

Wpływ depozycji z atmosfery na zmiany chemiczne wód wybranych jezior tatrzańskich w latach 1992–2005

Dorota Rzychoń¹, Adam Worsztynowicz¹, Ewa Liana²

¹ *Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, ul. Koszutha 6, 40-833 Katowice*

² *Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, ul. Parkowa 30, 51-611 Wrocław*

Streszczenie

Praca stanowi część składową badań prowadzonych w Europie, poświęconych skutkom zakwaszenia środowiska oraz jego reakcji na redukcję emisji substancji kwasogennych do atmosfery. zgodną z postanowieniami Konwencji w Sprawie Zanieczyszczania Powietrza na Dalekie Odległości. Na podstawie wyników badań z lat 1992–1996 oraz 2000–2005 przeprowadzono analizę trendów w składzie chemicznym wód wybranych jezior tatrzańskich oraz opadów atmosferycznych. Otrzymane wyniki wskazują na postępujący proces restauracji chemicznej badanych jezior, spowodowany zmniejszeniem depozycji kwaśnej z atmosfery.

Słowa kluczowe: zakwaszenie, restauracja, depozycja z atmosfery, jeziora tatrzańskie

Wstęp

W ciągu ostatnich kilku dekad problemy związane z tzw. „kwaśnymi deszczami” były, i są w dalszym ciągu uważane za jeden z głównych międzynarodowych problemów związanych z zagrożeniami środowiska naturalnego w Europie i Ameryce Północnej. Masy powietrza zawierającego związki siarki i azotu pochodzące głównie z procesów spalania, przemieszczając się na dalekie odległości oddziałują na wody powierzchniowe, podziemne i gleby leśne, także w miejscach odległych od źródeł emisji.

Od przełomu lat 70-tych i 80-tych ubiegłego wieku emisje związków siarki i azotu zaczęły się obniżać; do chwili obecnej nastąpiła 50–85% redukcja emisji związków siarki oraz 0–30% redukcja emisji związków azotu w Europie i Ameryce Północnej. Spadek emisji tlenków siarki z terenu Polski w okresie 1992–2002 jest określany na około 44% (w stosunku do 1980 roku na około 61%), W przypadku tlenków azotu był mniejszy i wynosił około 28% (w stosunku do 1980 roku około 34%) zaś amoniaku 26% (w stosunku do 1980 roku około 40%) [EMEP 2005].

Różnorodność reakcji ekosystemów na depozycję kwaśną powoduje, że bardzo trudno jest ocenić perspektywy cofania zmian wywołanych zakwaszeniem. Wartości i zmienność najistotniejszych parametrów gleby i wód, zależnych od depozycji substancji za-

kwaszących, są wypadkową skomplikowanych procesów zachodzących w zlewni. Wpływ obniżenia depozycji siarki i azotu na wody powierzchniowe jest przedmiotem wielu badań. Kierunki zmian składu chemicznego (pH i alkaliczność) wód nie zawsze są zgodne z przewidywaniami. Udokumentowano stosunkowo szybkie odwrócenie zmian związanych z zakwaszeniem [Gunn 1995] dla wód silnie zakwaszonego rejonu Sudbury w stanie Ontario (Kanada) oraz jezior Lasu Czeskiego (zachodnie Czechy) [Vesely i inni 1998]. Jednak wiele rzek i jezior szczególnie słabiej zakwaszonych nie wykazuje tak szybkich oznak cofania zmian chemicznych lub nie wykazuje ich wcale. Często powodem jest zjawisko równoczesnego obniżenia stężeń kationów zasadowych wraz z obniżeniem stężeń siarczanów i azotanów, co w rezultacie nie skutkuje zmniejszeniem zakwaszenia [Stoddard i inni 2000]. Na zmiany chemiczne w glebach i wodach zlewni spowodowane obniżaniem się depozycji kwaśnej mają wpływ także inne czynniki, jak np. zmiany w cyklu przemian azotowych np. wzrost poboru azotu przez roślinność i mikroorganizmy zlewni związane z poprawiającymi się warunkami środowiskowymi [Vesely i inni 2002]. Ostatnio także coraz częściej bierze się pod uwagę wpływ globalnych zmian klimatycznych.

Mimo, że w niektórych zakwaszonych ekosystemach zaobserwowano procesy cofania się zmian, zakwaszenie w dalszym ciągu pozostaje poważnym problemem.

Jednym z programów działających w ramach Grupy Roboczej d/s Oddziaływań działającej na rzecz Organu Wykonawczego Konwencji w Sprawie Zanieczyszczenia Powietrza na Dalekie Odległości jest Międzynarodowy Program Oceny i Monitoringu Zakwaszenia Rzek i Jezior (ICP-Waters), powołany w 1985 roku w celu określenia zasięgu geograficznego i stopnia zakwaszenia wód powierzchniowych. Zbierane dane dostarczają informacji niezbędnych do szacowania zależności stopnia zakwaszenia wód od wartości depozycji z atmosfery w różnych warunkach klimatycznych, geologicznych i in. Ważnym elementem prac Programu jest rejestracja i ocena tendencji zmian chemicznych i biologicznych w wodach ważnych dla ustalenia koniecznego stopnia redukcji emisji zanieczyszczeń do atmosfery m. in. za pomocą modelowania dynamicznego, pozwalającego na prognozowanie zmian w zlewniach w zależności od zmian wielkości depozycji.

Wody powierzchniowe na terenach w niewielkim stopniu narażonych na emisje lokalne są bardzo dobrymi wskaźnikami zmian globalnych, reagują na nie szybciej i wyraźniej niż gleby lub ekosystemy leśne. Dlatego wyniki prac ICP-Waters dostarczają cennych informacji organom śledzącym efekty realizacji postanowień Konwencji. Obecnie Program realizują 23 kraje europejskie i północnoamerykańskie, wśród nich Polska od 1994 r.

Obszar badań

Obszar badań, poprzedzony studiami rozpoznawczymi został ograniczony do części krystalicznej Tatr Polskich, ze względu na niską mineralizację występujących tam wód powierzchniowych i związaną z tym dużą wrażliwość na depozycję kwaśną z atmosfery. Szczegółowymi badaniami objęto dwa jeziora, Długi Staw i Zielony Staw, położone w górnej części zlewni Suche Wody.

Zakres badań

Badania zakwaszenia i restauracji Długiego i Zielonego Stawu prowadzono w latach 1992–1996 a następnie wznowiono w latach 2000–2005. Wody były pobierane z częstotliwością 2 razy w miesiącu w miejscach wypływu z jezior.

