

**Danielak, Danuta / Lenart, Witold /
Lenart-Kowalska, Joanna**

**Chemizm opadu atmosferycznego w
rejonie Płocka**

Notatki Płockie 41/1-166, 20-24

1996

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych oraz w kolekcji mazowieckich czasopism regionalnych mazowsze.hist.pl.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach
dozwolonego użytku.

CHEMIZM OPADU ATMOSFERYCZNEGO W REJONIE PŁOCKA

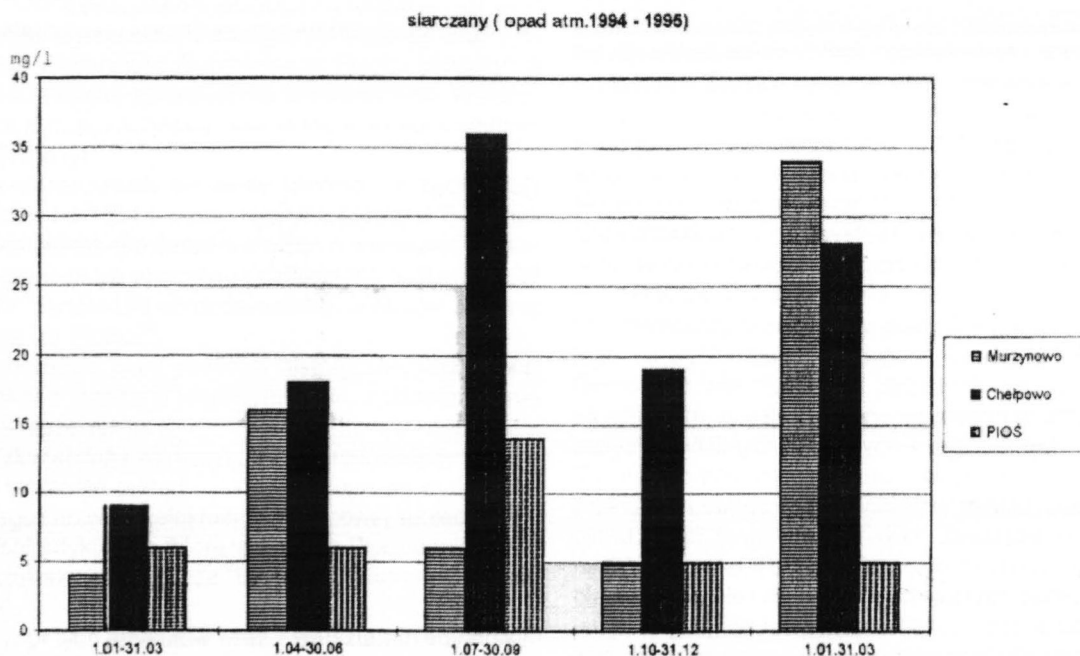
Pomiary składu chemicznego wody opadowej (deszczowej i pochodzącej ze stopienia spadłego śniegu i innych form opadu stałego) uważane są za dobre uzupełnienie bezpośredniego monitoringu aerosanitarne- go. Wynika to z przeniesienia skutku (skład wody opadowej) w stosunku do przyczyny, jaką jest stan czystości powietrza podchmurowego oraz zawartego w chmurach. Podczas procesu opadogenezy następuje pewne "uśrednienie" przestrzenne stężeń zanieczyszczeń wymywanych z atmosfery, co nadaje wynikom znaczną reprezentatywność. Pojawiają się jednak problemy wywołane przede wszystkim niemożnością rozdzielania składowej rain-out (wymycie zanieczyszczeń podczas procesu opadogenezy z chmury) oraz fall-out (wymycie zanieczyszczeń z powietrza podchmurowego przez opad). W warunkach przeciętnych strumienie zanieczyszczeń związane z wymienionymi rodzajami procesów są porównywalne. Długotrwałe opady (frontalne, centrum niżu) wykazują przewagę zanieczyszczeń pochodzenia rain-out. Opady przelotne i lokalne zawierają większy udział zanieczyszczeń typu fall-out. Oznacza to, że tylko opad lokalny (np. konwekcji wewnątrzmasowej) może, w sensie hydrochemicznym, reprezentować obszar porównywalny do badanego źródła emisji w rodzaju dużego zakładu przemysłowego czy ośrodka

