

Paweł Krajewski, Anna Molińska, Krzysztof Moliński, Jerzy Szaniecki

Zmienność stężeń związków azotu w podziemnych źródłach wody do picia

Pomimo systematycznych badań i analiz ciągle brak jest opracowań dotyczących zmienności stężeń związków azotu w wodach podziemnych ujmowanych na cele wodociągowe. Dotyczy to zwłaszcza badań wieloletnich i na dużych obszarach. Dlatego też podjęto próbę wykonania takiego opracowania, wykorzystując do tego celu dane zebrane przez Wojewódzką Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Poznaniu. Z wyjątkiem kilku przypadków, dane te dotyczą wodociągów zasilanych przez ujęcia wód podziemnych o głębokościach ponad 25 metrów, co pozwala sądzić, że przeprowadzona analiza jest wolna od niekorzystnego wpływu obserwacji wykonanych na ujęciach o parametrach jakościowych będących w znacznej mierze zjawiskiem chwilowym.

Celem niniejszego artykułu było określenie zmienności stężeń związków azotu w wodzie surowej pobieranej do celów wodociągowych. Efektem przeprowadzonej analizy są profile czasowe parametrów ocenionych na podstawie obserwacji, jak również wnioski dotyczące wpływu zmiennych objaśniających na stężenia związków azotu.

Materiał i metody

Obserwacje

Analizowany zbiór danych zawierał obserwacje stężeń azotu azotanowego, azotynowego i amonowego w próbkach wody surowej pobranych ze 165 ujęć wodociągowych na terenie województwa poznańskiego w latach 1975+1995. Niektóre ujęcia wodne zostały zbudowane i weszły w zakres badań w trakcie omawianego okresu. Ponadto nie wszystkie ujęcia istniejące w danym roku były w tymże roku badane. Z tych względów układ obserwacji: lata \times wodociągi był niekompletny. Liczba obserwacji w jednym roku wahała się od 12 do 159. W zbiorze danych zanotowany był także miesiąc dokonania każdej obserwacji. Obserwacje z ostatnich lat zbierane były za pomocą programu WODA-V2 [1].

Ujęcia wodociągowe opisano szeregiem zmiennych objaśniających, charakteryzujących ich rodzaj oraz usytuowanie. Pięć z tych zmiennych dotyczy ujęć w sposób bezpośredni:

- współrzędne kilometrowe, tj. długość, szerokość,
- liczba studni zasilających,
- średnia głębokość studni (kategorie: 1 – do 50 m, 2 – 51+100 m, 3 – 101+150 m),

– pochodzenie geologiczne źródeł zasilających ujęcie (kategorie: 1 – czwartorzęd, 2 – trzeciorzęd).

Pozostałe zmienne objaśniające charakteryzowały ujęcia w sposób pośredni, opisując teren, na którym się one znajdują. Były to następujące informacje uzyskane z rejestru gmin województwa poznańskiego:

- typ terenu (kategorie: 1 – miejski, 2 – wiejski),
- udział powierzchni zurbanizowanej w gminie, %,
- udział powierzchni rolniczej w gminie, %,
- udział lasów w gminie, %,
- udział wód powierzchniowych w gminie, %.

Przekształcenia obserwacji

Dla potrzeb analizy statystycznej prezentowanej w dalszym ciągu pracy dokonano pewnych przekształceń opisanych powyżej obserwacji zmiennych. Wykorzystując sugestie przedstawioną w pracy [2], dla poszczególnych form związków azotu (NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+) zastąpiono obserwacje w postaci „nie wykryto” wartością równą połowie obserwacji minimalnej. Następnie zmienne poddano transformacji logarytmicznej, stosując dla NO_3^- przekształcenie $3,5+\log y$, zaś dla NO_2^- i NH_4^+ przekształcenie $2,5+\log y$.

Zmienne objaśniające, dotyczące charakteru terenu, skategoryzowano wyróżniając dla każdej z nich dwie kategorie: 1 – mały udział, 2 – duży udział (odpowiednio: powierzchni zurbanizowanej, rolniczej, leśnej i wód powierzchniowych). Jako wartość graniczną przyjęto, w każdym wypadku, połowę przedziału zmienności cechy, po uprzednim odrzuceniu wartości bardzo odbiegających.