W latach 1992–1996 analizom poddawano próby wód z tygodniowych sum opadów deszczu i śniegu zbieranych na stacji IMGW na Hali Gąsienicowej. Od 2000 r. wykorzystywano wyniki analiz uzyskiwane z miesięcznych sum opadów w ramach Państwowego monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża (stacja pomiarowa na Kasprowym Wierchu). Badania porównawcze prowadzone w latach 2000–2001 wykazały stosunkowo nieduże różnice między wielkością depozycji na Kasprowym Wierchu i na Hali Gąsienicowej.

Zarówno w wodach jeziornych jak i opadowych oznaczano: pH, przewodnictwo (K_{25}), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- i alkaliczność.

W opracowaniu wykorzystano wyniki pomiarów temperatury powietrza i wysokości opadów ze stacji IMGW na Hali Gąsienicowej i Kasprowym Wierchu.

Metody badań

Do analizy zmian czasowych chemizmu wód i opadów atmosferycznych został wykorzystany test SKT (Seasonal Kendall Test), będący uwzględniającą zmiany sezonowe modyfikacją nieparametrycznego testu Mann'a-Kendall'a. Współczynnik nachylenia prostej obrazującej przebieg zmian w czasie wyznaczono metodą Sen'a [Helsel i inni 1992]. Taki sposób postępowania pozwala stwierdzić występowanie trendów w przypadkach, kiedy są one stosunkowo słabe i maskowane znaczną zmiennością wywołaną przez czynniki zewnętrzne.

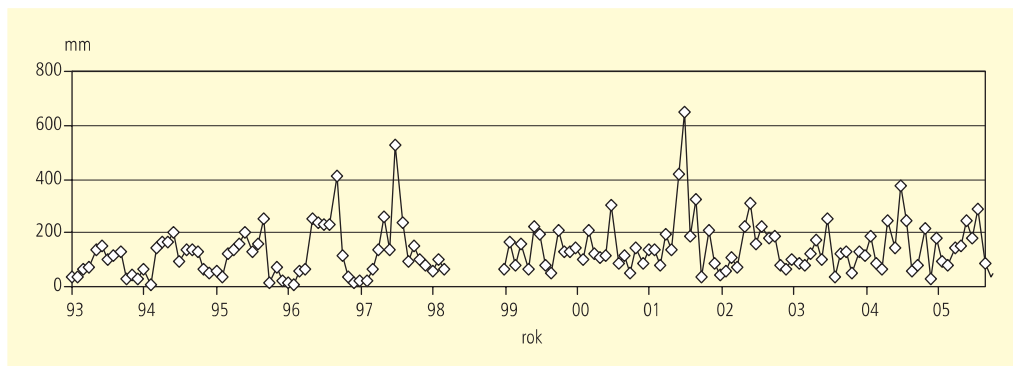
Wyniki badań

Warunki meteorologiczne

Tendencje zmian klimatycznych w Tatrach są podobne jak na terenie reszty kraju [Niedźwiedź 1996, Obrębska-Starkłowa i inni 1996]. Analiza obserwowanych i rekonstruowanych letnich temperatur w Tatrach w latach od 1550 do 2004 r. [Niedźwiedź 2005] wskazuje, że ostatni zimny okres miał miejsce w latach 1960–1990. Od 1991 roku dominują w Tatrach ciepłe lata. W ciągu 14 lat (1991–2004) tylko 2 sezony letnie oznaczały się temperaturą poniżej średniej: 1993 ($dt = -0,8K$) i 1996 ($dt = -0,3K$). W pobliżu terenu badań w latach 1992–2005 średnia roczna temperatura powietrza wynosiła $2,8^{\circ}C$, przy czym pierwszym okresie badań (1992–1996) średnia temperatura wynosiła $2,7^{\circ}C$ zaś drugim (2000–2005): $3,0^{\circ}C$. Dla porównania, średnia temperatura w latach 1951–1960 wynosiła $2,4^{\circ}C$ [Szafer i inni 1962].

Obszar Tatr charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem wysokości opadów w poszczególnych latach. Sumy roczne opadów w latach 1992–1996 były przeważnie niższe od średniej wieloletniej (1667 mm), natomiast w latach 1999–2005 były zbliżone do średniej za wyjątkiem wysokiej sumy opadów w 2001 roku. Miesięczne sumy opadów na obszarze badań w latach 1992–2005 przedstawiono na ryc. 1. W pierwszym okresie pomiarowym obserwowano niższe sumy opadów w zimie niż w lecie. Najwyższe sumy

opadów występowały we wszystkich latach pomiarowych w czerwcu. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi wynikami badań; średnio 68,8% wysokości opadu występuje od maja do października, a 31,2% od listopada do kwietnia [Szafer i inni 1962]. Z ryc. 1 wynika też, że lata 2000–2005 charakteryzowała mniejsza regularność sum opadów związana z porami roku w porównaniu z latami wcześniejszymi, jednak potwierdzenie tego spostrzeżenia wymaga odrębnej analizy statystycznej.

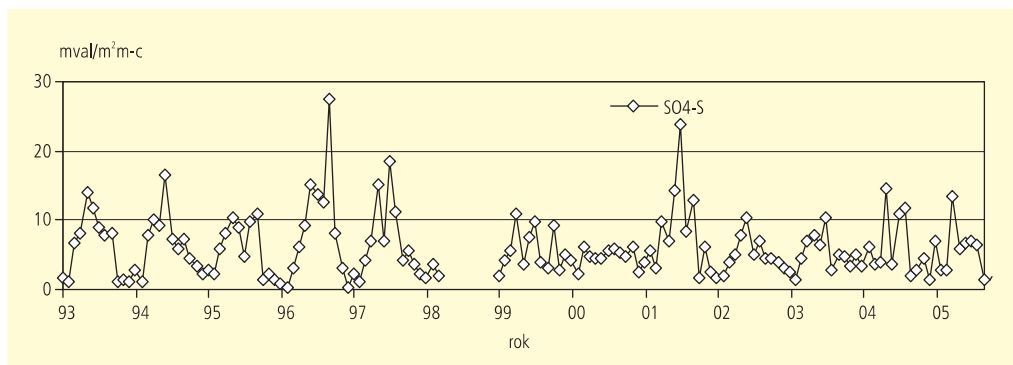


Ryc. 1. Miesięczne sumy opadów w latach 1992–2005 (Kasproy Wierch, dane IMGW)

