



Występowanie kwaśnych deszczy w województwie podlaskim w latach 2002–2009

*Sławomir Roj-Rojewski, Marlena Sakowska
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

Opad atmosferyczny stanowi główne źródło wody docierającej na powierzchnię ziemi i krążącej w jej obiegu hydrologicznym. Odgrywa on decydującą rolę w eliminacji wprowadzanych do atmosfery substancji chemicznych, lecz jednocześnie może powodować zanieczyszczenie gleby, wody i roślinności. Stopień skażenia środowiska przez opady zależy głównie od stężenia zanieczyszczeń w nim zawartych oraz od ilości opadu.

Czysty deszcz charakteryzuje się odczynem lekko kwaśnym o $\text{pH} = 5,65$. Jest to związane z obecnością nawet w niezanieczyszczonym powietrzu atmosferycznym kwasu węglowego, powstającego w wyniku reakcji H_2O z CO_2 . Kwasowość opadów atmosferycznych ocenia się na podstawie europejskiej klasyfikacji kwasowości wód opadowych [5]. W tej klasyfikacji normalny odczyn opadów zawiera się w przedziale pH 5,1–6,0. Kwaśnymi deszczami powszechnie nazywa się jednak opady atmosferyczne o pH poniżej wartości 5,65 [1, 12, 15].

Główne składniki powodujące zakwaszenie opadów atmosferycznych to związki siarki (SO_2) i azotu (NO_x). Dostają się one do atmosfery przede wszystkim jako efekt gospodarczo-bytowej działalności człowieka, szczególnie dotyczy to sektora komunalno-bytowego, energetycznego oraz transportu samochodowego. Kwaśne deszcze stanowią poważne zagrożenie zarówno dla środowiska naturalnego, jak i człowieka [2, 4, 8]. Problem ten dotyczy szczególnie obszarów uprzemysłowionych. Można przypuszczać, że w województwie podlaskim, położonym w jednym z najczystszych regionów naszego kraju, będącym częścią Zielonych Płuc Polski, nie występują lub bardzo rzadko pojawiają się opady o od-

czynnie kwaśnym. Takie opady stanowiłyby tu znaczne zagrożenie dla środowiska, gdyż aż 69% gleb użytków rolnych tego regionu posiada odczyn kwaśny i bardzo kwaśny [12].

Praca ma na celu analizę odczynu opadów atmosferycznych oraz ocenę zagrożenia obszaru województwa podlaskiego kwaśnymi deszczami w latach 2002–2009.