Metody statystyczne

Ze względu na asymetrię rozkładów obserwacji (także po transformacji logarytmicznej) zastosowano metody bazujące na wartościach dolnego i górnego kwartyła oraz mediany, ocenionych na podstawie danych z poszczególnych lat. Aby wykazać różnice pomiędzy charakterystykami obserwacji dla grup ujęć wyznaczonych przez kategorie zmiennych objaśniających, badano procent wodociągów poszczególnych grup wpadających do pierwszego przedziału kwartyłowego i czwartego przedziału kwartyłowego. Do wyodrębnienia trendu w profilach czasowych wartości procentowych zastosowano wygładzające funkcje *spline* trzeciego stopnia [3].

W niektórych sytuacjach w powyższym postępowaniu wystąpiła trudność estymacji dolnego kwartyła, wynikająca z dużej liczby powtarzających się małych wartości w uporządkowanym ciągu obserwacji stężeń. Rozwiązanie tego problemu osiągnięto wyznaczając charakterystyki rozkładów obserwacji dla 50 symulacji polegających na dodaniu do obserwacji

Dr P. Krajewski: Polska Akademia Nauk, Instytut Genetyki Roślin, ul. Strzeszyńska 34, 60-479 Poznań

Dr A. Molińska, dr K. Moliński: Akademia Rolnicza, Katedra Metod Matematycznych i Statystycznych, ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań

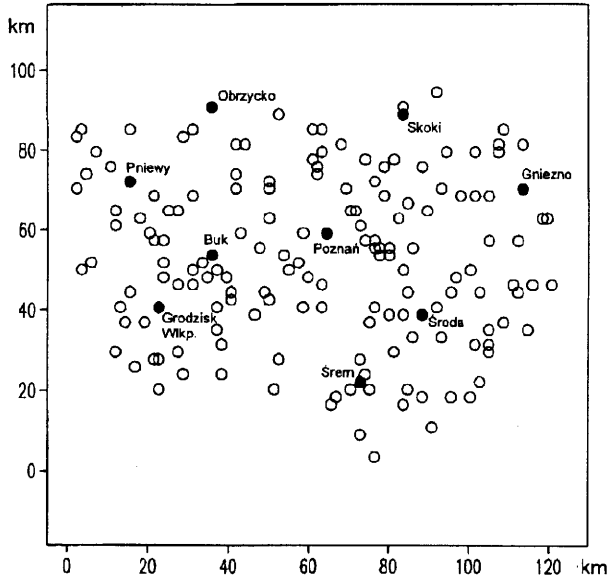
Mgr inż. J. Szaniecki: Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna, ul. Z. Noskowskiego 21, 61-707 Poznań

białego szumu o odchyleniu standardowym małym względem rzędu wartości obserwowanych. Ostateczne wartości służące do badania charakterystyk rozkładów otrzymano poprzez uśrednienie uzyskanych oszacowań. Wszystkie obliczenia przeprowadzono za pomocą pakietu Genstat 5.3 [4].

Dyskusja wyników

Reprezentatywność wodociągów

Na rysunku 1 przedstawiono geograficzne położenie 165 badanych ujęć wodociągowych, natomiast w tabeli 1 podano liczby ujęć w poszczególnych grupach, wynikających z klasyfikacji ze względu na kategorie zmiennych objaśniających.



Rys. 1. Położenie geograficzne 165 badanych ujęć wodociągowych

Tabela 1. Liczba ujęć wodociągowych w poszczególnych grupach, wynikających z klasyfikacji ze względu na kategorie zmiennych objaśniających

