

Żaneta POLKOWSKA^{1*}, Ilona DEMKOWSKA¹, Katarzyna CICHĄŁA-KAMROWSKA¹
i Jacek NAMIEŚNIK¹

ZANIECZYSZCZENIA OBECNE W PRÓBKACH ŚNIEGU POBRANEGO Z WARSTW JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI O STANIE ŚRODOWISKA W DUŻEJ AGLOMERACJI MIEJSKIEJ

POLLUTANTS PRESENT IN SNOW SAMPLES COLLECTED FROM VARIOUS LAYERS OF SNOW COVER AS A SOURCE OF INFORMATION ABOUT THE STATE OF ENVIRONMENT IN A BIG URBAN AGGLOMERATION

Abstrakt: Próbkę śniegu pobierano przez okres około miesiąca z 12 miejsc zlokalizowanych na terenie Trójmiasta. Sześć z nich znajdowało się w pobliżu dróg komunikacyjnych o różnym natężeniu ruchu. Każde z nich miało swój punkt odniesienia oddalony od niego o około 200 m. W próbkach śniegu oznaczano pH, przewodność, zawartość wybranych anionów i kationów. Wartości pH wyznaczono przy użyciu elektrody szklanej połączonej z pH/tlenomierzem mikrokomputerowym, a przewodność konduktometrycznie. Zawartość wybranych jonów oznaczano przy użyciu metod chromatograficznych (chromatografia jonowa). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono obecność ww. związków w próbkach śniegu na różnych poziomach stężeń, zależnie od czasu oraz miejsca pobierania próbek i warstwy.

Słowa kluczowe: śnieg, zanieczyszczenia, warstwy śniegu, korelacje

Wprowadzenie

Pokrywa śniegowa jest dynamicznym medium. Zarówno fizyczne, jak i chemiczne procesy mogą zmieniać jej skład chemiczny, dlatego powinny być prowadzone wszechstronne badania składu zanieczyszczeń zawartych w śniegu. Skład chemiczny warstw śniegowych jest odbiciem składu ich rodzimych aerozoli atmosferycznych, suchego opadu oraz powierzchni adsorbującej. Akumulacja atmosferycznych zasobów w pokrywie śniegowej zależy od warunków pogodowych oraz od właściwości powierzchni, na której ta pokrywa leży. Na podstawie składu chemicznego śniegu można uzyskać wiele przydatnych informacji na temat poziomu zanieczyszczeń atmosfery i ich zmian w czasie, a także na temat mechanizmu ich transportu i depozycji. Zmiany składu chemicznego atmosfery

¹ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 21 10, fax 58 347 26 94

* Corresponding author: zaneta@chem.pg.gda.pl

znajdują odbicie w zmianach składu chemicznego śniegu i należy powiązać je z różnymi źródłami i ścieżkami transportu.

W ostatnich latach bardzo często prowadzi się monitoring jakości powietrza na podstawie badań opadów atmosferycznych, w tym także śniegu. Literatura poświęcona temu zagadnieniu jest bardzo obszerna.

Powstawanie śniegu i formy jego występowania

Śnieg jest to opad atmosferyczny w postaci kryształków lodu. Może on przybierać różne formy. Różnorodność płatków śniegu jest bardzo duża i zależy przede wszystkim od dwóch czynników: temperatury i wilgotności. Podstawową postacią kryształków jest gwiazdka sześcioramienna. Średnice padających śnieżynek mają na ogół kilka milimetrów. Jeśli temperatura powietrza jest wyższa niż -5°C , pojedyncze śnieżynki często łączą się w duże płyty. Przy temperaturach zbliżonych do zera i wyższych od zera śnieg jest określany terminem „mokrego śniegu” lub stanowi mieszaninę śniegu z deszczem. Śnieg nie pada, jeśli temperatura jest wyższa niż $+3^{\circ}\text{C}$.

Śnieg ziarnisty ma postać małych białych, nieprzeświecających ziarenek lodu o średnicy mniejszej od 1 mm. Śnieg ziarnisty przypomina kaszę mannę. Jest to odpowiednik mżawki występującej w cieplej porze roku. Podczas bardzo silnych mrozów powstają słupki lodowe. Są to kryształki lodu w postaci sześciokątnych prostopadłościanów. Słupki lodowe są doskonale widoczne podczas słonecznej pogody, gdy ścianki ich lśnią, odbijając promienie słoneczne. Ze słupków lodowych zbudowane są chmury pierzaste (cirrus).

Krupa śnieżna ma wygląd kulistych ziarenek o średnicy powyżej 1 mm. Ziarenka krupy śnieżnej mają budowę podobną do cząstek śniegu ziarnistego (ziarenka krupy łatwo ulegają zgnieceniu). Jeżeli takie ziarenko jest otoczone warstwą lodu - mówimy o krupie lodowej. Skorupka lodu jest na tyle twarda, że nie ulega zniszczeniu przy zderzeniu z ziemią, ziarna krupy odbijają się. Dlatego czasami krupa lodowa jest mylona z gradem.

Deszcz lodowy ma postać przezroczystych ziaren lodu o średnicy od 1 do 3 mm. Interesujący jest sposób powstawania deszczu lodowego. Są to krople deszczu, które zamarły w powietrzu, zanim dotarły do powierzchni ziemi. Dzieje się to wtedy, gdy przy powierzchni ziemi mamy ujemne temperatury, a na pewnej wysokości występuje ciepła warstwa powietrza o temperaturze dodatniej.

Badania śnieżynek dowiodły, że są one dużymi kryształkami lodu lub zrostami kryształków. Proces ich powstawania nazywany jest również procesem zlodzenia chmur. Ponieważ jest on spowodowany współistnieniem kryształków lodu i kropelek przechłodzonej wody, przy temperaturze ujemnej kryształki rosną, kropelki zaś parują. Prężność pary nasyconej nad wodą jest większa niż nad lodem przy tej samej temperaturze ujemnej. Wskutek tego występuje siła ciśnienia przenosząca molekuly pary wodnej z kropelek na kryształki. W atmosferze chmury przechłodzone występują dość często. Pojawienie się w takiej chmurze kryształków lodu gwałtownie narusza stabilność chmury. Kryształki lodu szybko rosną, a kropelki parują. Duże kryształki po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów zaczynają wypadać z chmur, zderzając się z przechłodzonymi kropelkami i innymi kryształkami. Przez zetknięcie się z lodem kropelki mogą zamarać, a kryształki zlepić się. W ten sposób tworzą się płatki śniegu.