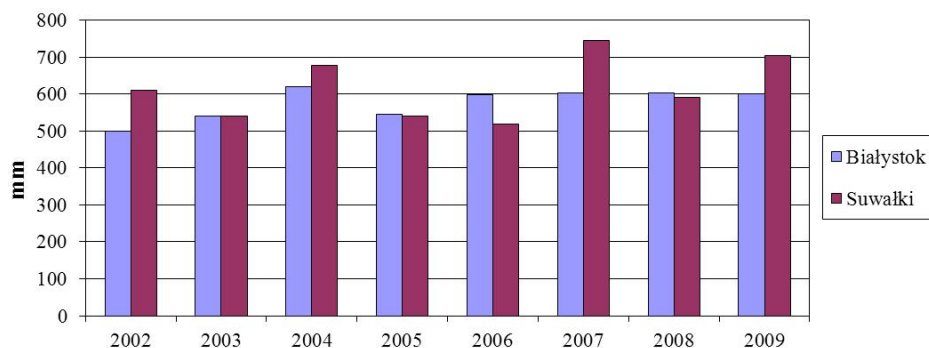
2. Materiał i metody badań

W pracy wykorzystano dane pomiarowe wysokości opadów atmosferycznych, odczynu opadów mokrych, stężeń jonów zakwaszających w opadach oraz wielkości ich depozycji, a także emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych w latach 2002–2009 na terenie województwa podlaskiego. Dane te pochodzą z Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Białymstoku. Analizy zostały wykonane przy użyciu standardowych metod badawczych [12, 15]. Na obszarze województwa podlaskiego zlokalizowane są dwie stacje badawcze zajmujące się chemizmem opadów atmosferycznych – w Białymstoku oraz w Suwałkach. W analizowanym okresie wykonano 1993 pomiary pH dobowych próbek opadów, w tym 950 w Białymstoku oraz 1043 w Suwałkach. Analizę oparto na danych średniomiesięcznych, gdyż dane dobowe nie zostały udostępnione, za wyjątkiem rocznych wartości ekstremalnych. Podobnie nie było możliwe uzyskanie pełnych danych z lat wcześniejszych niż 2002 rok, pomimo prowadzenia przez WIOŚ pomiarów chemizmu opadów od 1999 roku.

Dla poszczególnych lat w badanym okresie obliczono średnie ważone wartości odczynu i stężenia jonów zakwaszających uwzględniając miesięczne sumy opadów. Przy użyciu programu Statgraphics Plus 5.1 wykonano analizę dekompozycji sezonowej pH opadów.

3. Wyniki i dyskusja

Na depozycję zanieczyszczeń do podłoża największy wpływ ma wysokość opadów atmosferycznych. Sumy opadów na terenie województwa podlaskiego w latach 2002–2009 zmieniały się w znacznym zakresie. W przypadku stacji zlokalizowanej w Białymstoku wahały się od 498 mm do 619 mm, zaś w Suwałkach od 518 mm do 745 mm (rys. 1). Generalnie na terenie Suwałk w badanym okresie wystąpiła większa ilość opadów niż na terenie Białegostoku.



Rys. 1. Wysokość opadów atmosferycznych w Białymstoku i Suwałkach w latach 2002–2009

Fig. 1. Precipitation in Białystok and Suwałki in the years 2002–2009

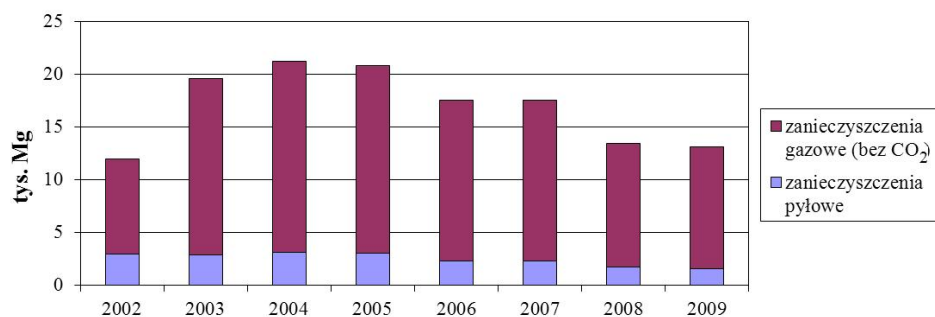
Odczyn opadu mokrego w okresie 8 badanych lat ulegał dużym wahaniom. Dla próbek dobowych zakres pH mieścił się w przedziale 3,00–7,60 w Białymstoku oraz 4,14–8,21 w Suwałkach (tab. 1). W przypadku uśrednionych wartości miesięcznych (średnie ważone) wartości pH wahały się w granicach od 4,40 (marzec 2006 rok) do 7,02 (czerwiec 2008 rok) w Białymstoku oraz od 4,78 (styczeń 2004 rok) do 7,60 (styczeń 2003 rok) na stacji w Suwałkach. Średnie roczne pH opadów w Białymstoku wynosiło 5,07–5,48, zaś w Suwałkach 5,26–5,96. Najniższe wartości osiągnęło w roku 2004, po czym zauważa się jego stopniowy, choć nieregularny, wzrost. Odczyn opadów jest więc tu znacznie mniej kwaśny niż na pozostałym obszarze kraju, szczególnie w jego części południowej, gdzie pH często spada poniżej 5 [6, 10, 14, 15].