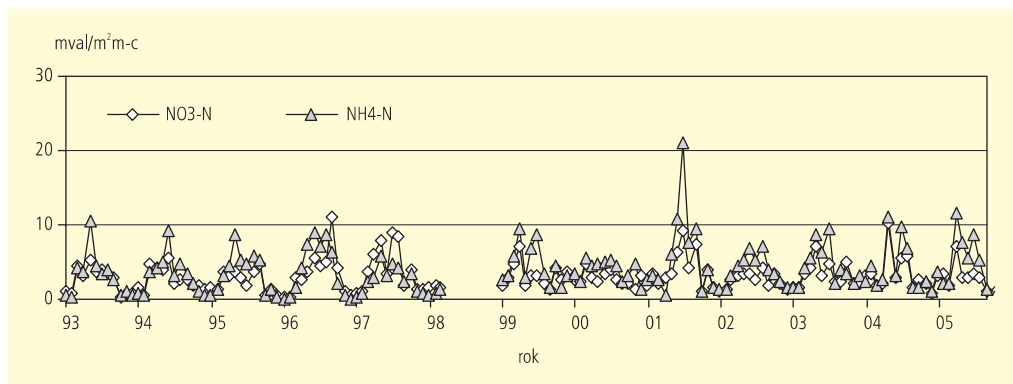
Depozycja zanieczyszczeń z atmosfery

W okresie 1992–2005 średnie roczne stężenia SO_4^{2-} mieściły się w przedziale od 34,2 mval/m³ (2002 r.) do 75,9 mval/m³ (1993 r.); stężenia NO_3^- od 17,9 mval/m³ (2002 r.) do 31,8 mval/m³ (1993 r.) a stężenia NH_4^+ od 17,3 mval/m³ (1997 r.) do 37,4 mval/m³ (2003 r.). W tym samym czasie pH opadów wahało się w przedziale od 4,39 (1996 r.) do 5,16 (2002 r.).

Miesięczne sumy depozycji były wyraźnie wyższe późną wiosną i na początku lata, co jest związane z najwyższymi w tym czasie w Tatrach wielkościami opadów (ryc. 2 i 3).



Ryc. 2. Miesięczne sumy depozycji SO_4^{2-} w opadach atmosferycznych na Hali Gąsienicowej (1992–1996) i Kasproym Wierchu (1999–2005)



Ryc. 3. Miesięczne sumy depozycji NO_3^- i NH_4^+ w opadach atmosferycznych na Hali Gąsienicowej (1992–1996) i Kasprowym Wierchu (1999–2005)

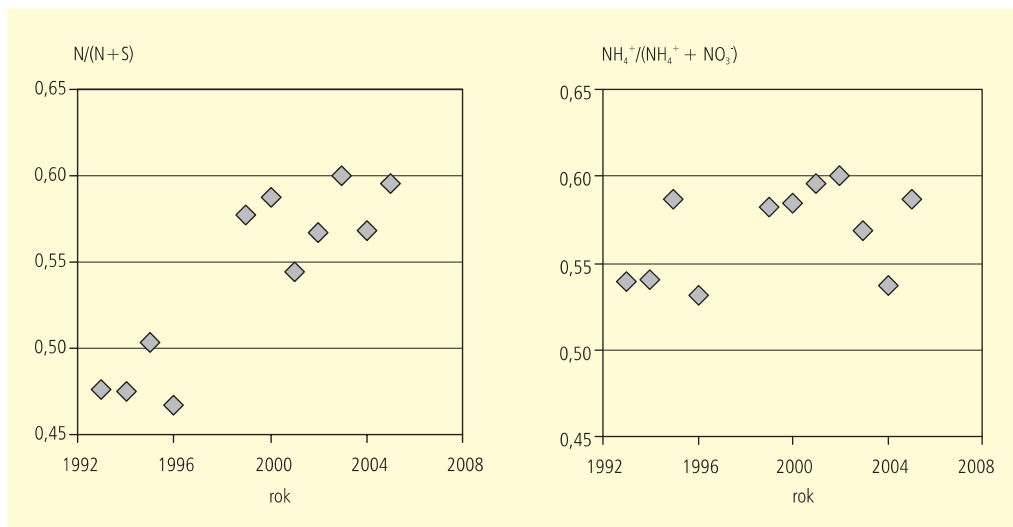
W latach 1992–2005 nastąpiły zmiany w składzie chemicznym opadów (tab. 1). Stężenie siarczanów znacznie się obniżyło. Nastąpiło także wyraźne zmniejszenie zakwaszenia opadów. W analizowanym okresie stężenie jonów wodorowych zmniejszało się średnio o $2,63 \text{ mval/m}^3$ na rok, przy czym w okresie 1992–1996 następował lekki wzrost ich stężeń, a w latach 2001–2005 lekki spadek. Mniej wyraźne były zmiany stężeń związków azotu. Niewielkie obniżenie stężeń jonów azotanowych oraz jednoczesny wzrost stężeń jonów amonowych spowodował wzrost sumarycznego stężenia związków azotu (jednak trendy te są nieistotne statystycznie $p < 0,01$).

Stwierdzono ponadto wyraźnie rosnący udział związków azotu w depozycji oraz nieco zwiększającą się rolę formy amonowej w depozycji azotu (ryc. 4).

Tab. 1. Wyniki analizy trendów dla opadów atmosferycznych w latach 1992–2005

Parametr	Średni współczynnik nachylenia linii trendu [$\text{mval/m}^3\text{rok}$]	Poziom istotności p
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	+0,963	<0,01
SO_4^{2-}	-1,91	<0,01
NO_3^-	-0,238	n.s.*
NH_4^+	+0,360	n.s.*
N ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$)	+0,05	n.s.*
H^+ ('92 - '96)	+0,616	<0,01
H^+ ('01 - '05)	-0,212	<0,01
H^+ ('92 - '05)	-2,23	<0,01

* nieistotne na poziomie $p < 0,01$



Ryc. 4. Stosunek depozycji związków azotu do sumy depozycji związków azotu i siarki (lewa strona) oraz stosunek depozycji azotu amonowego do sumy depozycji azotu amonowego i azotanowego (prawa strona) z atmosfery na Hali Gąsienicowej (1992–1996) i Kasprowym Wierchu (1999–2005)

Skład chemiczny wód jeziornych

Zasadnicze znaczenie w ocenie zakwaszenia wód powierzchniowych mają:

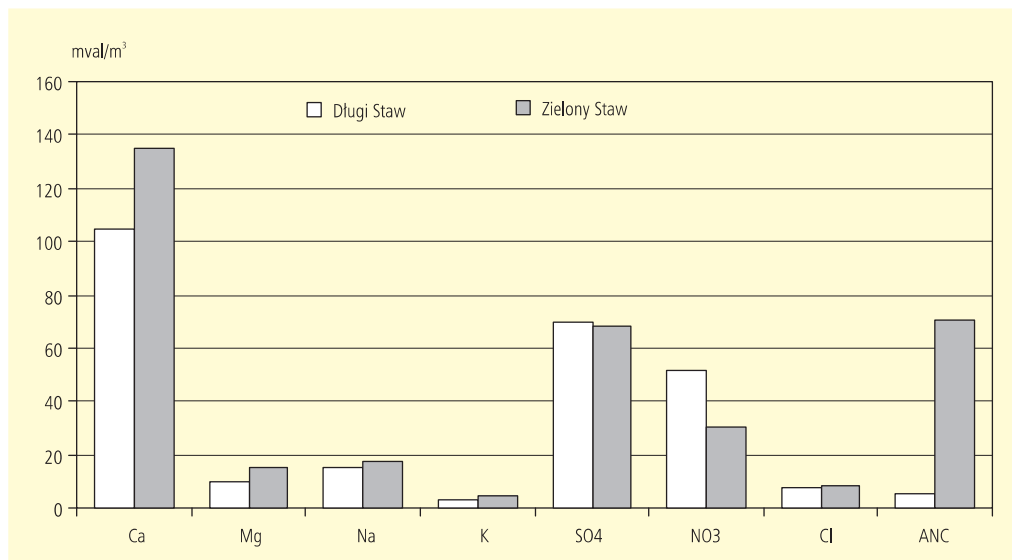
(1) wskaźniki zakwaszenia będące wypadkowymi oddziaływań między kwaśnymi i zasadowymi składnikami wód: pH, alkaliczność (oznaczana) oraz ANC (*acid-neutralizing capacity*, obliczane z różnicy między sumą kationów mocnych zasad i anionów mocnych kwasów);

(2) stężenia SO_4^{2-} i NO_3^- , anionów dostarczanych do wód w wyniku depozycji z atmosfery;

(3) stężenia Ca^{2+} i Mg^{2+} , kationów pochodzących z reakcji wietrzenia i wymiany jonowej.

Na podstawie porównania stężeń głównych składników wód obu jezior stwierdzono, że dominującym kationem jest jon wapniowy, natomiast anionem – jon siarczanowy (ryc. 5). Stężenia kationów i ANC są wyższe w wodach Zielonego Stawu. Stężenia SO_4^{2-} są podobne w obu jeziorach i bardzo zbliżone do stężeń tego jonu w opadach atmosferycznych, podczas gdy stężenia NO_3^- są wyraźnie wyższe w Długim Stawie.

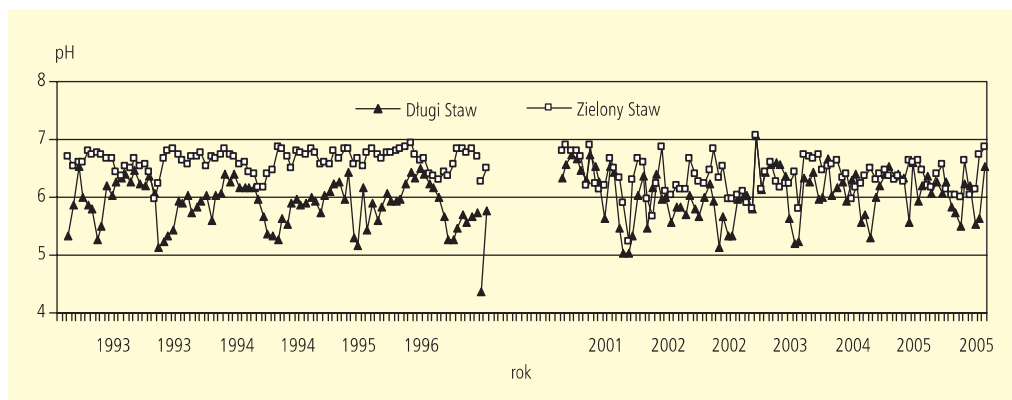
Różnice składu chemicznego wód obu jezior wynikają z różnic fizyczno-geograficznych oraz zróżnicowania procesów zachodzących w obu zlewniach. Zielony Staw jest położony o 112 m niżej niż Długi Staw, dlatego też m.in. rozpoczęcie roztopów wiosennych jest tam późniejsze. Wykazuje on często wcześniejszy wiosenny wzrost stężeń SO_4^{2-} i NO_3^- oraz spadek wartości ANC i pH w porównaniu z Długim Stawem (ryc. 6). W zlewni Długiego Stawu występuje większe nachylenie zboczy niż w zlewni Zielonego Stawu; miąższość gleb jest tam mniejsza a roślinność uboższa [Rzychoń 1998]. Powoduje to, że w zlewni Długiego Stawu czas retencji wód opadowych jest krótki, stąd też fizykochemiczne oddziaływanie między glebą a wodą jest ograniczone. Rezultatem są niższe w wodach Długiego Stawu stężenia kationów i niższe ANC a także zmniejszone możli-



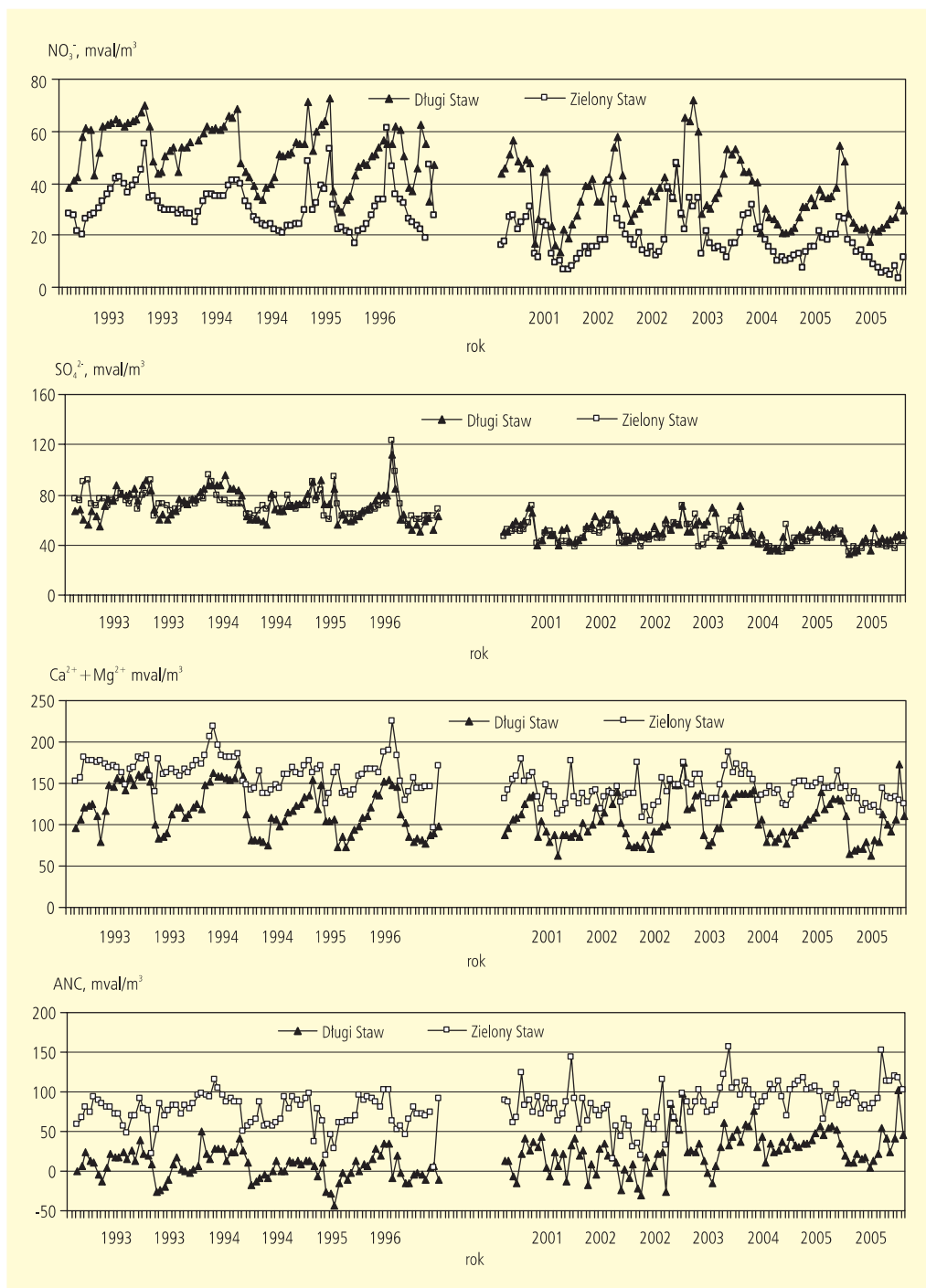
Ryc. 5. Średnie roczne stężenia głównych składników wód badanych jezior w latach 1992–2005