Przy dostatecznie niskiej temperaturze powietrza śnieżynki mogą osiągać grunt. Często jednak powietrze po drodze jest na tyle ciepłe, że śnieżynki topnieją, w rezultacie dając opad deszczu. Dlatego w górach nieraz obserwujemy śnieg w ich wyższych partiach, a deszcz w niższych. Tworzące się płatki mogą mieć, w zależności od temperatury i wilgotności powietrza, różne kształty. Powietrze stanowi na ogół 90% ich masy, dzięki czemu są one doskonałymi izolatorami i świetnie tłumią dźwięk.

Źródła zanieczyszczeń występujących w śniegu

Obserwowany poziom zanieczyszczenia środowiska jest poważnym problemem w wielu państwach. Rozwój przemysłu, komunikacji i rolnictwa przyczynia się do zwiększania zanieczyszczenia wszystkich składowych środowiska, w tym także atmosfery. Ponieważ najważniejszą drogą usuwania zanieczyszczeń z atmosfery są opady atmosferyczne, ich skład jest odbiciem składu atmosfery. Zanieczyszczenia zawarte w śniegu mogą pochodzić zarówno ze źródeł antropogennych, jak i naturalnych.

Podstawowym zagrożeniem dla środowiska jest emisja substancji szkodliwych zawartych w spalinach. Wzrost ruchu drogowego wymaga rozwoju i modernizacji sieci drogowej, głównie ze względu na konieczność oszczędności paliw i pozostałych kosztów eksploatacji pojazdów, wzrost płynności ruchu i skracanie czasu jazdy, zwiększanie się bezpieczeństwa ruchu drogowego. Te korzyści osiąga się jednak z reguły kosztem zajmowania terenu.

Całkowity poziom poszczególnych rodzajów zagrożeń jest uzależniony od wielu parametrów, takich jak wielkość i struktura parku pojazdów (w Polsce duża jednorodność, duży udział samochodów małolitrażowych), struktura wiekowo-jakościowa parku pojazdów (stosunkowo długi okres użytkowania, dłuższy niż w Europie Zachodniej), średnie przebiegi poszczególnych kategorii pojazdów. Niestety nie wszystkie z tych danych są objęte statystyką, dlatego występują duże trudności w określeniu poziomu emisji. Również oszacowanie strat ekologicznych i ekonomicznych, spowodowanych niszczeniem środowiska przez transport, jest zagadnieniem złożonym [1].

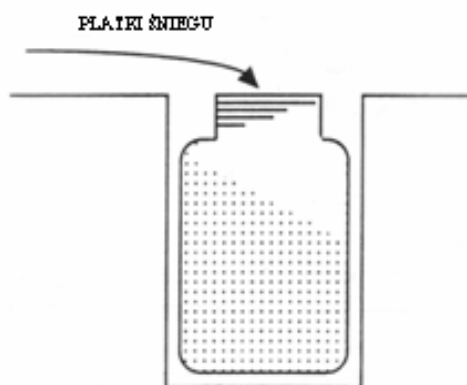
Techniki pobierania próbek śniegu

Pobieranie próbek warstw śniegu pozwala zarówno na uzupełnienie danych uzyskanych z pobierania próbek mokrych opadów, jak i na uzyskanie danych na temat miejsc, gdzie zebranie tych drugich jest utrudnione. Studium literaturowe wskazuje na różnorodne techniki pobierania próbek śniegu.

Aby otrzymać wiarygodne dane, muszą być zachowane specjalne środki ostrożności podczas całej procedury analitycznej oraz jest konieczne stosowanie czułych metodyk analitycznych.

Próbniki służące do pobierania próbek śniegu opisane w literaturze

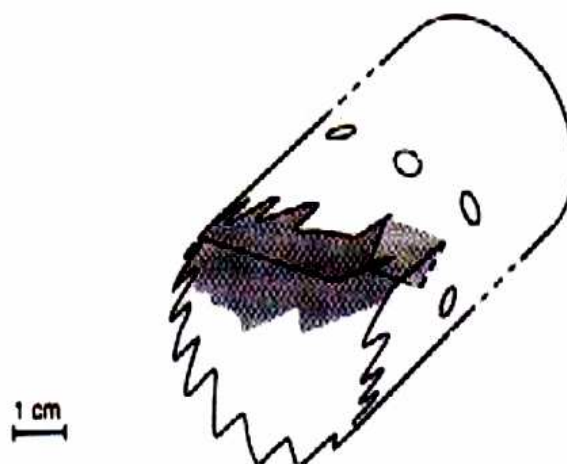
W celu uzyskania reprezentatywnej próbki śniegu najczęściej stosuje się butelki z szeroką szyjką (rys. 1) wykonane z polietylenu oraz plastikową łopatkę względnie linijkę. Przyrządy te przed pobieraniem próbek są w odpowiedni sposób przygotowywane - myte (najczęściej za pomocą kwasu i wody dejonizowanej) i przechowywane w zaplombowanych torbach z tworzywa sztucznego [2-12].



Rys. 1. Polietylenowa butelka służąca do pobierania próbek śniegu [7]

Fig. 1. Polypropylene bottle for snow sample collection [7]

Próbki śniegu również można pobierać za pomocą polipropylenowej rury (rys. 2). Zawartość rury przenosi się następnie do polietylenowego pojemnika, w którym śnieg się topi. Wszystkie materiały myje się dokładnie kwasem azotowym i wodą dejonizowaną [13, 14].



Rys. 2. Polipropylenowa rura służąca do pobierania próbek śniegu [14]

Fig. 2. Polypropylene tube for snow sample collection [14]

Kolejna technika pobierania próbek śniegu korzysta ze stożkowego próbnika wykonanego z chemicznie obojętnego materiału. Przyrząd ten wyposażony jest w podziałkę i otwór o średnicy 1,7 cm, umieszczony na wysokości około 0,65 m nad podłożem [15].

Innym próbnikiem opisanym w literaturze jest cylindryczny kolektor o średnicy 40 cm wykonany z polichlorku winylu, wyposażony w zbiorniczek na śnieg [16].



Próbki śniegu pobiera się również za pomocą próbnika Aerochem Metrics, a następnie przenosi się je przy użyciu plastikowej łopatką do butelek z polietylenu [17].

W literaturze opisano także pasywny próbnik z polietylenu (LDPE) wyposażony w sito, które ma otwory o średnicy wewnętrznej 12 mm, a zewnętrznej 14 mm, a jego całkowite rozmiary wynoszą 60×60 cm [18].