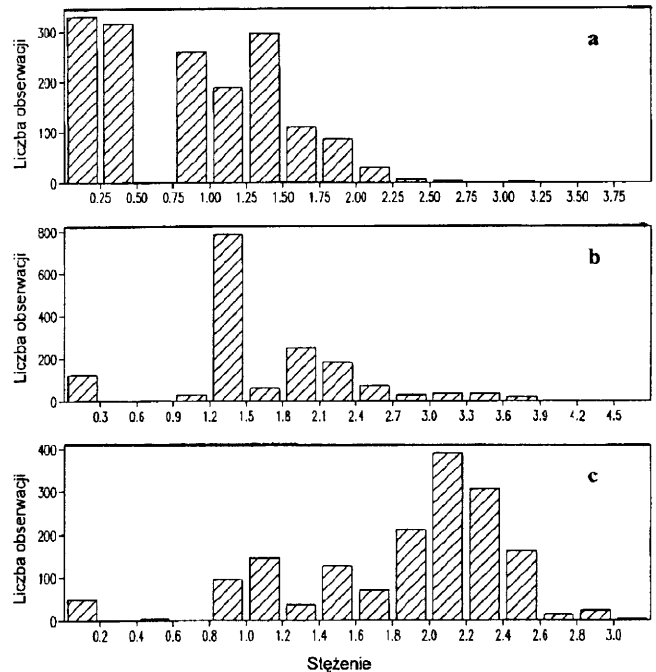
Zmienna objaśniająca	Kategoria ujęcia			Razem
	1	2	3	
Typ terenu	31	134	–	165
Głębokość ujęcia	48	63	43	154
Pochodzenie geologiczne	99	59	–	158
Udział powierzchni zurbanizowanej	127	36	–	163
Udział powierzchni rolniczej	18	147	–	165
Udział lasów	135	30	–	165
Udział wód powierzchniowych	110	52	–	162

Różnice w całkowitych liczebnościach sklasyfikowanych ujęć wynikały z braku informacji dla niektórych ujęć lub niemożności ich sklasyfikowania do którejś z grup. W przypadku zmiennej „głębokość” pominięto ujęcia złożone ze studni o bardzo różnej głębokości, natomiast w klasyfikacji ze względu na „pochodzenie geologiczne” pominięto ujęcia zasilane zarówno wodami czwartorzędowymi jak i trzeciorzędowymi. Klasyfikując ujęcia ze względu na charakterystykę terenu odrzucono dwa z nich, zlokalizowane na terenach o znacznie większym udziale powierzchni zurbanizowanej (Gniezno, Poznań) oraz trzy położone na terenach o znacznie większym udziale wód powierzchniowych (Sieraków, Chrzypsko Wielkie, Kubaczyń).

Przedstawione położenie ujęć i liczebności zmiennych objaśniających w poszczególnych kategoriach wskazują na reprezentatywność badanej próby ujęć wodnych dla celów sformułowanych we wstępie pracy. Dodatkowo odrzucenie niektórych ujęć, zlokalizowanych w ekstremalnych warunkach, poprawiło jakość wnioskowania o poszczególnych kategoriach zmiennych objaśniających. Pewne wątpliwości co do reprezentatywności próby można mieć w odniesieniu do pierwszych trzech lat obserwacji, kiedy to liczebności prób nie były duże.

Czasowa zmienność rozkładów obserwowanych

Empiryczne rozkłady stężeń NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ , uzyskane na podstawie wszystkich obserwacji, przedstawiono za pomocą histogramów (rys.2). Asymetria tych rozkładów wskazuje, że charakteryzując zmienność stężeń związków azotu należy posługiwać się medianą i kwartylami, nie zaś średnią i wariancją.



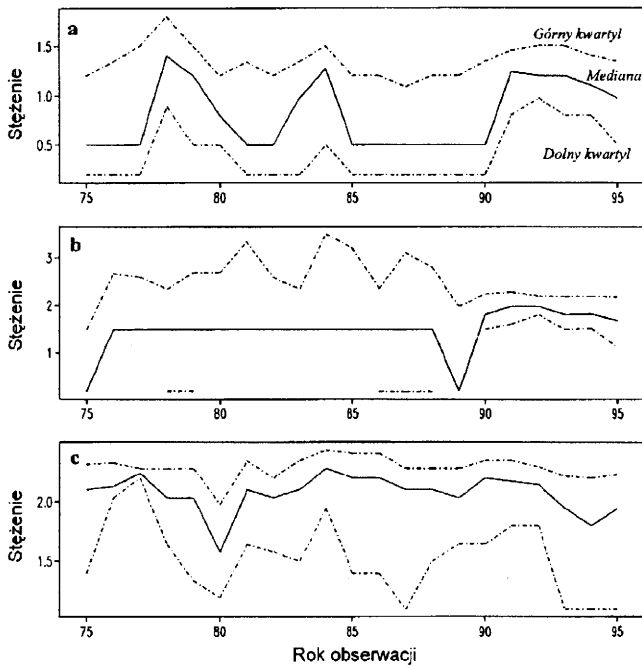
Rys. 2. Empiryczne rozkłady stężeń związków azotu (a – azot azotanowy, b – azot azotynowy, c – azot amonowy; stężenia w gN/m^3 ; dane przekształcone logarymicznie, jak opisano w tekście)

Przebiegi mediany oraz dolnego i górnego kwartyła w czasie nie dają podstaw do stwierdzenia, iż stężenia związków azotu wykazują tendencję rosnącą lub malejącą (rys.3). Należy zauważyć zmianę charakteru (zawężenie) zmienności obserwacji azotanów od roku 1991 i azotynów od roku 1990.