Biorąc pod uwagę skalę wartości pH stosowaną do oceny kwasowości opadów [5] mocno obniżoną kwasowość (pH 4,10–4,59) stwierdzono tylko w 3 miesiącach (1,5% średniomiesięcznych pomiarów na 2 stacjach) i to jedynie w Białymstoku. Lekko obniżoną kwasowość (pH 4,60–5,09) miały opady w 17 miesiącach na terenie Białegostoku i w 7 na terenie Suwałk (12,5%). Dominowały opady o kwasowości normalnej (pH 5,10–6,09) stanowiąc 60% pomiarów. Znaczny udział miały też opady o kwasowości lekko i mocno podwyższonej, czyli o pH > 6,10 (26%), szczególnie w Suwałkach.

W okresie badań stwierdzono 63 miesiące z opadami o pH < 5,65 w Białymstoku, natomiast w przypadku Suwałk takich miesięcy było

ponad dwukrotnie mniej – 30. Maksymalna liczba miesięcy z opadem o kwasowości niższej niż normalna wystąpiła w latach 2004–2005 (10 w Białymstoku, 7–8 w Suwałkach). W kolejnych latach 2006–2009 nastąpił spadek tej liczby do 7–8 w Białymstoku i zaledwie 1–4 w Suwałkach. Jest to wyraźnie skorelowane z wielkością emisji zanieczyszczeń z terenu badań (rys. 2). Emisja przemysłowa z terenu województwa dla zanieczyszczeń gazowych (bez CO₂) była największa w roku 2004 osiągając wartość 18,1 tys. Mg i zmniejszała się regularnie do wartości 11,6 tys. Mg w roku 2009 [9]. Podobnie najwyższą emisję zanieczyszczeń pyłowych zanotowano w roku 2004 (3,1 tys. Mg), a najniższą w roku 2009 (1,5 tys. Mg). Na obszarze województwa największa emisja zanieczyszczeń do powietrza pochodzi ze źródeł zlokalizowanych w miastach, którymi są głównie miejskie przedsiębiorstwa energetyki cieplej oraz zakłady przemysłowe. Dodatkowo zanieczyszczenia z innych rejonów kraju przenoszone są na ten teren przez dominujące tu wiatry zachodnie i południowo-zachodnie [3].

Na podstawie analizy średniomiesięcznych wartości pH opadów w Białymstoku i Suwałkach wykonanej przy wykorzystaniu dekompozycji sezonowej można wyróżnić dwa okresy w ciągu roku: okres zimowo-wiosenny od października do marca, który charakteryzuje się niższymi wartościami pH oraz okres letnio-jesienny, czyli od kwietnia do września, o wyższych wartościach pH (rys. 3, tab. 1). Tendencja ta jest zaburzona jedynie w czerwcu na terenie Suwałk. Uzyskane wartości wskaźnika sezonowości wyraźnie korelują z odczynem opadów.



Rys. 2. Wartości emisji zanieczyszczeń atmosferycznych z terenu województwa podlaskiego w latach 2002–2009 [9]

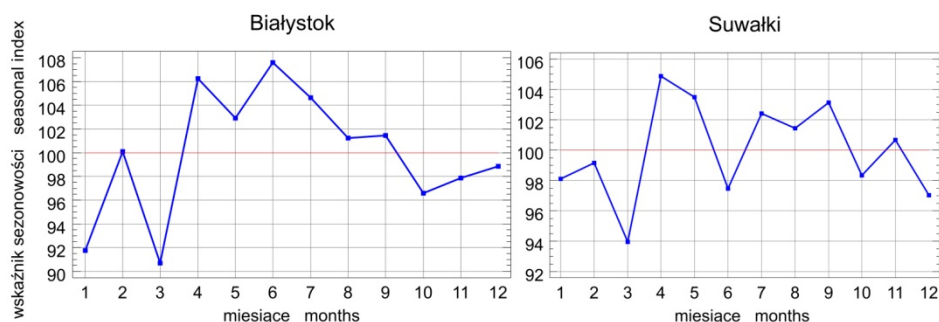
Fig. 2. Emissions of air pollutants from the Podlaskie Voivodeship in the years 2002–2009 [9]