Innym sposobem pobierania próbek śniegu jest zastosowanie pojemnika ze stali nierdzewnej o odpowiednich wymiarach, wyposażonego czasem w ręcznie zamykaną pokrywę, aby uniknąć suchej depozycji. Przed użyciem myje się go wodą dejonizowaną i acetonem. Próbkę umieszcza się w czystych szklanych butelkach, transportuje do laboratorium i przechowuje w temperaturze 4°C aż do czasu wykonania analizy [19-21].

Kolejne próbki opisane w literaturze wykonane są z teflonu ($d_z = 5$ cm, $d_w = 4$ cm, długość 35 cm, przykręcana pokrywa), przed pobieraniem próbki próbki myje się za pomocą kwasu. Umieszcza się je poziomo w ścianie zasy na wymaganej głębokości. Przed przystąpieniem do pobierania próbki usuwa się warstwę powierzchniową za pomocą szufli.

Próbki śniegu jako źródło informacji o stanie środowiska

Literatura poświęcona zagadnieniu pokrywy śnieżnej jest bardzo obszerna. Wyniki badań wybranych parametrów związków występujących w próbkach śniegu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki badań wybranych parametrów w próbkach śniegu na terenach wiejskich, miejskich i przemysłowych

Table 1

Concentration levels of selected parameters determined in snow samples collected from rural, urban and industrial areas

Rok	Opis terenu wokół punktów pobierania próbek	Oznaczony parametr/analit	Stężenie bądź przedział stężeń	Literatura
Tereny wiejskie, miejskie i przemysłowe				
Estonia				
1996	Północno-wschodnia część Estonii (nieдалеко terenu wysoko uprzemysłowionego)	Ca ²⁺ [mg/dm ³]	0,5÷22,5	[22]
		SO ₄ ²⁻	2,2÷30,7	
		NO ₃ ⁻	1,4÷4,3	
Japonia				
1981	Sapporo - teren wysoko uprzemysłowiony i zurbanizowany	Na [mg/dm ³]	4,44÷6,09	[23]
		K	1,35÷5,92	
		Mg	0,09÷0,31	
		Ca	0,21÷0,80	
		Cl	0,25÷1,26	
		SO ₄ ²⁻	2,24÷11,0	
		pH	3,37÷4,74	
1992	Mitoi - podmiejski teren w północnej Japonii	nss - SO ₄ ²⁻ [μeq/dm ³]	n.w. - 100	[24]
		NO ₃ ⁻	6,67÷134	
		nss - Cl ⁻	32÷109,33	
		H ⁺	n.w. - 97,33	
		NH ₄ ⁺	30,67÷120	
		nss - Ca ²⁺	38,67÷140	

Rok	Opis terenu wokół punktów pobierania próbek	Oznaczany parametr/analit	Stężenie bądź przedział stężeń	Literatura
1992	Tokio - Teren miejski, dach uniwersytetu	TOC [mg C/dm ³]	23,1÷26,7	[21]
1993	Centrum Hokkaido	nss - SO ₄ ²⁻ [µeq/dm ³] NO ₃ ⁻ nss - Cl ⁻ NH ₄ ⁺ nss - Ca ²⁺	n.w. - 278 8÷294 33,3÷84 n.w. - 160 17,3÷388	[25]
1995	Yuzawa Heights, Niigata Prefektura	SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³] NO ₃ ⁻ Cl ⁻	2,04 0,97 9,02	[25]
Półwysep Kola				
1986-1989	Miasto Monchegorsk. Teren leśny, niedaleko otwartego morza, w pobliżu zakładu metalurgicznego	SO ₄ ²⁻ [µg/dm ³]	1000÷8200	[26]
Rosja				
1992-1994	Okolice Chernogolovki, Moskwa Tereny przemysłowe	Na [ng/cm ³] Mg	214±70 510±5	[27]
1996	Północna Rosja, Półwysep Kola Tereny wysoko uprzemysłowiony	K [µg/dm ³] Mg Na	149÷226 371÷3745 922÷2466	[28]
USA				
Od 1983	Colorado, okolice Leadville, rzeka Halfmoon, jezioro Ned Wilson Tereny miejskie	Ca ²⁺ [meq/dm ³] Mg ²⁺ Na ⁺ K ⁺ NH ₄ ⁺ Cl ⁻ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻	10,2÷20,0 2,4÷3,9 2,6÷3,5 1,3÷1,8 n.w. - 7,0 3,0÷3,1 11,4÷14,4 11,8÷14,1	[12]

Metodyki oznaczania wybranych analitów i ich parametrów w próbkach śniegu

W tabeli 2 zestawiono aparaturę stosowaną podczas badań.

Tabela 2

Aparatura stosowana podczas badań

Table 2

Measurement apparatus used during the research study

Analit lub parametr	Aparatura
pH	pH / tlenomierz mikrokomputerowy CX - 315 firmy Elmetron
Przewodność elektryczna	Konduktometr mikrokomputerowy CC - 317 firmy Elmetron
Kationy	Chromatograf jonowy Dionex 500 firmy Dionex
Aniony	Chromatograf jonowy Dionex 500 firmy Dionex

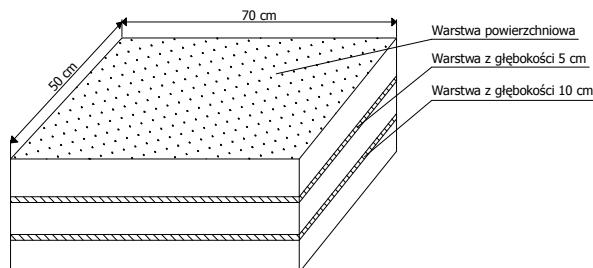


Pobieranie próbek śniegu

Próbki śniegu były pobierane za pomocą łopaty wykonanej z polipropylenu i umieszczane w szklanej butelce o pojemności 250 cm³. Próbki przewożono do laboratorium i przechowywano w temperaturze 4°C do czasu analizy. Próbki śniegu pobierano z trzech warstw (rys. 3):

- powierzchniowej
- z głębokości około 5 cm
- z głębokości około 10 cm

Próbki pobierano z obszaru prostokąta o wymiarach 50×70 cm.



Rys. 3. Schemat pobierania próbek śniegu

Fig. 3. Schematic presentation of the snow sample collection

Punkty pobierania próbek śniegu

Próbki śniegu pobierano z 12 miejsc zlokalizowanych na terenie Trójmiasta. Sześć punktów pobierania próbek było w pobliżu dróg komunikacyjnych. Każde z nich miało swój odnośnik położony z dala od szlaków komunikacyjnych. Taka lokalizacja punktów pobierania próbek miała ułatwić ocenę wpływu transportu ulicznego na skład i ilość zanieczyszczeń obecnych w śniegu.