Wpływ zmiennych objaśniających

Podstawowym celem analizy było zbadanie zmienności stężeń związków azotu w czasie i w kontekście poszczególnych zmiennych objaśniających.

Na rysunkach 4+6 przedstawiono profile procentowego udziału ujęć wodociągowych zaliczonych do poszczególnych kategorii w pierwszym i czwartym przedziale kwartylowym, dla wszystkich zmiennych objaśniających. Sposób interpretacji tych rysunków jest następujący. Jeżeli profile odpowiadające poszczególnym kategoriom zmiennej objaśniającej przebiegają blisko siebie (co jednocześnie oznacza, iż oscylują one w pobliżu wartości 25%) to można wnioskować, że rozkłady analizowanego związku azotu wewnątrz tych kategorii są podobne w całym przedziale czasowym.

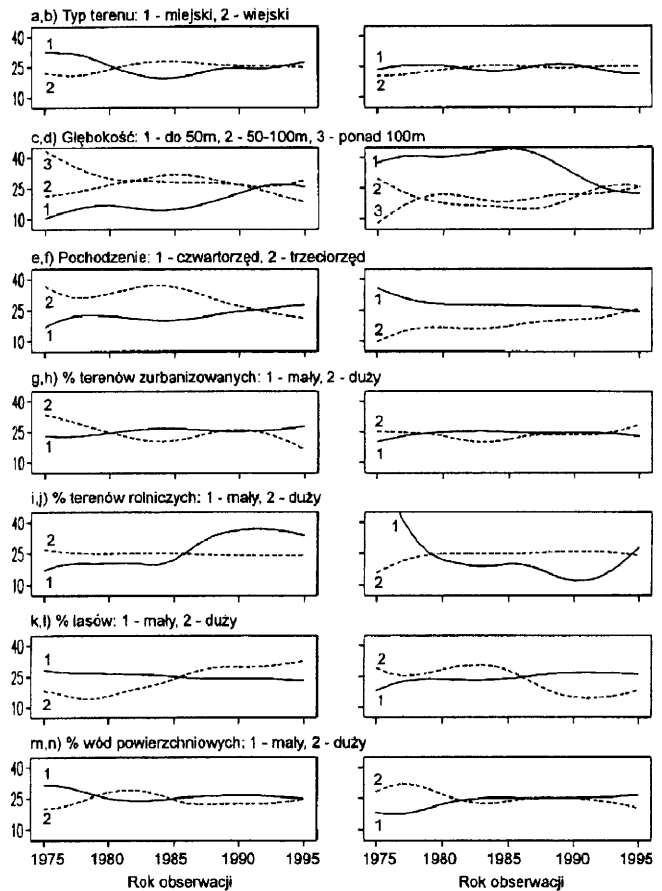


Rys. 3. Ocenę dolnego i górnego kwartyla oraz mediany dokonane na podstawie obserwacji stężeń związków azotu w poszczególnych latach (a – azot azotanowy, b – azot azotynowy, c – azot amonowy; stężenia w gN/m^3 ; dane przekształcone logarymicznie, jak opisano w tekście)

Jeżeli tak nie jest, przynajmniej dla jednego z przedziałów kwartylowych, to należy stwierdzić, iż podział na kategorie wyjaśnia pewną część zmienności stężenia azotu. Stosując pewne uproszczenie można powiedzieć, że przebieg krzywej odpowiadającej danej kategorii i pierwszemu przedziałowi kwartylowemu obrazuje zmianę względnej liczebności „mało zanieczyszczonych” ujęć wodociągowych w tej kategorii; odpowiednio, przebieg krzywej odpowiadającej czwartemu przedziałowi kwartylowemu obrazuje zmianę względnej liczebności wodociągów „mocno zanieczyszczonych”. Ze wspomnianych już względów, z dużą ostrożnością należy traktować wnioski wynikające z analizy danych pochodzących z pierwszych trzech lat obserwacji. Podobnie należy podchodzić do interpretacji wyników z ostatnich lat. Jakkolwiek w tym przypadku liczebności obserwacji były duże, to jednak przebieg profili czasowych był obciążony brakiem obserwacji po roku 1995. Zgodnie z tymi uwagami ogólnymi można przeanalizować wpływ wszystkich uwzględnionych zmiennych objaśniających na rozkłady stężeń azotu azotanowego, azotynowego i amonowego.