miejskiego. Wydzielenie takich opadów jest dość trudne i oczywiście wymaga dokonywania pomiarów składu chemicznego opadów każdorazowo po zakończeniu genetycznie jednolitego zjawiska opadu.

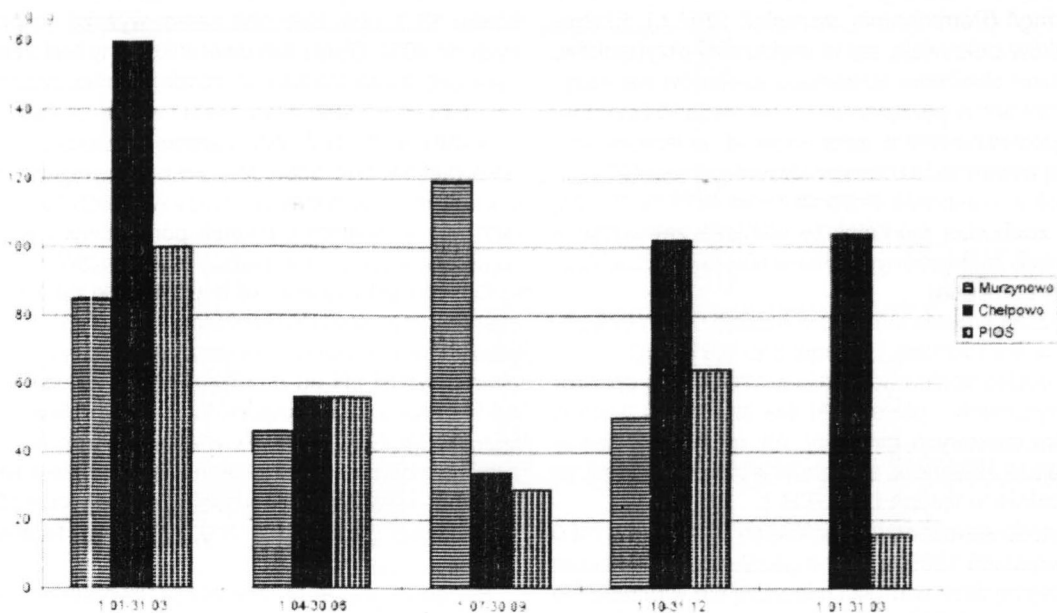
W przypadku Petrochemii i Płocka powyższe uwagi teoretyczne nabierają konkretnego znaczenia.

Położony na krawędzi wysoczyzny Płock z Petrochemią to strefa zwiększonej chmurowogenezy wywołanej konwekcją i podcinaniem strug powietrza. Także sam Kombinat, jako potężne źródło ciepła i pary wodnej sprzyja powstawaniu chmur, a nawet wywołaniu lokalnych opadów. Rejestrowano takie zjawisko już parokrotnie (Lenart, Suwalska, 1985). Ostatnio lokalny opad śnieżny, który objął tylko zawiętrną część Kombinatu oraz część Maszewa aż do Wisły, wystąpił rano 27 stycznia 1996 r. Pierwsze partie takiego opadu mogą zawierać skrajnie wysokie stężenia zanieczyszczeń charakterystycznych dla badanego terenu. Zbliżony efekt uzyskuje się badając skład chemiczny pierwszych kropeł opadu frontalnego (frontu ciepłego), który napłynął nad rejon Płocka po dłuższym okresie suszy. Badania tego rodzaju prowadzone były na zasadach eksperymentu w Mazowieckim Obserwatorium Geograficznym UW w Murzynie w połowie lat 80-tych.