Rys. 4. Mapa Gdańska-Moreny z zaznaczonymi punktami pobierania próbek, * - miejsca pobierania próbek

Fig. 4. Map of the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena, * - sampling sites



Rys. 5. Mapa Sopotu z zaznaczonymi punktami pobierania próbek, * - miejsca pobierania próbek
 Fig. 5. Map of the sampling sites located in the area of Sopot, * - sampling sites

Opis otoczenia punktów pobierania próbek śniegu

Tabela 3

Description of the surroundings of the sampling sites

Table 3

Punkty pobierania próbek śniegu	Opis miejsca
1	Gdańsk-Morena - skrzyżowanie ul. Bulońskiej i Myśliwskiej, przy przystanku autobusowym
2	Gdańsk-Morena - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 1, znajdujący się za czteropiętrowym budynkiem
3	Gdańsk-Morena - ul. Bulońska, przy przystanku autobusowym, niedaleko postoju taksówek
4	Gdańsk-Morena - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 3, znajdujący się za czteropiętrowym budynkiem
5	Gdańsk-Morena - ul. Rakoczego, pas zieleni pomiędzy dwiema dwupasmowymi jezdniami, po obydwu stronach znajdują się przystanki autobusowe
6	Gdańsk-Morena - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 5, znajdujący się za dziesięciopiętrowym budynkiem
7	Sopot - ul. Moniuszki, przy ulicy naprzeciwko pomnika
8	Sopot - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 7, korty tenisowe
9	Sopot - ul. Armii Krajowej, przy ulicy naprzeciwko Uniwersytetu Gdańskiego
10	Sopot - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 9, zaplecze supermarketu Elea
11	Sopot - al. Niepodległości, pas zieleni między dwiema jezdniami
12	Sopot - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 11, naprzeciwko hurtowni

Próbki śniegu pobierano w grudniu 2003 r. i styczniu 2004 r. Sześć punktów było umiejscowionych na osiedlu Morena w Gdańsku, a sześć pozostałych w centrum Sopotu. Lokalizację poszczególnych punktów pobierania próbek śniegu przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

Opis otoczenia punktów pobierania próbek śniegu przedstawiono w tabeli 3.

Lokalizacja punktów pobierania próbek nie była przypadkowa. Próbki były pobierane z miejsc, które umożliwiły wyznaczenie zależności pomiędzy zawartością zanieczyszczeń w śniegu a głównym źródłem tych zanieczyszczeń, to jest ruchem komunikacyjnym.

Wyniki oznaczeń

Przeprowadzone prace obejmowały oznaczenie przewodności elektrycznej (konduktancji), pH, zawartości wybranych kationów i anionów. W tabeli 4 przedstawiono zakresy stężeń i liczbę próbek, w których wykryto dany analit we wszystkich warstwach, w których pobierane były próbki na wszystkich poziomach stężeń.

Tabela 4

Zestawienie zakresów stężeń i liczby próbek, w których wykryto dany analit

Table 4

The concentration ranges of selected parameters and the number of snow samples, in which a given analyte was detected and determined

Analit lub oznaczany parametr [mg/dm ³]	Gdańsk-Morena					
	punkty pobierania próbek Nr 1-6					
	Warstwa					
	powierzchniowa	n	5 cm	n	10 cm	n
pH	3,70÷7,53 (5,67)	120	4,38÷7,51 (5,70)	60	4,22÷6,67 (5,59)	24
Przewodność [S/cm*10 ⁻⁶]	9÷5000 (167)	119	15÷850 (107)	60	31,0÷900 (173)	24
Na ⁺	0,45÷638 (20,0)	113	0,61÷150 (9,84)	59	0,45÷101 (15,4)	23
NH ₄ ⁺	0,38÷4,60 (1,21)	61	0,59÷5,19 (1,45)	28	0,72÷78,7 (7,00)	17
K ⁺	0,15÷9,09 (1,02)	112	0,12÷9,84 (1,25)	52	0,27÷3,67 (0,82)	20
Mg ²⁺	0,13÷3,27 (0,56)	68	0,11÷1,09 (0,39)	24	0,24÷0,27 (0,26)	2
Ca ²⁺	0,84÷25,7 (4,14)	73	0,98÷24,5 (4,61)	25	2,30÷2,44 (2,37)	2
NO ₃ ⁻	0,22÷6,51 (1,16)	112	0,16÷4,41 (1,20)	59	0,43÷2,52 (1,74)	24
SO ₄ ²⁻	0,12÷51,5 (3,63)	116	0,53÷9,29 (3,18)	60	1,22÷21,7 (3,75)	24
F ⁻	0,01÷0,29 (0,04)	35	0,01÷0,71 (0,08)	13	0,01÷0,13 (0,05)	6
Cl ⁻	0,08÷1598 (40,8)	116	0,98÷309 (21,0)	60	0,88÷207 (27,9)	24
Analit lub oznaczany parametr	Sopot					
	punkty pobierania próbek Nr 7-8					
	Warstwa					
	powierzchniowa	n	5 cm	n	n	
pH	3,82÷7,33 (6,22)	24	4,00÷6,95 (6,01)	6	6	
Przewodność [S/cm*10 ⁻⁶]	13÷2780 (479)	24	19÷1270 (281)	6	6	
Na ⁺	0,96÷251 (45,7)	22	0,77÷410 (82,8)	6	6	
NH ₄ ⁺	0,73÷964 (234)	8	0,73÷0,94 (0,85)	2	2	
K ⁺	0,20÷9,7 (2,40)	24	0,77÷5,18 (2,01)	6	6	
Mg ²⁺	0,18÷0,79 (0,37)	10	0,19÷0,49 (0,37)	3	3	
Ca ²⁺	0,78÷15,6 (4,42)	10	0,95÷5,01 (2,75)	3	3	
NO ₃ ⁻	0,37÷4,43 (1,23)	24	0,47÷2,89 (1,81)	6	6	