Azot azotanowy

Krzywa opisująca udział ujęć „miejskich” wpadających do pierwszego przedziału kwartylowego przebiega blisko odpowiedniej krzywej dla ujęć „wiejskich” (rys.4a). Podobnie przebiegają krzywe reprezentujące udział ujęć „miejskich” i „wiejskich” w czwartym przedziale kwartylowym (rys.4b). Oznacza to, iż w całym badanym okresie rozkład stężeń azotanów był podobny dla obu kategorii ujęć wodociągowych. Inaczej przedstawia się sytuacja na rys.4c. Przebieg krzywych wskazuje na przewagę w pierwszym przedziale kwartylowym ujęć „średnich” i „głębokich” w stosunku do ujęć „płytkich”. Odpowiednio na rysunku 4d widać przewagę ujęć „płytkich” w czwartym przedziale. Przebiegi krzywych na tych rysunkach świadczą o większym stężeniu azotanów w ujęciach „płytkich”, przynajmniej do roku 1990. Poczynając od roku 1991 krzywe przebiegają blisko siebie, co – jak się wydaje – ma związek ze wspomnianym już ogólnym zawężeniem zmienności obserwacji występowania azotanów.



Rys. 4. Azot azotanowy – profile czasowe procentowego udziału ujęć wodociągowych należących do poszczególnych kategorii zmiennych objaśniających w pierwszym przedziale kwartylowym (lewa kolumna) i w czwartym przedziale kwartylowym (prawa kolumna)

Wnioski dotyczące różnic pomiędzy rozkładami stężeń azotanów dla ujęć „czwartorzędowych” i „trzeciorzędowych” (rys.4e i 4f) są zbliżone z wnioskami dotyczącymi wpływu głębokości ujęć wodociągowych, co wynika z oczywistego skorelowania zmiennych objaśniających „głębokość” i „pochodzenie geologiczne”. Ujęcia „czwartorzędowe”, jako płytsze, charakteryzowały się przez większość badanego okresu większym stężeniem azotanów.

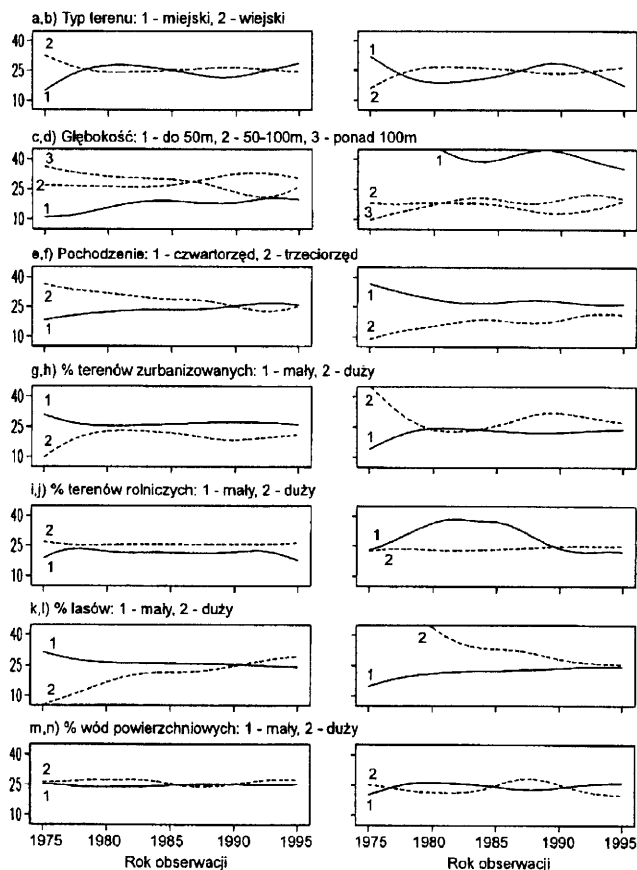
Spośród zmiennych objaśniających, opisujących obszary, na których zlokalizowane były ujęcia, szczególnie interesująca wydaje się analiza przebiegu krzywych na rysunkach 4i i 4j. Od połowy badanego okresu zaznacza się przewaga, wśród ujęć zawierających mało azotanów (pierwszy przedział kwartylowy – rys.4i), wodociągów zlokalizowanych w terenach o małym udziale użytków rolnych. Odpowiednio, ujęć tych było mniej wśród źródeł mocno zanieczyszczonych (czwarty przedział kwartylowy – rys.4j). Oznacza to większe zanieczyszczenie azotanami ujęć zlokalizowanych w terenach rolniczych, przynajmniej w drugiej części przedziału czasowego 1975+1995.