Należy pamiętać, że okolice Płocka wykazują



Rys. 1. Średnia kwartalna zawartość siarczanów w opadzie atmosferycznym (mokrym)



Wykres 2 Średnia kwartalna zawartość siarczanów w opadzie w trzech miejscach

zmniejszone sumy opadu atmosferycznego, co sprzyja większym stężeniom. Występują także dłuższe okresy bezopadowe.

Przestrzenną specyfiką Płocka i Petrochemii (Płockiego Zespołu Miejsko-Przemysłowego - PZMP) jest nakładanie się efektów aerosanitarnych w mieście podczas napływu z najbardziej uprzywilejowanego kierunku (NW). Istnieje wtedy także możliwość recyrkulacji zanieczyszczeń z doliny Wisły, a przy małych prędkościach wiatru utrzymuje się wyspa ciepła całego PZMP.

Tego rodzaju okresy trwają najwyżej kilka dni i niestety nie są rejestrowane przez sieć chemizmu opadów.

W warunkach szybkiego napływu z zachodu i SW nastąpić może dyferencjacja pola chemizmu opadów w smudze miejskiej i petrochemicznej wywołana innym charakterem wymywania, ale też stwierdzonym w granicach PZMP różnicowaniem się parametrów makrofizycznych chmur opadowych.

W sytuacji uśredniania miesięcznego większość tych interesujących procesów ulega zatarciu w sensie rozpoznawania ich skutków ilościowych. Pozostają w zasadzie cztery aspekty analizy:

- porównywanie wyników z punktów pomiarowych różnie odległych od Kombinatu;
- porównywanie wartości stężeń na obszarach wietrznych i podwietrznych (w sensie statystyki miesięcznej);
- wypreparowywanie wartości najniższych, czyli tło-owych dla tej części Mazowsza płockiego i porównanie ich z innymi z Polski i Europy;
- zestawianie danych z miesiący obfitujących w opady i suchych.

Wykorzystane do niniejszego opracowania dane pozwoliły na przeprowadzenie takiej analizy. Jest to pierwsze, wciąż jeszcze wstępne, zestawienie i skomen-

townie chemizmu opadów w PZMP.

Realizacja programu badań opadów atmosferycznych odbyła się w rezultacie roboczego porozumienia pomiędzy Wojewódzkim Inspektoratem Ochrony Środowiska w Płocku, Petrochemią Płock S.A. oraz Uniwersytetem Warszawskim (Wydziałem Geologii oraz Mazowieckim Obserwatorium Geograficznym). Pomiarów wykonano w okresie od września 1994 r. do października 1995 r. na przekroju W-E Murzynowo-Petrochemia-Trzepowo-Ciółkówki. W opadzie oznaczono wybrane metale: Cd, Pb, Zn, Cu, V, Cr, Al, a także siarczany i azotany, w opadzie mokrym oznaczono także pH i przewodnictwo.

Próby pobierano do jednakowych poborników z tworzywa sztucznego produkcji norweskiej typu NILU-NORWEGIA; ustawionych po jednym w każdym punkcie pomiarowym (w okresie letnim - pobornik deszczu, w okresie zimowym - pobornik śniegu).

W punkcie pomiarowym w Trzepowie wykorzystano dwa poborniki PCV PŁOCK 40L.

Pobór prób następował zgodnie z załączoną instrukcją poboru prób opracowaną wg "Polskiej Normy nr PN-91/C-04642/02 Woda i Ścieki. Badania zanieczyszczeń opadów atmosferycznych. Pobieranie próbek."

Podczas realizacji programu pobrano 116 próbek średniotygodniowych w których wykonano pomiary przewodnictwa i pH. Oznaczono metale, azotany i siarczany w 52 próbach średniomiesięcznych.