Tabela 1. Odczyn pH opadów atmosferycznych w Białymstoku i Suwałkach w latach 2002–2009

Table 1. pH of precipitation in Białystok and Suwałki in the years 2002–2009

Stacja Station	Rok Year	Miesiąc Month												Średnia ważona Weighted mean	Ekstrema dobowe Daily extremes
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII		
Białystok	2002	4,83	4,84	5,51	6,67	6,16	6,49	6,47	6,46	6,07	5,32	5,05	5,21	5,29	3,40–7,17
	2003	5,16	5,30	4,63	5,80	5,81	6,20	5,99	6,52	5,45	5,84	5,63	5,10	5,48	4,10–7,10
	2004	4,52	5,12	5,40	5,26	5,50	5,31	5,67	4,75	6,06	5,10	4,81	5,44	5,07	3,00–7,40
	2005	4,82	5,02	4,58	5,88	5,38	5,97	5,14	5,49	4,74	5,32	5,18	5,58	5,09	4,10–7,00
	2006	5,05	4,68	4,40	5,37	5,43	6,20	6,34	5,85	5,34	5,35	6,25	5,50	5,43	3,30–7,60
	2007	5,06	5,91	5,08	6,49	6,13	5,58	5,47	5,00	5,95	5,26	5,14	4,86	5,31	4,00–7,30
	2008	5,49	6,06	5,21	5,60	5,50	7,02	5,33	5,14	5,70	5,19	5,86	6,48	5,43	4,20–7,20
	2009	5,24	6,43	5,48	6,32	5,68	4,97	5,32	5,17	5,69	5,05	5,18	5,25	5,23	4,11–7,44
Suwałki	2002	6,00	5,76	5,55	7,30	6,05	5,90	6,15	6,64	7,00	5,98	6,38	6,12	5,96	4,16–7,74
	2003	7,60	6,92	5,00	6,50	5,31	6,55	5,87	6,10	5,98	6,15	6,15	5,05	5,65	4,47–7,45
	2004	4,78	4,83	5,21	6,12	6,50	5,10	6,31	5,30	5,86	5,17	5,53	4,92	5,26	4,14–7,63
	2005	5,35	5,30	5,64	5,68	5,64	5,78	5,58	5,71	5,68	5,39	5,50	5,99	5,61	4,32–8,21
	2006	6,10	5,77	5,49	6,05	6,32	5,99	6,42	5,97	5,66	6,53	5,84	5,97	5,94	4,28–7,34
	2007	5,60	5,56	5,70	6,91	5,67	6,07	6,64	7,07	6,17	5,27	5,88	5,07	5,84	4,60–7,57
	2008	5,30	6,53	5,68	6,15	6,13	5,09	5,33	5,22	6,38	6,17	6,33	7,07	5,48	4,41–7,97
	2009	5,94	6,09	5,93	5,74	6,90	5,52	5,92	6,25	5,71	5,60	6,19	6,01	5,84	4,38–7,52

pogrubiono opady o pH < 5,65; precipitation of pH < 5,65 in bold



Rys. 3. Wskaźniki sezonowości pH opadów w latach 2002–2009

Fig. 3. Seasonal indexes for pH of precipitations in the years 2002–2009

Zawartości siarczanów w opadach atmosferycznych w okresie badań zawierały się w granicach od $0,81 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (czerwiec 2009 rok) do $7,18 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (kwiecień 2005 rok) w Białymstoku oraz od $0,69 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lipiec 2004 rok) do $5,43 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (kwiecień 2002 rok) w Suwałkach (tab. 2). Średniomiesięczne stężenia dla poszczególnych lat wynosiły od $1,62 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2002 r.) do $2,53 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2009 r.). W 89% przypadków zawartość siarczanów była lekko podwyższona ($1\text{--}4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) [13], a tylko w 14 miesiącach (7%) podwyższona i to w latach 2002–2006.