wości asymilacji związków azotu przez roślinność i mikroorganizmy i stąd wyższe stężenia NO_3^- . Obie zlewnie leżą w obrębie skał granitoidowych pokrytych moreną, jednak gleby zlewni Zielonego Stawu mają średnio wyższy stopień nasycenia zasadami kompleksu jonowymiennego [Rzychoń i inni 2005], co może wynikać z wtretów skał wapiennych na granicy zlewni [Trafas 1985].

Porównanie składu chemicznego wód badanych jezior z okresu 1992–1997 i 2000–2005 wykazało zmniejszenie się różnic stężeń parametrów chemicznych między jeziorami (ryc. 6).



Ryc. 6. Stężenia głównych parametrów chemicznych w wodach Zielonego i Długiego Stawu w latach 1992–2005



Ryc. 6. Wartości głównych parametrów chemicznych w wodach Zielonego i Długiego Stawu w latach 1992–2005

Analiza trendów zmian stężeń substancji, odgrywających kluczowe role w procesach zakwaszania środowiska, wykazała (tab. 2), że w latach 1992–2005 zachodziło obniżenie stężeń kationów zasadowych, siarczanów i azotanów oraz wzrost wartości ANC, przy czym nieco szybsze spadki stężeń kationów zasadowych i siarczanów miały miejsce w wodach Zielonego Stawu, natomiast wzrost wartości ANC i spadek stężenia azotanów zachodził szybciej w Długim Stawie. Jednocześnie zauważono niewielkie zmiany stężeń jonów wodorowych- w obu jeziorach statystycznie nieistotne ($p < 0,01$), w przypadku oddzielnych okresów 1992–1996 i okres 2001–2005. Jeżeli jednak uwzględnimy lata 1992–2005 trendy są statystycznie istotne. Uzyskano trend ujemny w przypadku Długiego Stawu i trend dodatni w przypadku Zielonego Stawu, jednak szybkość zmian jest bardzo wolna, co odzwierciedla niewielkie zmiany zakwaszenia wód jezior.

Wykonano bilans dopływu i odpływu substancji kwasogennych w zlewniach obu jezior dla obu okresów pomiarowych. Założono 20% wartość suchej depozycji [Lydersen i inni 1997, Rzychoń 1998] oraz współczynnik odpływu dla zlewni obu jezior w wysokości 0,86 [Łajczak 1988]. Wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 3.

W latach 2001–2005 zdolność retencyjna związków azotu obu zlewni była znacznie wyższa (o około 15%) niż w latach 1992–1996, toteż ilość związków azotu zatrzymywa-

Tab. 2. Wyniki analizy trendów dla Zielonego i Długiego Stawu w latach 1992–2005

Jezioro	Parametr	Średni współczynnik nachylenia linii trendu [mval/m ³ rok]	Poziom istotności p
Długi Staw	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	-1,604	<0,01
	SO ₄ ²⁻	-2,60	<0,01
	NO ₃ ⁻	-2,03	<0,01
	ANC	+2,16	<0,01
	H ⁺ ('92 – '96)	+0,073	n.s.*
	H ⁺ ('01 – '05)	-0,146	n.s.*
	H ⁺ ('92 – '05)	-0,017	<0,01
Zielony Staw	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	-2,03	<0,01
	SO ₄ ²⁻	-2,72	<0,01
	NO ₃ ⁻	-1,57	<0,01
	ANC	+1,55	<0,01
	H ⁺ ('92 – '96)	-0,026	n.s.*
	H ⁺ ('01 – '05)	-0,007	n.s.*
	H ⁺ ('92 – '05)	+0,019	<0,01

* nieistotne na poziomie $p < 0,01$

Tab. 3. Bilans związków siarki i azotu (mval/m² rok) w zlewniach Zielonego i Długiego Stawu w latach 1993–1997 i 2001–2005

	Zielony Staw				Długi Staw			
	SO ₄ ²⁻ mval/m ² rok		NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ mval/m ² rok		SO ₄ ²⁻ mval/m ² rok		NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ mval/m ² rok	
	1992– 1996	2001– 2004	1992– 1996	2001– 2004	1992– 1996	2001– 2004	1992– 1996	2001– 2004
Depozycja (sucha + mokra)	96,5	86,2	90,1	113,0	96,5	86,2	90,1	113,0
Ładunek w odpływie	83,3	77,9	41,0	33,9	85,3	82,9	64,9	62,8
Wymywanie ze zlewni (%)	86,3	90,4	45,5	30,0	88,4	96,2	72,0	55,6
Retencja%	13,7	9,6	54,5	70,0	11,6	3,8	28,0	44,6

nych przez zlewnie Zielonego i Długiego Stawu była wyższa i wynosiła odpowiednio 70% i 44% (w latach 1992–1996 odpowiednio 55% i 28%).

Dominującą formą N w depozycji jest N- NH₄⁺. Niewielkie ilości N- NH₄⁺ w odpływie z jezior wskazują na intensywnie zachodzący proces nitrifikacji w ich zlewniach. Porównanie wykazało także, że retencja związków siarki zmieniła się w niewielkim stopniu; obliczenia wykazały jej zmniejszenie o 4% w przypadku Zielonego Stawu i 8% w przypadku Długiego Stawu; jednak należałoby potwierdzić te tendencje w dłuższym okresie. Wyniki wskazują na utrzymywanie się większych zdolności retencyjnych zlewni Zielonego Stawu w porównaniu ze zlewnią Długiego Stawu zarówno w stosunku do związków siarki jak i azotu.