Comiesięczne zestawienia wyników pomiarów i próbki opadów do oznaczeń metali przekazano do MOG Murzynowo.

Dane opadowe do interpretacji wyników dostarczyło MOG w Murzynowie.

Stwierdzono szereg istotnych cech tego zbioru danych.

Zawartość azotanów w próbkach opadu mokrego zmienia się od 0,03 mg/l (MOG, październik 1995 r.) do 2,48 mg/l (Petrochemia, wrzesień 1994 r.). Ekstrema wyników pokrywają się w większości przypadków, np. wyraźne obniżenie zawartości azotanów we wszystkich próbkach w październiku 1994, maju 95 i sierpniu 95 oraz podwyższenie w listopadzie 94. Zdecydowanie najniższą zawartość azotanów stwierdzono w próbkach pobranych w Trzepowie (średnia z roku 0,55 mg/l), tutaj również zachodzą najmniejsze wahania zawartości - nie ma silnie zaznaczonych ekstremów jak w trzech pozostałych punktach.

Najwyższą średnią wartość obliczono dla próbek pobranych w Petrochemii i wynosi ona 0,91 mg/l.

Dość trudno porównać wyniki z wysokością opadów atmosferycznych - obserwuje się zależność tylko w przypadku niektórych miesięcy, np. im wyższe opady tym mniejsza zawartość azotanów w sierpniu, wrześniu 95, odwrotnie w listopadzie 1994 r.

Zawartość siarczanów w próbkach zmienia się od 0 (MOG, wrzesień 1995) do 19 mg/l (Ciótkówek, marzec 1995). Najczęstsze wartości mieszczą się w przedziale od 8 do 14 mg/l. Ekstrema nie pokrywają się już tak wyraźnie jak w przypadku azotanów i właśnie tylko we wrześniu obserwować można zmniejszenie zawartości siarczanów we wszystkich czterech punktach pomiarowych, co jest związane ze zwiększonymi opadami w tym miesiącu (ponad 50 mm, przy przeciętnej ok. 40 mm). Podobnie jak w przypadku azotanów najniższą średnią wartość (9,7 mg/l) obliczono dla punktu pomiarowego w Trzepowie.

Charakterystyczną cechą zawartości siarczanów jest to, że średnie miesięczne wartości stwierdzone na punktach położonych poza Kombinatem wykazują wyraźną zmienność sezonową. Najwyższe wartości występowa-