Podobne wnioski wypływają z analizy rysunków 4k i 4l, dotyczących związku pomiędzy stężeniem azotanów i „udziałem terenów leśnych”. Ta zmienna objaśniająca była ujemnie skorelowana z analizowaną powyżej zmienną „udział terenów rolniczych”. Tak więc ujęcia zlokalizowane na terenach o dużym udziale lasów charakteryzują się nieco mniejszymi stężeniami NO_3^- w drugiej części badanego okresu czasowego.

Pozostałe elementy rysunku 4, obrazujące wpływ zmiennych „udział terenów zurbanizowanych” (rys.4g,h) oraz „udział wód powierzchniowych” (rys.4m,n), nie dają podstaw do stwierdzenia różnic w rozkładach stężeń azotanów.

Azot azotynowy

Związki pomiędzy poszczególnymi zmiennymi objaśniającymi a stężeniem azotanów obrazują kolejne elementy rysunku 5. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj znaczna przewaga ujęć „płytkich” wśród ujęć mocno zanieczyszczonych (rys.5d), przy braku różnic pomiędzy ujęciami o „średniej i dużej głębokości”. Wniosek taki dotyczy całego badanego okresu. Zgodnie ze wspomnianą poprzednio korelacją, przenosi się on na większe stężenie azotanów w ujęciach „czwartorzędowych”.



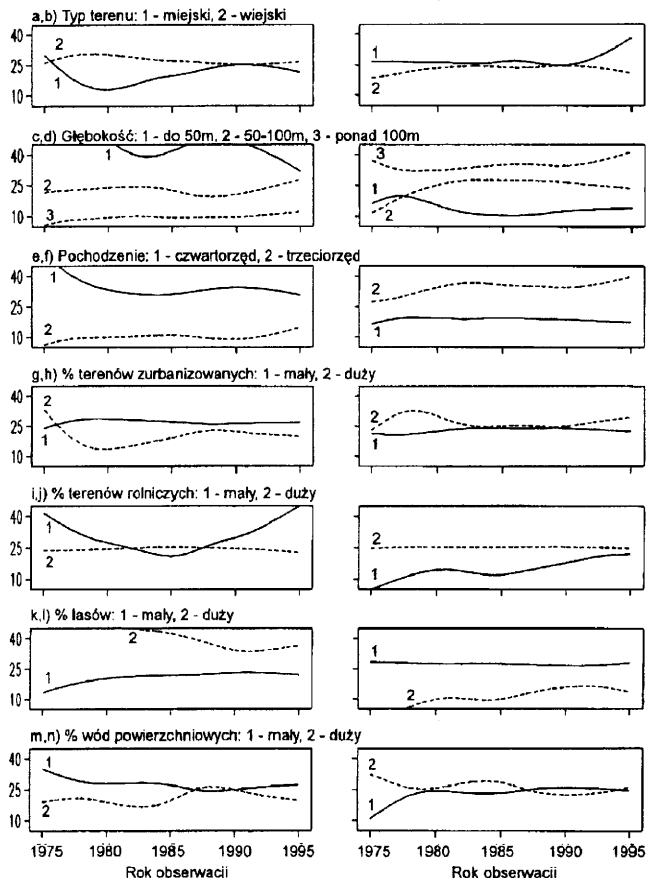
Rys. 5. Azot azotynowy – profile czasowe procentowego udziału ujęć wodociągowych należących do poszczególnych kategorii zmiennych objaśniających w pierwszym przedziale kwartylowym (lewa kolumna) i w czwartym przedziale kwartylowym (prawa kolumna)

Jeżeli chodzi o wpływ skorelowanych zmiennych „udział terenów rolniczych” i „udział lasów”, to wnioski nie są oczywiste. Co prawda ujęcia zlokalizowane w terenach o małym udziale użytków rolnych stanowiły większość wśród ujęć mocno zanieczyszczonych przez pewien czas (rys.5j, lata 1980+1987), lecz wydaje się, że nie jest to trwała różnica.