Analit lub oznaczany parametr	Sopot			
	punkty pobierania próbek Nr 7-8			
	Warstwa			
	powierzchniowa	n	5 cm	n
SO ₄ ²⁻	1,08÷52,8 (11,5)	24	2,01÷30,2 (8,77)	6
F ⁻	0,01÷1,02 (0,14)	8	0,01÷0,03 (0,02)	2
Cl ⁻	1,76÷2250 (268)	24	2,74÷902 (177)	6
Analit lub oznaczany parametr	Sopot			
	punkty pobierania próbek Nr 9-10			
	Warstwa			
	powierzchniowa	n	5 cm	n
pH	5,47÷7,21 (6,41)	24	3,99÷6,75 (5,83)	4
Przewodność [S/cm*10 ⁻⁶]	13,5÷1420 (199)	24	17÷800 (251)	4
Na ⁺	1,52÷485 (39,9)	24	1,96÷216 (67,0)	4
NH ₄ ⁺	0,88÷1,70 (1,28)	9	0,95÷1,38 (1,16)	2
K ⁺	0,37÷7,74 (2,02)	24	1,39÷3,91 (2,16)	4
Mg ²⁺	0,20÷1,00 (0,52)	13	0,22÷0,46 (0,38)	3
Ca ²⁺	1,78÷30,3 (6,70)	13	1,03÷13,5 (6,13)	3
NO ₃ ⁻	0,32÷4,86 (1,53)	24	2,18÷2,97 (2,56)	4
SO ₄ ²⁻	1,48÷54,1 (9,64)	24	3,00÷31,9 (11,4)	4
F ⁻	0,01	5	0,46	1
Cl ⁻	3,91÷1152 (117)	24	3,30÷506 (150)	4
Analit lub oznaczany parametr	Sopot			
	punkty pobierania próbek Nr 11-12			
	Warstwa			
	powierzchniowa	n	5 cm	n
pH	3,12÷8,02 (6,03)	24	4,61÷7,93 (6,18)	6
Przewodność [S/cm*10 ⁻⁶]	0,20÷480 (141)	24	22,5÷600 (170)	6
Na ⁺	1,87÷67,2 (18,8)	24	2,29÷16,1 (10,0)	6
NH ₄ ⁺	0,85÷3,13 (1,35)	10	0,61÷0,98 (0,79)	2
K ⁺	0,15÷3,12 (1,24)	24	0,48÷2,44 (1,13)	6
Mg ²⁺	0,21÷0,78 (0,42)	11	0,70	1
Ca ²⁺	1,70÷7,06 (4,09)	11	7,51	1
NO ₃ ⁻	0,37÷14,4 (1,74)	23	0,50÷2,72 (1,62)	6
SO ₄ ²⁻	1,10÷43,3 (9,29)	24	2,78÷7,40 (5,07)	6
F ⁻	0,01	4		
Cl ⁻	2,73÷1036 (70,2)	24	4,34÷32,2 (17,9)	6

Wyniki pomiarów przewodności

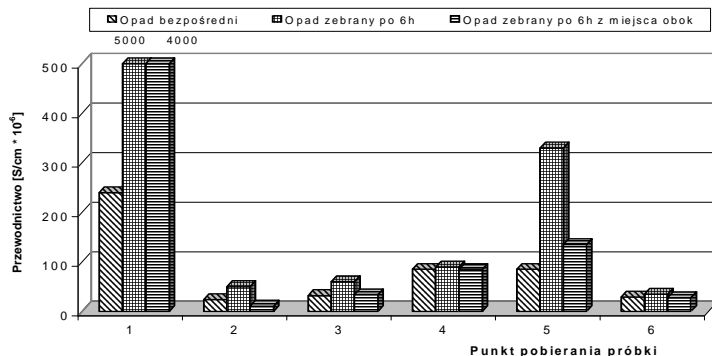
Przykładowe wyniki pomiarów przewodności dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny zamieszczono na rysunku 6.

Gdańsk-Morena

W dniu 19.01.2004 największe wartości przewodności miały próbki śniegu zebrane w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one odpowiednio 4000 i 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h z miejsca obok i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h. Wartości przewodności dla próbek śniegu zebranych z pozostałych



punktów pobierania próbek wykazywały zbliżone wartości i były dużo mniejsze od tych dwóch wymienionych powyżej. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe wartości przewodności odnotowano dla próbek śniegu zebranych z punktu pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one odpowiednio 345, 450, 650 i 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla warstwy powierzchniowej śniegu (opad bezpośredni), dla warstwy powierzchniowej śniegu zebranej po 4 h z miejsca obok, dla warstwy z głębokości 5 cm (opad bezpośredni) i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok. W próbkach śniegu zebranych z pozostałych punktów pobierania próbek wartości przewodności były porównywalne i wahały się w zakresie od 17 do 135 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Rys. 6. Przewodność próbek śniegu zebranych w dniu 19.01.2004 w punktach pobierania próbek Nr 1-6 zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny

Fig. 6. The conductivity values of snow samples collected on 19th January 2004 from the sampling sites numbered 1-6 located in the area of Gdańsk-Morena

Wartości przewodności zarówno dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu, jak i tych z głębokości 5 i 10 cm wahały się w zakresach odpowiednio 9÷5000, 15÷850, 31÷900 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Spowodowane było to zawartością poszczególnych jonów w śniegu.

Sopot

Największą wartość przewodności odnotowano dnia 08.01.2004 dla próbki śniegu zebranej z warstwy powierzchniowej z punktu pobierania próbek śniegu 7 i wynosiła ona 2850 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Największe wartości przewodności dla punktu pobierania próbek najbardziej oddalonego od działalności ludzkiej odnotowano dla próbki śniegu zebranej z warstwy powierzchniowej śniegu 08.01.2004 i wynosiły one 130 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a dla próbki śniegu zebranej z warstwy z głębokości 5 cm 20.01.2004 i wynosiły one odpowiednio 54 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Największe wartości przewodności dla punktu pobierania próbek położonego na terenie najbardziej narażonym na antropopresję odnotowano 09.01.2004 dla próbki śniegu zebranej z warstwy powierzchniowej śniegu i z warstwy z głębokości 5 cm i wynosiły one odpowiednio 480 i 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

W większości przypadków przewodność była większa w próbkach śniegu zebranych z punktów pobierania próbek śniegu zlokalizowanych na terenie miasta Sopot i zawierała się w przedziale od 0,20 do 2780 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