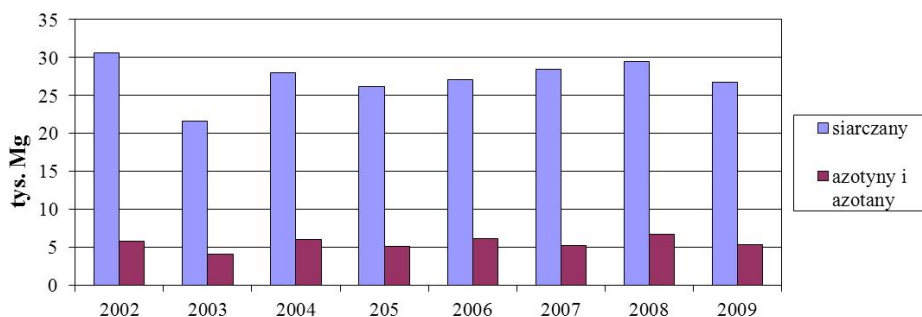
W przypadku azotynów i azotanów zawartości były nieznaczne (do $2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), wynosiły od $0,19 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lipiec 2009) do $1,55 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (kwiecień 2005) w Białymstoku oraz od $0,14 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lipiec 2004 rok) do $1,71 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (kwiecień 2006 rok) w Suwałkach. Średniomiesięczne stężenia wahały się w granicach $0,31 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2003 r.) do $0,52 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2006 r.). Najwyższe stężenia głównych jonów zakwaszających w opadzie atmosferycznym stwierdzono w miesiącach marzec–kwiecień. Generalnie w latach 2002–2009 można zauważyć trend malejący stężeń ww. składników w opadach.

W analizowanym okresie lat największe obciążenie powierzchniowe siarczanami w województwie podlaskim nastąpiło w roku 2002, kiedy roczny ładunek całkowity w opadach atmosferycznych wyniósł 30,5 tys. Mg (rys. 4). W roku 2003 nastąpił znaczny spadek ilości siarczanów, osiągając najniższą wartość roczną 21,6 tys. Mg. Od roku 2004 znowu stopniowo zaczęły wzrastać wielkości ładunków siarczanów, lecz w roku 2009 ponownie nastąpił spory spadek do wartości 26,7 tys. Mg. Trend obniżenia się depozycji siarczanów w badanym okresie lat jest widoczny także w skali całego kraju [11, 15].

Tabela 2. Stężenia siarczanów, azotynów i azotanów w miesięcznych próbkach opadów w Białymstoku i Suwałkach w latach 2002–2009**Table 2.** Sulphates, nitrites and nitrates concentrations in monthly samples of precipitations in Białystok and Suwałki in the years 2002–2009

Rok Year	SO ₄ ²⁻				NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻			
	Białystok		Suwałki		Białystok		Suwałki	
	zakres range	średnia mean	zakres range	średnia mean	zakres range	średnia mean	zakres range	średnia mean
2002	1,68–5,98	2,53	1,24–5,43	2,34	0,36–1,21	0,51	0,20–0,67	0,41
2003	1,44–5,77	2,08	1,19–3,51	1,70	0,26–1,28	0,39	0,20–0,72	0,31
2004	1,20–4,00	1,95	0,69–2,94	1,66	0,22–1,03	0,42	0,14–0,61	0,39
2005	1,08–7,18	2,23	0,74–3,01	1,73	0,20–1,55	0,43	0,16–0,76	0,36
2006	1,28–5,24	2,19	1,36–4,96	2,11	0,26–1,36	0,52	0,26–1,65	0,50
2007	0,98–3,90	1,94	0,82–3,20	2,08	0,22–0,98	0,39	0,19–0,71	0,32
2008	1,42–3,05	2,14	1,18–2,89	1,85	0,34–0,93	0,51	0,23–0,67	0,49
2009	0,81–3,57	1,62	1,31–5,44	1,75	0,19–0,58	0,35	0,24–1,71	0,36