Dyskusja

Uzyskane wyniki wskazują na wyraźne efekty ograniczenia emisji związków siarki i azotu do atmosfery. Porównanie składu chemicznego wód badanych jezior w okresach 1992–1996 i 2000–2005 wykazuje różnice świadczące o zajściu w tym czasie istotnych zmian w funkcjonowaniu zlewni.

Analiza trendów zmian stężeń substancji, odgrywających kluczowe role w procesach zakwaszania środowiska, wskazuje, że w okresie badań zarówno opady atmosferyczne jak i wody badanych jezior zmieniły swój skład chemiczny, w większości przypadków na poziomie istotnym statystycznie.

Dane inwentaryzacyjne dotyczące obniżenia emisji związków siarki i azotu z terenu Polski i Europy [EMEP 2005] znalazły tylko częściowe odbicie w wynikach monitoringu depozycji na Hali Gąsienicowej i Kasprowym Wierchu. Uzyskany zbiór danych dotyczących składu chemicznego opadów wskazuje na poprawę ich jakości i manifestuje się obniżeniem stężeń siarczanów i podniesieniem pH. Nie zanotowano jednak spodziewanego spadku zanieczyszczenia opadów związkami azotowymi. Niewielki spadek stężeń jonu

azotanowego nie skompensował wzrostu stężeń jonu amonowego, co w rezultacie doprowadziło do niewielkiego wzrostu sumarycznej zawartości związków azotu w opadach.

W tym samym czasie zaobserwowano także zmiany składu chemicznego wód jeziornych. Stężenia jonów siarczanowych, w niewielkim stopniu zatrzymywanych przez zlewnie obniżały się w podobnym tempie jak w opadach. Odmiennie niż w opadach kształtowały się natomiast zmiany stężeń kationów zasadowych i jonów azotanowych.

Stężenia jonów siarczanowych w wodach jezior i opadach malały w podobnym tempie. Jednak bilans dostawy i odpływu wskazuje konsekwentnie na zmniejszenie retencji siarczanów w zlewniach. Prawdopodobnie powodem jest uwalnianie się siarki, zaadsorbowanej w glebie w okresie zwiększonej depozycji. W skrajnych przypadkach może to prowadzić nawet do zahamowania spadku stężeń siarczanów w odpływie mimo znacznego spadku depozycji, jak np. w Virginia Blue Ridge w Stanach Zjednoczonych [Skjelkvalle 2005]. Granitowe podłoże geologiczne obszaru badań zawiera niewielkie ilości siarki w postaci bardzo słabo rozpuszczalnego barytu $BaSO_4$ [Oleksynowa 1970], w związku z czym nie można spodziewać się podwyższenia stężeń SO_4^{2-} w wyniku zwiększenia szybkości wietrzenia, spowodowanego np. ociepleniem klimatu.

Jony wapnia i magnezu, mające największy wpływ na stan zakwaszenia wód wykazują spadek w wodach obu jezior. Takie obniżenie jest spotykane powszechnie na terenach, gdzie zmniejszenie depozycji powoduje cofanie się zmian wywołanych zakwaszeniem. W literaturze [Galloway i inni 1983] tłumaczy się, że zjawisko to jest związane z proporcjonalnym wiązaniem kationów przez aniony migrujące przez glebę zlewni. Warfvinge [2000] podaje, że w sytuacji spadku depozycji anionów, przyczyną zmniejszenia dostawy kationów zasadowych do wód powierzchniowych są zmiany stopnia nasycenia zasadami kompleksu jonowymiennego gleb zlewni. Na etapie restauracji, zubożony w wyniku zakwaszenia kompleks jonowymienny jest uzupełniany przez kationy dostarczane na drodze depozycji i/lub wietrzenia. W rezultacie mniej kationów uwalnia się z gleby do wody glebowej a następnie do wód powierzchniowych. Dodatkowym czynnikiem może być zwolnienie szybkości wietrzenia i/lub zwiększony pobór kationów zasadowych przez roślinność w sytuacji zmniejszonego zakwaszenia opadów [Vesely i inni 2002]. Zmniejszenie stężeń kationów zasadowych jest czynnikiem opóźniającym restaurację wód powierzchniowych.

Mimo, że stężenia związków azotu w opadach nie spadają, stężenia jonów azotanowych wykazują silny trend malejący. Porównanie bilansu związków azotowych w obu okresach badawczych wykazało znaczne zwiększenie zdolności retencyjnych obu zlewni, średnio o 15%. Interpretacja tego faktu napotyka na duże trudności, głównie związane z tym, że azot w przeciwieństwie do siarki nie stanowi jedynie substancji zakwaszającej, ale odgrywa także znaczną rolę w procesach biologicznych. Depozycja azotu powoduje zakwaszenie wód, jeżeli:

- (1) jest wymywany z gleby,
- (2) jest zużywany przez roślinność, ponieważ towarzyszy temu zwiększony pobór kationów zasadowych.

Wymywanie azotu z gleby zależy od ilości azotu jaka jest zużywana jako składnik pokarmowy. Uważa się, że stan nasycenia azotem może zostać osiągnięty, jeżeli depozycja z atmosfery przewyższa pobór przez roślinność. Jakakolwiek restauracja spowodowana obniżeniem depozycji siarki może w niesprzyjających warunkach ulec znacznemu spowolnieniu, jeżeli azot zacznie uwalniać się z gleby do roztworu glebowego. Jednak na ogół gleby wykazują niską zdolność do adsorpcji azotu nieorganicznego. Obecny w nich azot występuje głównie w formach organicznych, zwykle nie przechodzących do roztworu

glebowego. Szybkość mineralizacji (przechodzenia z form organicznych do nieorganicznych) zależy w dużej mierze od czynników klimatycznych np. wolniej zachodzi w glebach wysokogórskich. Miarą stabilności związków organicznych w glebie jest stosunek organicznego węgla do organicznego azotu C/N. Wysoki stosunek C/N prowadzi do procesów unieruchamiania azotu w górnych warstwach gleby. Gundersen i inni [1988] podaje, że w zlewniach leśnych stosunek C/N równy 25 lub mniej wskazuje na ryzyko obniżonej retencji N i podwyższone wymywanie. W glebach muraw krystalicznej części Tatr oznaczono stosunek C/N w granicach 14 do 17, wzrastający do powyżej 20 w miejscach porośniętych kosodrzewiną [Skiba 1977], co wskazuje na ich niewielkie zdolności do immobilizacji azotu. Jednocześnie wiadomo, że na wysokości odpowiadającej terenowi badań, przyrost masy organicznej jest szybszy od jej rozkładu o około 20% [Brejmeier i Uba 1988, Drewnik 2002]. Proces ten powoduje ciągle przyrost warstwy organicznej gleby unieruchamiającej część zdeponowanego N. Zmniejszenie zakwaszenia oraz dodatkowo podwyższenie temperatury może sprzyjać rozwojowi mikroorganizmów w glebie i spowodować przyspieszenie tempa mineralizacji substancji organicznych. Jednak taki rozwój sytuacji powodowałby raczej zmniejszenie niż zwiększenie retencji azotu w zlewni.