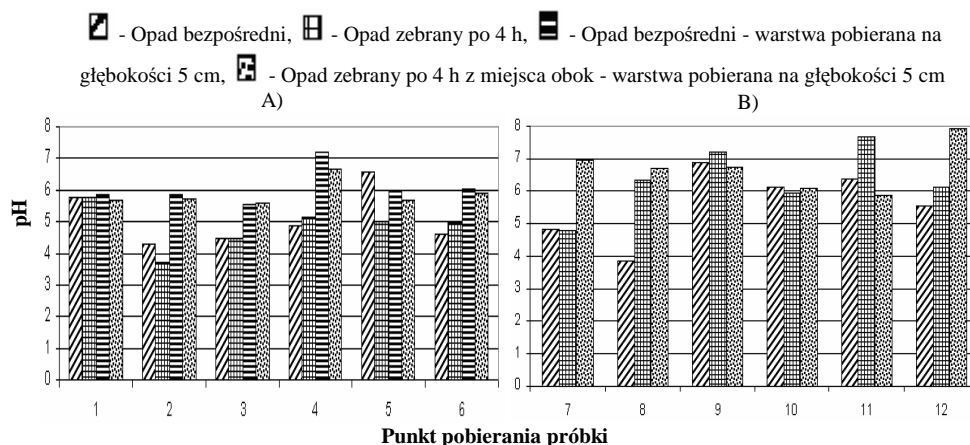
Wyniki pomiarów pH

Wartości pH dla próbek śniegu zebranych z punktów pobierania próbek Nr 1-12 z dnia 20.01.2004 dla Gdańska-Moreny i Sopotu przedstawiono w formie graficznej na rysunku 7.

Gdańsk-Morena

Wartość pH próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej z punktów pobierania próbek Nr 1-6 wykazywała tendencję malejącą (wzrastała kwasowość śniegu).

W dniu 19.01.2004 największe pH odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 4 z warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i wynosiło ono 6,87. Tego dnia pH próbek zebranych ze wszystkich warstw dla punktów pobierania próbek Nr 1-6 zlokalizowanych na osiedlu Morena w Gdańsku miało wartość większą niż 5,00. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe pH odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 4 z warstwy powierzchniowej (opad bezpośredni) i wynosiło ono 7,15. Tego dnia pH próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu było zazwyczaj niższe niż próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 5 cm zarówno dla opadu bezpośredniego, jak i opadu zebranego po 4 h.



Rys. 7. Wartości pH próbek śniegu zebranych dnia 20.01.2004 w punktach pobierania próbek 1-12 zlokalizowanych: A) na osiedlu Morena w Gdańsku B) na terenie miasta Sopot

Fig. 7. The pH values of snow samples collected on 20th January 2004 from the sampling sites numbered 1-12 located in the area of: A) Gdańsk-Morena, B) Sopot

Sopot

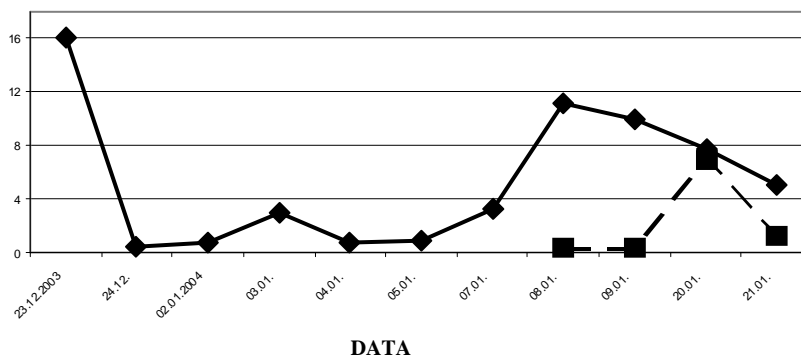
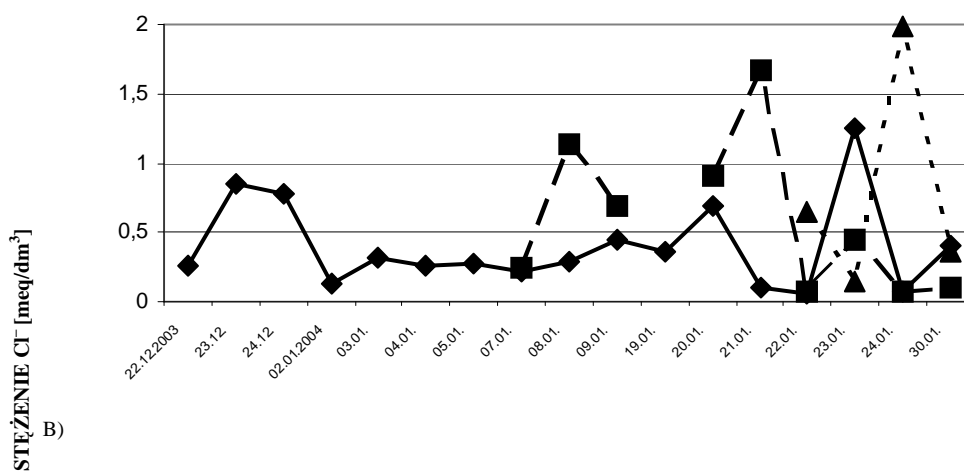
Wartość pH próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej z punktów pobierania próbek śniegu zlokalizowanych na terenach bardziej narażonych na antropopresję miała wartości bardziej zasadowe, a dla próbek pobieranych z punktów położonych na terenie oddalonym od działalności ludzkiej miała wartości bardziej kwasowe. Na terenie oddalonym od działalności ludzkiej pH próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu było bardziej zasadowe, a z warstwy z głębokości 5 cm - bardziej kwasowe. Dla terenu najbardziej narażonego na antropopresję pH próbek śniegu

zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu i warstwy z głębokości 5 cm było bardziej zasadowe, jednak dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej tendencja ta była bardziej wyraźna.