Całkowity ładunek azotynów i azotanów był znacznie mniejszy niż siarczanów i wahał się w granicach od 4,0 tys. Mg (2003 r.) do 6,6 tys. Mg (2008 r.) (rys. 4). Podobnie, jak w przypadku siarczanów, w roku 2009 nastąpił jego znaczny spadek do wartości 5,3 tys. Mg.

**Rys. 4.** Ładunki całkowite siarczanów, azotynów i azotanów wnoszonych z opadami na teren województwa podlaskiego w latach 2002–2009**Fig. 4.** Sulphates, nitrites and nitrates total loads carried with precipitation on the area of the Podlaskie Voivodeship in the years 2002–2009

W ostatnich latach w wielu miejscach naszego kraju obserwuje się trend wzrostu wartości pH opadów atmosferycznych [7, 9]. Jest to efektem stopniowej redukcji emisji zanieczyszczeń zakwaszających do

atmosfery w kraju, jak i w całej Europie, co prowadzi do stopniowego obniżania się stężeń tych zanieczyszczeń w atmosferze. W przypadku województwa podlaskiego tendencja ta również jest zauważalna, choć nie tak wyraźnie, jak w innych częściach kraju, co wynika ze znacznie mniejszej emisji zanieczyszczeń, głównie SO₂.

4. Wnioski

1. Analiza danych zgromadzonych w latach 2002–2009 w ramach monitoringu środowiska prowadzonego przez WIOŚ w Białymstoku wskazuje na dosyć częste występowanie kwaśnych deszczy (pH<5,65) na terenie województwa podlaskiego, na co główny wpływ ma emisja związków siarki. Udział opadów o wyraźnie obniżonej kwasowości (pH<5,1) w badanym okresie jest jednak nieduży, gdyż wynosi 14% średniomiesięcznych pomiarów.
2. Średnie roczne pH opadów zawierało się w granicach 5,07–5,96 i było często wyższe niż w innych regionach. Zagrożenie kwaśnymi deszczami na terenie województwa należy więc do jednych z najmniejszych w kraju.
3. Znacznie więcej opadów kwaśnych zanotowano w rejonie Białegostoku w porównaniu do miasta Suwałki. Ich stopień zakwaszenia był również wyraźnie wyższy. Wynika to przede wszystkim z koncentracji na tym obszarze uciążliwych dla środowiska zakładów produkcyjnych.
4. Odczyn opadów atmosferycznych na badanym terenie charakteryzuje się sezonowością. Najniższe wartości pH występują w okresie zimowo-wiosennym od października do marca, co spowodowane jest największą emisją zanieczyszczeń w sezonie grzewczym.
5. Wartości pH opadów atmosferycznych na terenie województwa podlaskiego cechuje od 2005 roku tendencja wzrostowa, co jest głównie spowodowane znaczną redukcją emisji zanieczyszczeń gazowych w tym czasie.