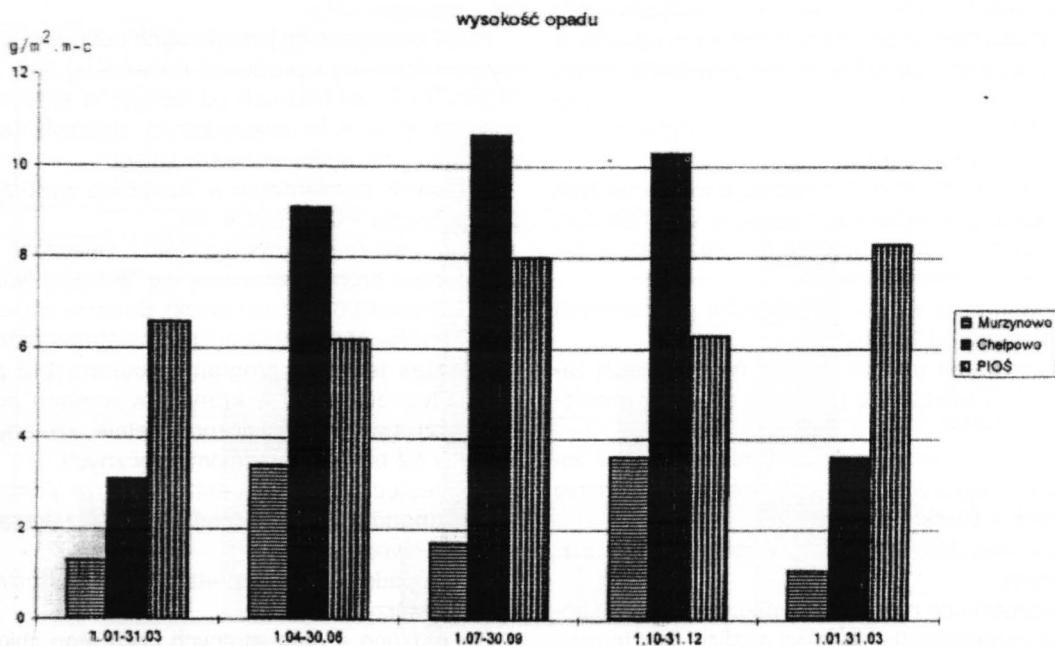
ły w okresie zimowym od XII - do IV i wynosiły odpowiednio: w Murzynowie 12,6, Trzepowie 13,8, a w Ciótkówku 13,9 mg/l. Były one zatem wyższe od przeciętnych do 40%. Obraz ten uwarunkowany jest zwiększonym udziałem lokalnych źródeł zanieczyszczeń w chłodnej porze roku. Natomiast na terenie Petrochemii uzyskane wartości w ciągu całego okresu pomiarowego tylko nieznacznie odbiegają od przeciętnych. Wyjątek stanowi miesiąc wrzesień, kiedy w dwóch kolejnych latach, we wszystkich punktach pomiarowych notowano najniższe wartości na granicy wykrywalności.

Odczyn pH zawiera się w przedziale od 3,6 (Petrochemia, wrzesień) do 6,9 (czerwiec, MOG). We wszystkich czterech punktach wyraźnie widoczny jest sukcesywny wzrost pH od października do czerwca i lipca, kiedy następuje maksimum. W trzech punktach: Petrochemia, MOG i Ciótkówek wartości pH prawie się pokrywają z niewielkimi odchyleniami, natomiast znacznie obniżone są w Trzepowie, gdzie średnia wynosi 5,4 (dla pozostałych odpowiednio 5,9, 5,9 i 5,8). Różnica jest istotna.

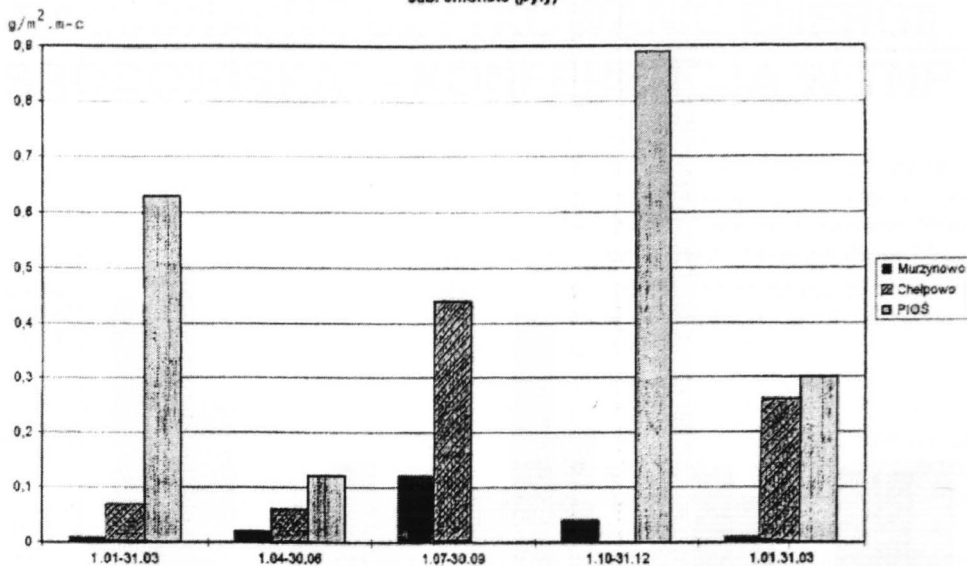
Podobnie jest w przypadku przewodnictwa. Charakterystyczna jest niewielka zmienność tego parametru w Trzepowie (z wyjątkiem maksimum w lipcu 145 S) - wartości mieszczą się w zakresie 13-40 S, gdy dla pozostałych od 10 do 100 S.