Wyniki pomiarów zawartości wybranych anionów i kationów

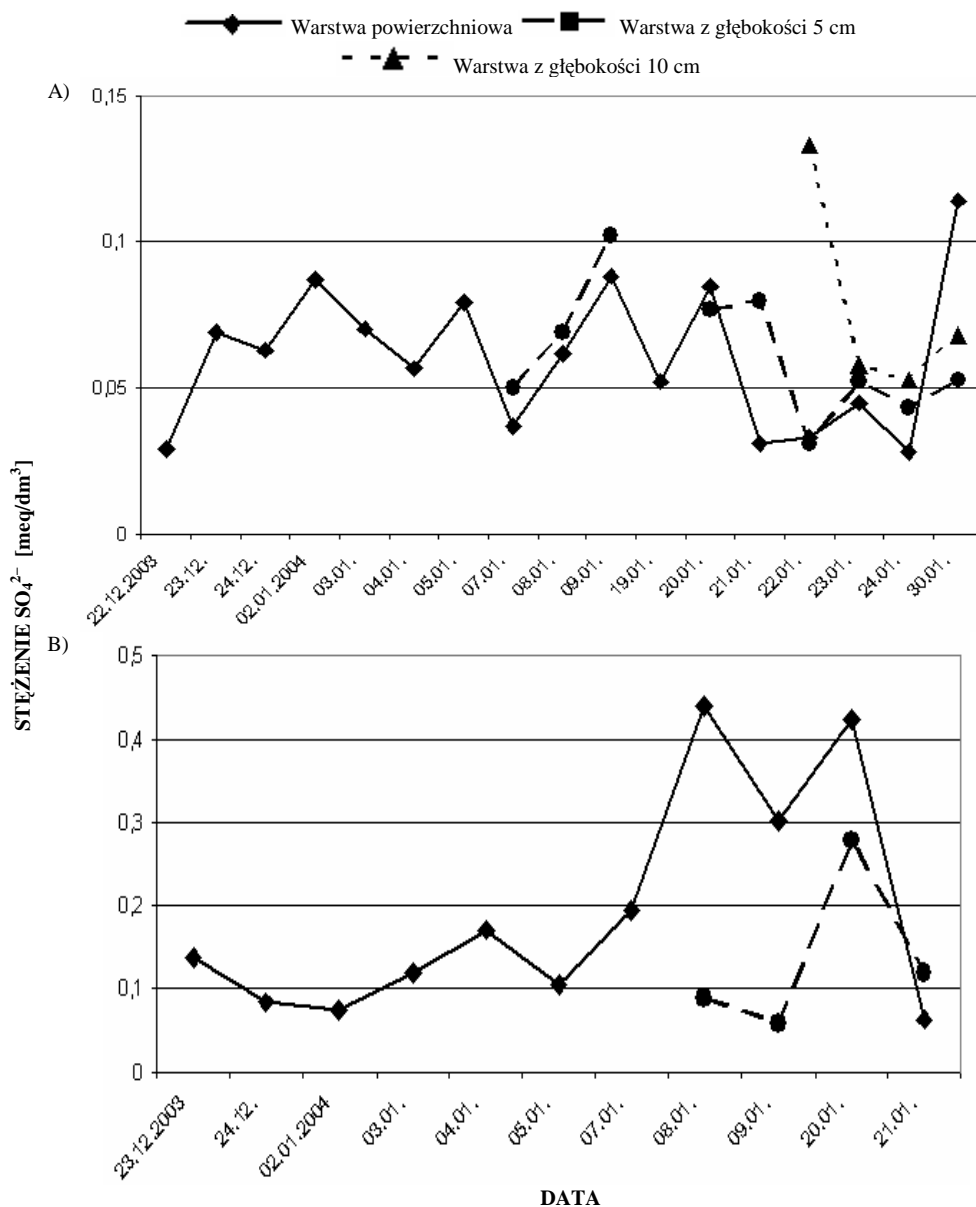
Zmiany średniego stężenia jonów Cl^- i SO_4^{2-} dla całego okresu pobierania próbek śniegu dla próbek śniegu zebranych na terenie Gdańska-Moreny i na terenie miasta Sopot przedstawiono w formie graficznej odpowiednio na rysunkach 8 i 9.

—◆— - Warstwa powierzchniowa, —■— - Warstwa z głębokości 5 cm,
- -▲- - Warstwa z głębokości 10 cm
A)



Rys. 8. Zmiany średniego stężenia jonu chlorkowego w próbkach śniegu pobieranych w całym okresie badawczym w punktach zlokalizowanych na terenie: A) Gdańska-Moreny; B) Sopot

Fig. 8. Average chloride concentration determined in snow samples collected during the whole sampling period from the sampling sites located in the area of: A) Gdańsk-Morena; B) Sopot

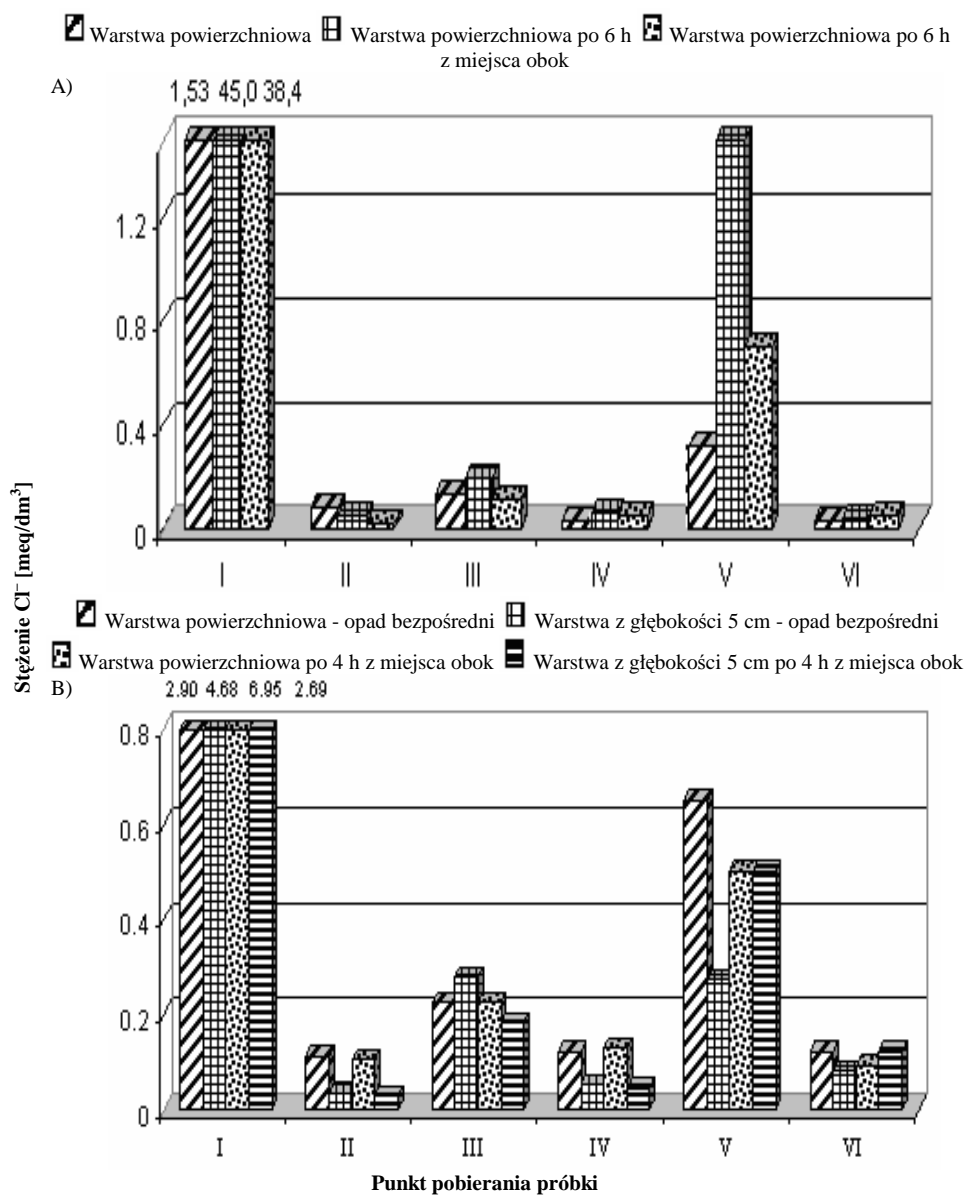


Rys. 9. Zmiany średniego stężenia jonu siarczanowego w próbkach śniegu pobieranych w całym okresie badawczym w punktach zlokalizowanych na terenie: A) Gdańska-Moreny; B) Sopotu