*Praca naukowa finansowana ze środków w ramach pracy statutowej
S/WBiIS/1/11.*

Literatura

1. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok. 1995.
2. **Goyer R.A., Bachmann J., Clarkson T.W., Ferris B.G., Graham J., Mushak P., Perl D.P., Rall D.P., Schlesinger R., Sharpe W., Wood J.M.:** *Potential human health effects of acid rain: report of a workshop*. *Environment Health Perspect*, 60, 355–368 (1985).
3. **Górniak A.:** *Klimat województwa podlaskiego*. IMiGW, Białystok. 2000.
4. **Graniczny M., Mizerski.:** *Katastrofy przyrodnicze*. Wyd. PWN, Warszawa. 2007.
5. **Jansen W., Block A., Knaack J.:** *Kwaśne deszcze. Historia, powstawanie, skutki*. *Aura*, 4, 18–19 (1988).
6. **Kasza H., Mitoraj G.:** *Stopień zakwaszenia opadów atmosferycznych w pobliżu Ket (Polska południowa)*. *Ochrona środowiska i Zasobów Naturalnych*, 38, 123–130 (2009).
7. **Malzahn E.:** *Analiza kwasowości opadów atmosferycznych w Puszczy Białowieskiej w latach 1986–1992*. Pr. Inst. Bad. Leśn., Warszawa. 2001.
8. **Menz F.C., Seip H.M.:** *Acid rain in Europe and the United States: an update*. *Environmental Science & Policy*, 7, 253–265 (2004).
9. Ocena poziomów substancji i klasyfikacja stref województwa podlaskiego w 2009 r. WIOŚ, Białystok. 2010.
10. **Polkowska Ż., Astel A., Walna B., Małek S., Mędrzycka K., Górecki T., Siepak J., Namieśnik J.:** *Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland*. *Atmospheric Environment*, 39, 837–855 (2005).
11. Raport o stanie środowiska w Polsce 2008. Biblioteka Monitoringu Środowiska. GIOŚ, Warszawa. 2010.
12. Raport o stanie środowiska województwa podlaskiego w latach 2002–2003. Biblioteka Monitoringu Środowiska. WIOŚ, Białystok. 2004.
13. **Skinder N.:** *Chemia a ochrona środowiska*. WSiP, Warszawa. 1998.
14. **Więckowski S., Więckowska I.:** *Globalne zagrożenia środowiska*. Wyd. WSiP, Kielce. 1999.
15. Zanieczyszczenie powietrza w Polsce w 2009 r. na tle wielolecia. Biblioteka Monitoringu Środowiska, IOŚ, Warszawa. 2011.

Occurrence of Acid Rains in the Podlaskie Province in the Years 2002–2009

Abstract

Acid rains have a pH of less than 5.65 (the normal acidity of unpolluted atmospheric water). They are the serious threat to nature and man. This problem especially refers to industrialized areas. Sulphur (SO₂) and nitrogen (NO_x) compounds are the main components causing acidifying of rainfalls. They get to the atmosphere first of all as the effect of domestic and economic activity of man, especially it refers to the municipal and housing sector, the power industry and the motor transportation. The region of the Podlaskie Voivodeship belongs to the most ecologically cleaner in the country, so presumably the problem of acid rains does not appear there.

The aim of the study is analysis of the reaction of precipitations and evaluation of the threat of the area of the Podlaskie Voivodeship with acid rains in the years 2002–2009. The measured data from the Provincial Inspectorate of Environmental Protection in Białystok were used in the work. It originates from two research stations dealing with the chemistry of rainfalls – in Białystok and in Suwałki.

The analysis of the obtained data shows quite often occurrence of acid rains (pH<5,65) on the area of the Podlaskie Voivodeship. Amount of rainfalls characterized by distinctly lowered acidity (pH<5,1) is however not large, because it is only 14% of monthly mean measurements. Annual means pH of rains in the range of 5,07–5,96 was higher than in the other regions. So the threat with acid rains on the study area is the lowest compared to the all country. The main influence on the pH of precipitation has the sulphur compounds there. In most cases lightly high concentration of sulphates in rainfalls was found. The nitrogen compounds appeared in little amounts there. Far more of acid rains were registered in the region of Białystok in comparison to Suwałki city. Their degree of the acidity was also evidently higher. This results first of all from the concentration in that area the environmentally arduous production plants. The reaction of rainfalls on the study area is characterized by the seasonality. The lowest values of pH appear within a winter-spring period from October to March, what is due to the greatest amounts of pollutions in the heating season.

The tendency to gradual increasing pH of rainfalls on the area of the Podlaskie Voivodeship has been noticed since the year 2005. The main reason is the considerable reduction of the emission of gaseous pollutants, which corresponds to the prevalent trend in the country.