Dla charakterystyki warunków geochemicznych PZMP ważne są dwa spostrzeżenia: położone po zawiętrznej stronie Petrochemii Trzepowo wykazuje około 10-procentowy wzrost zanieczyszczeń w opadach. Zannotowano istotny spadek stężeń w miesiącach z sumami opadów wyraźnie przekraczających normę.

Oddzielnie dokonano zestawienia wyników analiz opadu atmosferycznego i pyłów z punktów pomiarowych w Murzynowie, Chełpowie i WIOŚ - prowadzo-



✓ Rys. 3. Średni kwartalny opad pyłu



Rys. 4. Średnia kwartalna zawartość substancji smolistych w opadzie pyłu

nych przez Petrochemię w przedziałach kwartalnych w okresie I 1994 - III 1995 r.

W tym przypadku zastosowano odmienną metodykę poboru prób. Do pomiarów zastosowano stoje Wecka, w których przez trzy miesiące zbierany był opad pyłu suchego oraz woda z opadów atmosferycznych jakie wystąpiły w danym kwartale. Następnie w Pracowni Spektrofotometrii i Badań Strukturalnych wykonano oznaczenia zawartości substancji smolistych, siarczanów i metali w wodzie opadowej oraz pyłe. Uzyskane tą drogą wartości można więc traktować jako przeciętne w poszczególnych kwartałach.

Wartości siarczanów w opadzie atmosferycznym zawierają się w przedziałach od 4 mg/l (I kw. 1994, Murzynowo) do 36 mg/l (III kw. Chełpowo) (rys.1). Zdecydowanie największą zawartość siarczanów wykazują próby z punktu pomiarowego w Chełpowie (średnia 22 mg/l) gdy dla punktu w Murzynowie 13 mg/l, a w WIOŚ-u tylko 7 mg/l czyli 3-krotnie mniej.

To samo dotyczy analizy pyłów - największą zawartość siarczanów odnotowano w Chełpowie, średnio 91,2 mg/g, gdy w Murzynowie średnia wynosi 60 mg/g, zaś w WIOŚ-u 53 mg/g (rys.2).

W rozkładzie czasowym największą zawartością siarczanów w opadzie atmosferycznym charakteryzowały się próbki z I kw. 1994 (średnia 22,3 mg/l). Nie widać jednak zależności sezonowej, gdyż w I kw. 94 wielkość ta była najmniejsza (6,33 mg/l). Ewentualne jej stwierdzenie wymaga wydłużenia okresu pomiarów, a uzyskane różnice tłumaczyć raczej należy zmiennością opadu atmosferycznego.

W pierwszym kwartale 1994 r. notowano podwyższoną sumę opadów atmosferycznych wynoszącą łącznie 134 mm, podczas gdy w 1995r. w analogicznym okresie wyniosła ona zaledwie 78 mm. Największe odchylenie od wartości przeciętnej (38 mm) wystąpiło w marcu, kiedy miesięczne sumy opadu wynosiły odpowiednio 75 i 23 mm. Miało to oczywiście wpływ na za-