Można zatem przypuszczać, że za obniżenie stężeń związków azotu w wodach jezior tatrzańskich (i zwiększenie retencji azotu w zlewni) są odpowiedzialne procesy biologiczne. Czynnikiem odpowiedzialnym za ten proces może być zarówno redukcja zakwaszenia jak i ocieplenie klimatu [Vesely i inni 2002]. Oba te warunki zostały spełnione na terenie badań w Tatrach. W okresie badań zanotowano wzrost temperatury i zmiany reżimu opadów atmosferycznych oraz jednocześnie zmniejszenie obciążenia terenu kwaśną depozycją (głównie siarki) z atmosfery, co spowodowało odwrócenie trendów zakwaszenia. Dodatkowymi czynnikami sprzyjającym poborowi azotu przez roślinność jest zwiększający się udział jego formy amonowej w opadach atmosferycznych (ryc. 4) oraz zmiany hydrologiczne (ryc. 1) wywołane tendencją do wyrównania sum opadów atmosferycznych w poszczególnych miesiącach, co powinno powodować zmniejszenie udziału spływu powierzchniowego w odpływie, a tym samym zwiększenie czasu retencji wody w glebach zlewni i zwiększenie szans na efektywniejszy pobór N przez roślinność [Rzychoń, Worsztynowicz 2008]. Brak jest jednak bezpośrednich dowodów na potwierdzenie tej hipotezy ze względu na niedostatek odpowiednio ukierunkowanych badań biologicznych.

Wypadkową procesów prowadzących do zmian proporcji kationów i anionów z wodach jezior jest ich stan zakwaszenia. Równoczesne obniżenie stężeń kationów zasadowych oraz siarczanów i azotanów prowadzi w rezultacie do mało widocznych oznak zmniejszenia zakwaszenia wód. Wprawdzie ANC wykazuje istotną tendencję wzrostową, jednak z pomiarów wynika, że niewielki wzrost pH miał miejsce dopiero w ostatnim czasie.

Obserwacje wskazują na różnice reakcji zlewni obu jezior na zmiany depozycji. W rezultacie zarówno ANC jak i pH w wodach tego jeziora wskazują na zmniejszenie zakwaszenia. Reakcja wód Zielonego Stawu jest wyraźnie wolniejsza.

Jednocześnie analiza trendów wykazała, że szybkość reakcji obu jezior jest różna, a zatem, przy założeniu dalszej redukcji depozycji, czas, po którym osiągną stan sprzed zakwaszenia może się znacznie różnić. W zlewni Długiego Stawu, wolniej spada wymywanie kationów zasadowych przy jednocześnie szybciej obniżających się stężeniach azotanów. ANC i pH wzrastają szybciej w wodach silniej zakwaszonego Długiego Stawu niż w Zielonym Stawie. Znajduje to odbicie w postaci bardziej zbliżonych do siebie

wartości wskaźników zakwaszenia obu jezior w ostatnich latach w porównaniu z latami 90-tych.

Pomimo, że tendencje obserwowane w Tatrach należą do rzadkości, jednak nie są całkowicie odosobnione. Wody rzeki Lange Bramke w Niemczech wykazują wyraźne obniżenie stężeń azotanów w latach 1979–1999 [Wright i inni 2001]. Te zmiany, podobnie jak w Tatrach nie zostały spowodowane obniżeniem depozycji azotu. Badania zależności między składem chemicznym wód strumieni górskich a zanieczyszczeniem powietrza w Czechach przez porównanie stężeń SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} i pH w 432 lokalizacjach w czasie wysokich (1984–1986) i relatywnie niskich (1996–2000) kwaśnych depozycji wykazały, że obniżenie NO_3^- (do 60%) w wodach strumieni o $\text{pH} \leq 6$ było większe niż obniżenie emisji N w Europie Centralnej (około 35%) [Vesely i inni 2002]. Różnica stężeń NO_3^- między dwoma okresami była prawdopodobnie spowodowana przez:

- (a) wzrost wymywania NO_3^- wywołany zwiększoną mineralizacją w glebach leśnych na terenach o uszkodzonych drzewostanach lub wylesionych w połowie lat 80-tych,
- (b) wyższy pobór przez roślinność w sytuacji zmniejszonego zakwaszenia w późnych latach 90-tych.

Także w górskich jeziorach austriackich [Sammaruga-Wögrath i inni 1997] stwierdzono wzrost stężeń siarczanów i obniżenie zawartości azotu nieorganicznego w ciągu 10 lat. Zmiany te były odwrotne do zanotowanych trendów zmian depozycji na tym terenie i przypisywane są zwiększeniu szybkości wietrzenia i wzrostowi aktywności biologicznej, związanej z ociepleniem klimatu. Wzrost retencji N w sytuacji utrzymywania się wzrostu temperatur powietrza był przewidywany także dla wysoko położonych zlewni Sierra Nevada [Sickman i inni 2001] oraz dla jezior alpejskich [Rogora 2003]. Prawdopodobnie obserwowane reakcje zlewni tatrzańskich są dowodem na słuszność tych przewidywań.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki wykazały, że skład chemiczny wód jezior tatrzańskich uległ od 1992 roku istotnym zmianom. Okazało się, że charakter zmian stężeń poszczególnych, istotnych dla stanu zakwaszenia parametrów nie jest bezpośrednim odbiciem zmian stężeń w opadach, ale jest wypadkową zmian funkcjonowania całej zlewni, w szczególności dotyczy to procesów wymiany jonów w glebie i poboru substancji pokarmowych przez roślinność.

Przedstawione wyniki wskazują na dużą złożoność reakcji zakwaszonych zlewni tatrzańskich na zmiany oddziaływania czynników klimatycznych i składu opadów atmosferycznych. Powoduje to, że bardzo trudne staje się prognozowanie zmian, szczególnie w odniesieniu do przyszłych zmian retencji azotu. Czynnikiem komplikującym jest duża, szczególnie w warunkach wysokogórskich, zmienność czynników klimatycznych. W rezultacie ustalanie strategii ograniczania emisji związków kwaśnych do atmosfery napotyka na trudności związane z dużą niepewnością wyników prac modelowych. Dlatego ważne jest rozwijanie badań ukierunkowanych na określenie zależności między przemianami azotu w zlewni a różnorodnymi i ulegającymi postępującym zmianom czynnikami zewnętrznymi

Reasumując, otrzymane wyniki wskazują na postępujący proces restauracji wód badanych jezior spowodowany zmniejszeniem depozycji związków kwaśnych z atmosfery. Mimo wyraźnej poprawy, proces ten z całą pewnością nie został jeszcze zakończony.