Pozostałe krzywe przedstawione na rysunku 5 wskazują na brak wpływu zmiennych opisujących typ terenu, udział powierzchni zurbanizowanej oraz udział wód powierzchniowych na stężenia azotanów w wodach ujęć.

Azot amonowy

Związki pomiędzy zmiennymi objaśniającymi a stężeniami azotu amonowego ilustruje rysunek 6.



Rys. 6. Azot amonowy – profile czasowe procentowego udziału wodociągów należących do poszczególnych kategorii zmiennych objaśniających w pierwszym przedziale kwartylowym (lewa kolumna) i w czwartym przedziale kwartylowym (prawa kolumna)

Podobnie, jak dla analizowanych poprzednio stężeń azotanów i azotanów, najbardziej widoczny był wpływ zmiennej „głębokość” na poziom azotu amonowego. Ujęcia „płytkie” charakteryzowały się w całym badanym okresie mniejszym stężeniem NH_4^+ ; było ich więcej wśród mało zanieczyszczonych (rys.6c), zaś mniej wśród mocno zanieczyszczonych (rys.6d). Co więcej, w ciągu całego okresu wystąpiła różnica pomiędzy ujęciami „średnimi” i „głębokimi”; te ostatnie były bardziej zanieczyszczone. Wydaje się więc, że w odniesieniu do azotu amonowego przeprowadzona analiza wskazuje na prostą zależność pomiędzy głębokością studni a jego stężeniem w ujmowanej wodzie. Analogiczne wnioski dotyczą ujęć „czwartorzędowych”, które jako płytsze były mniej zanieczyszczone. Podobnie, w ciągu całego analizowanego okresu, wystąpiły mniejsze stężenia azotu amonowego w ujęciach zlokalizowanych na terenach o dużym udziale lasów (rys.6k,l). Do pewnego stopnia znalazło to odbicie na rysunku 6j, obrazującym niedobór – w stosunku do oczekiwanej wartości 25% – ujęć zlokalizowanych na terenach o małym udziale użytków rolnych wśród ujęć mocno zanieczyszczonych.

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza danych wykazała, iż na terenie województwa poznańskiego nie obserwuje się, w ostatnim dwudziestolecu, zjawiska kumulowania związków azotu w wodzie pochodzącej z głębokich warstw wodonośnych. Jakkolwiek profile czasowe parametrów w rozkładzie tych związków charakteryzują się znaczną zmiennością, to jednak nie wykazują tendencji rosnącej.

Spośród uwzględnionych w analizie zmiennych objaśniających największy związek ze zmiennością stężeń związków azotu wykazano dla głębokości studni. Uważa się, że płytkie ujęcia wodociągowe (<50 m) charakteryzują się większymi stężeniami NO_3^- i NO_2^- oraz mniejszymi stężeniami NH_4^+ [5]. Ze względu na dodatnie skorelowanie odpowiednich zmiennych objaśniających, charakterystyka taka dotyczy również ujęć czwartorzędowych. Interesujące jest to, że analizowane dane dostarczyły dowodu na różnice pod względem stężenia azotu amonowego pomiędzy ujęciami średnimi (50+100 m) i głębokimi (>100 m).

Należy zauważyć, że uwzględnienie dokładniejszej charakterystyki warunków hydrologicznych badanych ujęć wodnych poprzez podanie ich przykrycia nie zmieniłoby istotnie wyciągniętych wniosków. Około 70% tych ujęć to ujęcia o głębokości ponad 50 m, przykryte utworami słaboprzepuszczalnymi, tzw. łąkami poznańskimi trzeciorzędu lub glinami zwałowymi czwartorzędu. Wątpliwości pod tym względem mogą budzić ujęcia płytkie (<50 m), jednak ich lokalizacja też bierze pod uwagę optymalizację warunków, a więc istnienie warstw izolujących.