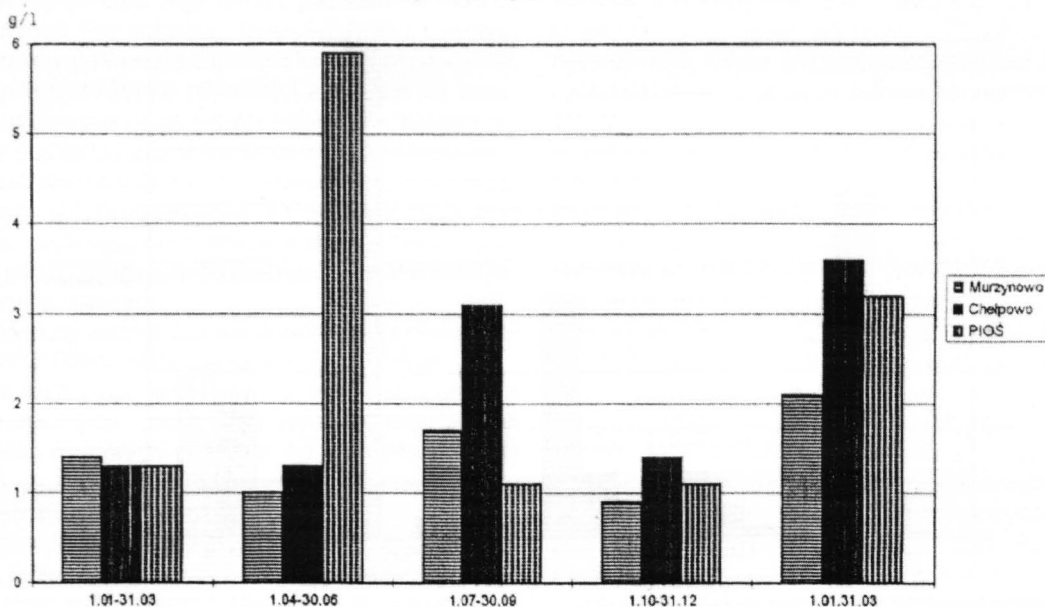
wartość siarczanów w opadzie mokrym co potwierdza wcześniej sformułowane wnioski.

Analiza pyłów wykazała, że największa zawartość siarczanów przypada na I kwartał 1994. Odnotowano zależność między wysokością opadu pyłu a zawartością siarczanów odwrotną niż w przypadku opadów atmosferycznych, tzn. najwięcej siarczanów stwierdzono w I kwartale 1994 r., kiedy opad pyłu był stosunkowo najmniejszy (rys. 2 i 3). Opad pyłu zmienia się w przedziale od 1,1 g/m²·m-c (Murzynowo III kw.) do 10,7 g/m²·m-c (Chełpowo, III kw). Zdecydowanie najmniejszy opad pyłu w roku odnotowano w Murzynowie - 10 g/m²·m-c·rok, zaś 3 razy większy w Chełpowie (33,2 g/m²·rok), WIOŚ (27,1 g/m²·rok). W Chełpowie odczytać można wyraźny systematyczny wzrost opadu pyłu od I do III kwartału, gdzie następuje maksimum opadu (10,7 g/m²·m-c), a następnie spadek.

Ponadto odnotowano tu istotną różnicę między wysokością opadu pyłu w kwartałach zimowych, gdy wyniosła średnio 3,1 i 3,6 g/m²·m-c i pozostałych, kiedy kształtowała się na poziomie 10 g/m²·m-c. Tendencja ta nie występuje w dwóch pozostałych punktach, gdzie rozkład opadu w ciągu roku jest w miarę równomierny: 6-8 g/m² - WIOŚ i 1,5-2,5 g/m² w Murzynowie.

Zawartość substancji smolistych w pyłach zmienia się od 0,01 g/m²·m-c w Murzynowie do 0,89 g/m² w WIOŚ (rys.4). Zdecydowanie największa zawartość substancji smolistych znajduje się w pyłach z WIOŚ-u - nawet do kilkudziesięciu razy więcej niż w Murzynowie, przy czym zachodzą tu duże wahania zawartości tego składnika. W przypadku wody opadowej zmienność zawartości substancji smolistych nie jest już tak wyraźna, tak samo jak różnice pomiędzy punktami (rys.5). Najwięcej substancji smolistych w opadzie atmosferycznym podobnie jak w pyłach znajduje się w próbkach z WIOŚ-u, a najmniej w próbkach z Murzynowa. Logika takiego układu jest bardzo czysta.