Warunkiem dalszej restauracji jest utrzymanie trendu malejącego stężeń związków siarki w opadach oraz osiągnięcie obniżenia depozycji związków azotu.

Podziękowania

Praca była realizowana na zlecenie Ministerstwa Środowiska i finansowana przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Dziękujemy Państwu Małgorzacie i Markowi Kot z Tatrzańskiego Parku Narodowego za wieloletnią współpracę przy organizacji i prowadzeniu prac terenowych.

Literatura

- Breymeyer A., Uba L. 1988. Badania porównawcze produkcji i rozkładu materii organicznej na pastwiskach górskich w Tatrach. *Czasopismo Geograficzne*. LIX (3): 267–281.
- Drewnik M. 2002. Rozkład materii organicznej a poziomy próchniczne w glebach Tatr, [W:] Kotarba A. (red.). *Przemiany środowiska przyrodniczego Tatr, Tatrzański Park Narodowy – Polskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk o Ziemi, Zakopane*, s. 101–106.
- EMEP. 2005; www.emep.int/index_data.html
- Galloway J.N. 1995. Acid deposition: perspectives in time and space. *Water Air Soil Pollut.* 85: 15–24.
- Gundersen P., Schmidt I.K., Raulund-Rasmussen K. 2006. Leaching of nitrate from temperate forests – effects of air pollution and forest management, *Environ. Rev.* 14: 1–57.
- Gunn J.M. (Ed.) 1995. *Restoration and recovery of an industrial region*. Springer. New York.
- Helsel D.R., Hirsch R.M. 1992. *Statistical Methods in Water Resources*. Studies in Environmental Science 49. Elsevier Science Publishers.
- Lydersen E., Rzychon D., Worsztynowicz A., Torseth K., Hanssen J.E., Mill W.A., Kot M., Henriksen A., Wathne B.M. 1997. Critical loads of acidity to lakes in the Polish Tatra Mountains. Final report. Report 44/1997, NIVA, Oslo, 49 pp.
- Łajczak A. 1988. Opady i odpływ w Tatrach Polskich w świetle pomiarów wieloletnich. *Czasopismo Geograficzne* LIX (2): 137–170.
- Niedźwiedź T. 1996. Wieloletnia zmienność temperatury powietrza i opadów w Tatrach. Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego a człowiek. Stan i perspektywy badań tatrzańskich. Zakopane, 6–9 październik 1995, s. 161–163.
- Niedźwiedź T. 2005. Summer temperature patterns over the Tatra Mountains (Central Europe) from 1550 to 2004. Presentation at The 5th Annual Meeting of the European Meteor Society. 12–16 September 2005, Utrecht, The Netherlands. Available at: www.cosis.net/abstracts/EMS05/00422/EMS05-A-00422.pdf
- Oleksynowa K. 1970. Charakterystyka geochemiczna wód tatrzańskich. *Acta Hydrobiologica* 12(1), ss. 100.
- Otrębska-Starkłowa B., Trepieńska J., Niedźwiedź T., Bednarz Z. 1996. Trendy zmian klimatycznych w Tatrach Polskich. Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego a człowiek. Stan i perspektywy badań tatrzańskich. Zakopane, 6–9 październik 1995, s. 168–171.

- Rogora M., Mosello R., and Arisci S. 2003. The effect of climatic warming on the hydrology of alpine lakes, *Water, Air Soil Pollut.* 148: 347–361.
- Rzychoń D. 1998. Wpływ opadów kwaśnych na zakwaszenie jezior Tatr Wysokich. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego. Katowice.
- Rzychoń D., Worsztynowicz A., Słowikowski D. 2005. Monitoring i ocena zakwaszenia wód wybranych jezior tatrzańskich w wyniku opadów kwaśnych. Sprawozdanie IETU. Katowice.
- Rzychoń D., Worsztynowicz A. 2008. What affects the nitrogen retention in Tatra Mountains lakes' catchments in Poland? *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 12: 415–424.
- Sickman J.O., Leydecker A., Melack J.M. 2001. Nitrogen mass balances and abiotic controls on N retention and yield in high-elevation catchments of the Sierra Nevada, California, United States. *Water Resources Research* 37 (5): 1445–1461.
- Skiba S. 1977. Studia nad glebami wytworzonymi w różnych piętrach klimatyczno-roślinnych krystalicznej części Tatr Polskich. *Roczniki Gleboznawcze T. XXVIII, Nr 1, Warszawa* 1977.
- Skjelkvale B.L., Stoddard J.L., Jeffries D.S., Torseth K., Hogasen T., Bowman J., Mannio J., Monteith D.T., Rogora M., Rzychoń D., Vesely J., Wieting J., Wilander A., Worsztynowicz A. 2005. Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990–2001. *Environmental Pollution* 137 (2005): 165–176.
- Sommaruga-Wögrath S., Koinig K., Schmidt A., Sommaruga R., Tessadri R., Psenner R. 1997. Temperature effects on the acidity of remote alpine lakes. *Nature* 387: 64–67.
- Stoddard J.L., Jeffries D.S., Lukewille A., Forsius M., Mannio J., Wilander A. 2000. Environmental chemistry – is acidification still an ecological threat? Reply. *Nature* 407: 857–858.
- Szafer W. (red.). 1962. *Tatrzański Park Narodowy*. Zakład Ochrony Przyrody PAN. Kraków.
- Trafas K. (red.). 1985. *Atlas Tatrzańskiego Parku Narodowego*. Wojskowe Zakłady Kartograficzne. Zakopane – Kraków.
- Vesely J., Hruska J., Norton S.A., Johnson C.E. 1998. Trends in the chemistry of acidified Bohemian lakes from 1984 to 1995. I. Major solutes. *Water Air Soil Pollut.* 108 (1–2): 107–127.
- Vesely J., Majer V., Norton S.A. 2002. Heterogeneous response of central European streams to decreased acidic atmospheric deposition. *Environmental Pollution* 120 (2): 275–281.
- Warfvinge P., Morth M., Moldan F. 2000. What processes govern recovery? In: *Recovery from acidification in the natural environment; Present knowledge and future scenarios*, Eds. P. Warfvinge i U. Bertills. Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden. 96 pp.
- Wright R.F., Alewell C., Cullen J.M., Evans C.D., Marchetto A., Moldan F., Prechtel A., Rogora M. 2001. Trends in nitrogen deposition and leaching in acid-sensitive stream in Europe. *Hydrology and Earth System Sciences* 5 (3): 299–309.