Przedstawiona charakterystyka ujęć wodociągowych nie obejmuje również dokładnego opisu struktur wodonośnych (piaski, struktury kopalne, struktury powierzchniowe). Wpływ typu struktury wodonośnej na skład chemiczny wody, w tym stężenie związków azotu, badany był w pracy [6]. Analizowane dane pozwoliły natomiast wykazać pewien związek pomiędzy stężeniem związków azotu a położeniem ujęć, opisanym poprzez udział terenów rolniczych w jego sąsiedztwie. Ujęcia zlokalizowane na terenach o małym udziale użytków rolnych charakteryzowały się nieco mniejszymi stężeniami azotu azotanowego i azotu amonowego. Różnice te nie uwidoczniły się jednak w całym badanym okresie. Świadczy to o niedużym wpływie działalności rolniczej na parametry jakościowe wody z głębokich ujęć podziemnych.

Wniosek o mniejszym stężeniu azotu azotanowego i amonowego w ujęciach znajdujących się na obszarach leśnych jest po części wynikiem ujemnej korelacji tej zmiennej objaśniającej ze zmienną opisującą udział terenów rolnych. Jednakże, duży udział lasów można też traktować jako ogólny wskaźnik małej ingerencji człowieka, zarówno poprzez urbanizację, jak

i działalność rolniczą; przy takim rozumieniu uzyskane wyniki są zgodne z niektórymi danymi literaturowymi [7].

Przeprowadzona analiza nie wykazała wpływu charakterystyki ujęć wodociągowych ze względu na typ terenu (miejski, wiejski), udział terenów zurbanizowanych oraz udział wód powierzchniowych na poziom stężeń związków azotu.

Wydaje się, że panujący pogląd, w wielu przypadkach udokumentowany, o znacznym skażeniu środowiska związkami azotu odnieść należy do gleb, wód powierzchniowych i płytkich wód podziemnych. Przedstawione wyniki nie wskazują na znaczny wpływ działalności człowieka na jakość głębokich wód podziemnych.

Autorzy składają podziękowania prof. J. Górskiemu oraz dr. M. Marciniakowi z Instytutu Geologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za cenne uwagi dotyczące warunków hydrogeologicznych terenu Wielkopolski.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego KBN nr 5 P06H 03910.

LITERATURA

1. Program komputerowy WODA-V2. Krajowy Ośrodek Analizy Skażeń, Warszawa 1992.
2. R. E. KWIATKOWSKI: Statistical needs in national water quality monitoring programs. Environmental Monitoring and Assessment, 1991, Vol. 17, pp. 253–271.
3. T. J. HASTIE, R. J. TIBSHIRANI: Generalized additive models. Clarendon Press, Oxford 1990.
4. Genstat 5 Committee: Genstat 5 Release 3 Manual. Clarendon Press, Oxford 1993.
5. J. R. DOJLIDO: Chemia wody. Arkady, Warszawa 1987.
6. J. GÓRSKI: Azotany w środowisku wodnym w świetle badań wód podziemnych i powierzchniowych. Mat. kon. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, pp. 197–209.
7. R. M. CLAWGES, E. F. VOWINKEL: Variables indicating nitrate contamination in bedrock aquifers, Newark Basin, New Jersey. Water Resources Bulletin, 1996, Vol. 32, pp. 1055–1066.

Variability of Nitrogen Compound Concentrations in Underground Sources of Drinking Water

Concentrations of nitrogen compounds (NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+) have been monitored for 21 years, and the data sets obtained within this time span were subject to statistical analysis. Samples were collected in the water-works of Wielkopolska. Analyzed were a number of variables describing the water sources and their location. Smoothed time profiles were established for the parameters characterizing the pollution levels in the various sources from which water for drinking purposes is drawn. In the investigated period, the overall pollution load did not undergo noticeable variations. Most of the variability de-

pended on the depth of the water source. The location of the water source was also found to be a contributing factor. Water intakes located in areas where farmland prevails showed slightly increased concentrations of NO_3^- and NH_4^+ , but this trend was not persistent. As it may be inferred from the results of the present study, the common belief that a considerable portion of pollution comes from anthropogenic sources is only true for soils, surface water or shallow groundwater. It does not hold for the deep groundwater sources analyzed in this paper.