowy Ca/Mg w wodzie wahał się w granicach 3,5÷7,0 (rys.1), a stosunek równoważnikowy Ca/Na wynosił 3,5÷10. W tym czasie stężenia metali ciężkich, tj. cynku, miedzi i niklu w wodzie Białej Glucholańskiej były rzędu 10^{-2} – 10^{-4} g/m^3 (tab.3).

W okresie badawczym 1986/1987 stwierdzono radykalną zmianę w właściwościach chemicznych zanieczyszczeń wód Białej Glucholańskiej. Występujące w wodzie kompleksy żelazowo-humusowe były stabilizowane magnezem (rys.3), czego wyrazem był wzrost stężenia związków żelaza i barwy wody wraz ze wzrostem stężenia magnezu. Krzywe mają podobny przebieg jak dla Oławy (rys.2). Zakres wartości stosunku molowego Ca/Mg zmniejszył się i wahał się w granicach 3,5÷6,0 (rys.3), a stosunek równoważnikowy Ca/Na wynosił w granicach 3,5÷6,5. Wzrosły znaczenie stężenia metali ciężkich, które dochodziły odpowiednio do 0,4 gZn/m^3 , 0,325 gNi/m^3 i 0,1 gCu/m^3 (tab.3). Był to 40-krotny wzrost stężenia cynku i 10-krotny wzrost stężenia

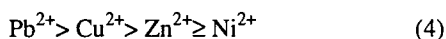


Rys. 2. Wpływ wartości stosunku Ca/Mg na stężenie żelaza i barwę wody (Oława)

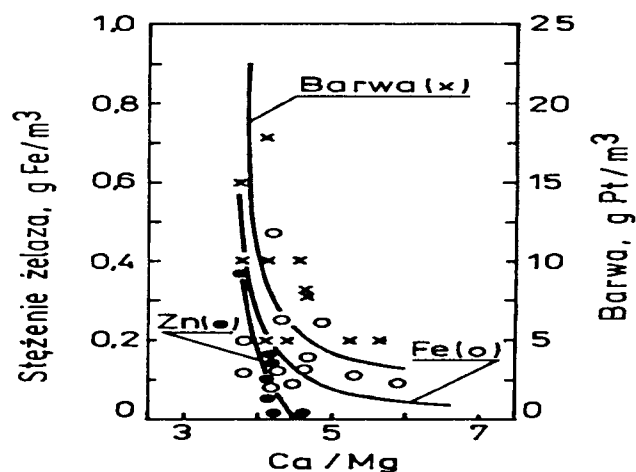
Tabela 2. Skład fizyczno-chemiczny wody z Białej Głuchotaskiej

Wskaźnik jednostka	Zakres		Wartości średnie	
	1984/1985	1986/1987	1984/1985	1986/1987
Mętność, g/m ³	5,0–35	8,0–40,0	18	15
Barwa, gPt/m ³	5,0–22	5,0–18,0	12	8
pH, –	7,3–7,8	7,3–8,0	7,6	7,6
Zasadowość og., val/m ³	0,8–1,2	0,8–1,4	1,1	1,2
Utlenialność, gO ₂ /m ³	3,7–10,7	32,2–11,5	6,3	4,9
Twardość ogólna, °tw	3,9–6,0	4,2–6,0	4,8	5,2
Żelazo ogólne, gFe/m ³	0,08–0,9	0,08–0,47	0,16	0,17
Mangan, gMn/m ³	0,0–0,13	0,0–0,11	0,06	0,056
Azot amonowy, gN/m ³	0,0–1,1	0,1–0,7	0,28	0,24
Azot azotynowy, gN/m ³	0,02–0,6	0,04–0,12	0,07	0,06
Azot azotanowy, gN/m ³	1,4–6,0	0,6–3,0	3,5	1,66
Azot ograniczony, gN/m ³	0,4–4,9	0,3–3,3	1,5	1,65
Sucha pozostałość, g/m ³	139,0–212,0	164,0–202,0	171	187,3
Zawiesiny ogólne, g/m ³	13,0–84,0	2,0–35,0	34	20,6
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	7,0–18,0	10,0–15,0	13	13,4
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	19,3–40,6	21,3–33,0	26,5	28,7
Wapń, gCa/m ³	22,3–35,7	25,0–34,4	28,6	30,4
Magnez, gMg/m ³	2,1–4,7	2,6–5,1	3,5	4,1
Sód, gNa/m ³	3,3–10,0	6,0–10,0	7,7	7,8
Potas, gK/m ³	1,9–5,2	2,0–6,2	3,4	4,0
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	2,4–9,1	1,0–9,5	4,3	3,2

miedzi. Zmiany te wywołane były najprawdopodobniej wyczerpaniem się obecnego w glebie węglanu wapnia i innych nieorganicznych związków neutralizujących. Kwasy zawarte w opadach atmosferycznych w tym okresie w większym stopniu reagowały z kompleksem sorpcyjnym gleby niż z węglanem wapnia, w wyniku czego wzrosła intensywność desorpcji z kompleksu kationów potasu i magnezu w porównaniu z okresem poprzednim. Wyrazem tego był większy przyrost stężenia magnezu (17%) i potasu (17%) niż wapnia (6,2%) w wodzie rzeki. Większy udział reakcji z kompleksem sorpcyjnym sprawił również wzrost stężenia metali ciężkich, które były z niego desorbowane. Energię wejścia do kompleksu sorpcyjnego substancji humusowych rozpatrywanych metali obrazuje następujący szereg [7]:



Podobne uszeregowanie energii wejścia rozpatrywanych metali do kompleksu sorpcyjnego substancji humusowych



Rys. 3. Wpływ wartości stosunku Ca/Mg na stężenie żelaza i barwę wody (Biała Głuchotaska, 1986 r.)

przedstawił Van Dijk [7]. Wyjście kationów metali (desorpcja) z kompleksów będzie się odbywać w odwrotnej kolejności. Jest to więc zgodne ze stwierdzonymi maksymalnymi stężeniami tych metali (tab.3).

Tabela 3. Występowanie metali ciężkich w wodzie Białej Głuchotaskiej

Metal, jednostka	1984/1985	1986/1987
Cynk, gZn/m ³	0,0001–0,01	0,01–0,4
Miedź, gCu/m ³	0,0001–0,01	0,001–0,1
Nikiel, gNi/m ³	0,001–0,01	0,001–0,325

Przeprowadzone badania wykazały, że stężenia metali ciężkich (Pb, Cu, Zn) w glebie pochodzących z opadów atmosferycznych jest zależne od stężenia kwasów humusowych, co wskazuje, że są one również związane w kompleksie sorpcyjnym gleby [8]. Uzyskane zależności stężenia cynku w wodach Białej Głuchotaskiej (rys.1,3) i Oławy (rys.2) od wartości stosunku molowego Ca/Mg i stosunku równoważnikowego Ca/Na pokrywają się z zależnościami dotyczącymi stężenia żelaza i barwy, co wskazuje również na wypieranie metali ciężkich z kompleksu sorpcyjnego gleby.

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza wykazała, że w wyniku degradacji gleb w zlewni Białej Głuchotaskiej, wywołanej kwaśnymi opadami atmosferycznymi, stężenie metali ciężkich (Zn, Cu, Ni) w wodach tej rzeki wzrosło 10+40-krotnie, ponieważ kwasy zawarte w opadach powodują desorpcję zakumulowanych wcześniej metali (pochodzących również z opadów atmosferycznych) z gleby.

Doprowadzenie gleb w analizowanej zlewni do stanu poprzedniego będzie możliwe dopiero po przywróceniu jej zdolności do neutralizacji kwaśnych opadów atmosferycznych, np. poprzez rozsiewanie węglanu wapnia lub dolomitu oraz poprawę stanu czystości powietrza atmosferycznego. Zahamuje to również desorpcję zakumulowanych metali ciężkich z gleb obszarów skażonych.

LITERATURA

1. M. FOTYMA, S. ZIĘBA: Przyrodnicze i gospodarcze wapnowanie gleb. PWRiL, Warszawa 1988.
2. G. KMIEĆ, K. KACPERCZYK, A. ZWOŹDZIAK, J. ZWOŹDZIAK: Wpływ zanieczyszczeń przemysłowych w ostatnim wieloleciu na stan ekosystemów leśnych w rejonie Karkonoszy. Mat. symp. „Ocena wielkości emisji zanieczyszczeń powietrza – POL-IMIS '95”, PZITS, PWr., Szklarska Poręba 1995, ss. 121–131.
3. A.L. KOWAL, A. M. DZIUBEK: Analiza zmian właściwości fizyczno-chemicznych i technologicznych wody z rzeki Białej Głucholaskiej. Etap I i II. Raporty Inst Inż. Ochr. Środow. PWr. nr SPR–45/85, SPR–22/87.
4. T. KOWALSKI: Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe. Ochrona Środowiska, 1993, nr 1-2 (48-49), ss. 45–51.
5. T. KOWALSKI: Water treatment by ferrous sulfate coagulation and dolomite bed filtration. EPE, 1993, No. 1-4, pp. 31–43.
6. H. UGGLA: Gleboznawstwo rolnicze. PWN, Warszawa 1979.
7. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody. Prace Naukowe Ins. Inż. Ochr. Środow. PWr., Seria Monografie nr 23, Wrocław 1985.
8. C. OPP, J. STACH, G. HANSCHMANN: Load on differently used soils by heavy metals within the highly contaminated area of Bitterfeld (FRG). The Science of the Total Environment Supplement, 1993, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp. 141–150.

On the Contribution of Soil Degradation by Air Pollutants to the Quality of River Water (Biała Głucholaska)

Soil degradation in the catchment area was estimated by determining the concentrations of the iron–humic acid complex and co-existing cations in the water of the Biała Głucholaska, particular consideration being given to the values of the Ca/Mg and Ca/Na ratios. The investigations showed that after the natural calcium carbonate in the soils of the Biała Głucholaska

catchment had been exhausted (due to the reaction with the acids present in atmospheric depositions), there appeared an enhanced "washout" of heavy metals. In the time span of 1984–1987, the concentrations of zinc, nickel and copper increased at least 10fold, and in some instances even 40fold.