Zawartość metali charakteryzuje się małą zmienno-



Rys. 5 Średnia kwartalna zawartość substancji smolistych w opadzie atmosferycznym

ścią czasową. W dwóch punktach pomiarowych: w Murzynowie i w WIOŚ-u analizy opadu atmosferycznego i pyłów wykazały podobną zawartość metali - tzn. nie zauważono drastycznych różnic, natomiast znaczne, a miejscami nieporównywalnie większe, zawartości metali występują w próbkach z Chęlpowa (dotyczy to głównie ołowiu i cynku), np. 3,25 mg/l w opadzie atmosferycznym (II kw.), czy 5,87 mg/g w pyłach, podczas gdy w WIOŚ-u i w Murzynowie 0,12 mg/l w opadzie atmosferycznym, a w pyłach w WIOŚ-u (IV kw.) zaledwie 0,12 mg/g.

Korzystając z danych, którymi dysponuje Uniwersytet Warszawski przeprowadzono porównanie wyników analiz opadu mokrego z rejonu Płocka na tle podobnych analiz z Tatr i Warszawy.

W Tatrach (teren potencjalnie czysty, gdyż leżący powyżej "brudnej" warstwy wymywania) średnia zawartość siarczanów waha się między 3 a 5 mg/l, czyli jest wyraźnie niższa od stwierdzonej w rejonie Płocka. W Warszawie zawartość siarczanów kształtuje się na poziomie zbliżonym do płockiego, tzn. najczęstsze wartości zawierają się w przedziale od 10 do 14 mg/l.

Odczyn pH w Tatrach jest wyższy i średnio wynosi 5,7, natomiast w Warszawie średnia wartość pH wynosi 4,8 i jest zbliżona do płockiej.

Przewodnictwo w Tatrach jest niższe (średnio 15-25 S). W Warszawie wartości przewodnictwa ulegają dużym zmianom i są średnio wyższe niż w rejonie Płocka.

Zgodnie z przewidywaniami nie stwierdzono istotnych różnic przestrzennych w dostawie metali drogą opadową. Liczba punktów pomiarowych jest stanowczo za mała. Przypominamy, że prowadzone w końcu lat 70-tych badania MOG chemizmu pokrywy śnieżnej wykorzystywały sieć 100-200 punktów z uśrednianiem konsekwentnym.

Prowadzone identyczną metodyką pomiary w Tatrach (Dolina Rybiego Potoku) i Warszawie (ul. Żwirki i Wigury róg Banacha) pozwoliły na umieszczenie danych płockich w kontekście regionalnym. Okazuje się, że obniżenie pH do poziomu 4,6-4,8 jest charakterystyczne dla większości dużych miast i ośrodków przemysłowych w Europie. Odczyn pH z zebranej wody opadowej przez miesiąc na poziomie 3-4 jest rzadszym przypadkiem i może być uznany za dowód zwiększonej uciążliwości aerosanitarnej Płocka.

Zaprezentowane wyniki pozwalają wnioskować o włączenie badań składu chemicznego opadów do systemu monitorowania środowiska w otoczeniu Petrochemii. Program tych pomiarów należy jednak zmienić eliminując analizy zawartości metali oraz wprowadzając okresowe badania pojedynczych opadów (zwłaszcza lokalnych). Ze względu na eksperymentalny charakter pomiarów krótkookresowych należy starać się o wprowadzenie ich do programu naukowo-dydaktycznego placówek współpracujących z Kombinatem i WIOŚ.

Literatura:

Lenart W., Suwalska M., *Deformacja obiegu wody w strefie oddziaływania MZRIp w Płocku*. Biuletyn KIS PAN, Warszawa 1985.