Fig. 9. Average sulphate concentration determined in snow samples collected during the whole sampling period from the sampling sites located in the area of: A) Gdańsk-Morena; B) Sopot

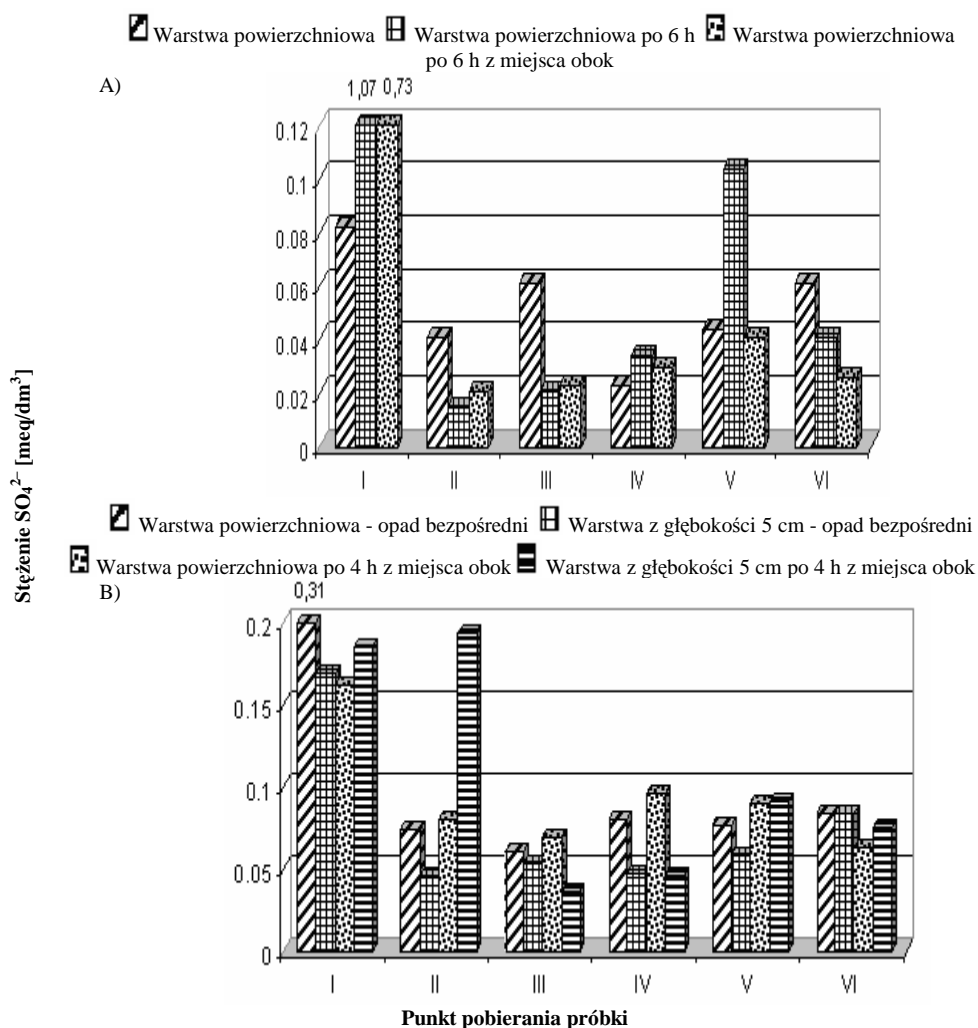
Stężenia jonów NO_3^- , SO_4^{2-} i Cl^- dla próbek śniegu zebranych z punktów pobierania próbek Nr 1-6 z dnia 19.01.2004 na terenie Gdańsk-Moreny i dla próbek śniegu zebranych

z punktów pobierania próbek 1-12 z dnia 20.01.2004 na terenie Gdańska-Moreny i Sopotu przedstawiono odpowiednio na rysunkach 10 i 11.



Rys. 10. Stężenie jonu chlorkowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 i B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena

Fig. 10. Chloride concentration determined in snow samples collected on: A) 19th January 2004 and B) 20th January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena



Rys. 11. Stężenie jonu siarczanowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 i B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena

Fig. 11. Sulphate concentration determined in snow samples collected on: A) 19th January 2004 and B) 20th January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena

Gdańsk-Morena

Największe średnie stężenie jonów chlorkowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło $1,99 \text{ meq/dm}^3$ (24.01.2004), a dla tych z warstwy z głębokości 5 cm - $1,67 \text{ meq/dm}^3$ (22.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm - $1,24 \text{ meq/dm}^3$ (23.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów chlorkowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one $45,0$ i $38,4 \text{ meq/dm}^3$ odpowiednio dla

warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h z miejsca obok. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenia jonów chlorkowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one 6,95; 4,69; 2,90 i 2,69 meq/dm³ odpowiednio dla warstwy powierzchniowej śniegu zebranej po 4 h z miejsca obok, dla warstwy z głębokości 5 cm (opad bezpośredni), dla warstwy powierzchniowej (opad bezpośredni) oraz dla warstwy z głębokości 5 cm zebranej po 4 h z miejsca obok.

Największe średnie stężenie jonów siarczanowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło 0,11 meq/dm³ (30.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - 0,10 meq/dm³ (19.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm - 0,13 meq/dm³ (24.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów siarczanowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one 1,07 i 0,73 meq/dm³ odpowiednio dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h z miejsca obok. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów siarczanowych odnotowano dla próbki zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiło ono 0,31 meq/dm³, a w pozostałych punktach stężenie jonów siarczanowych było w zakresie 0,04÷0,19 meq/dm³.

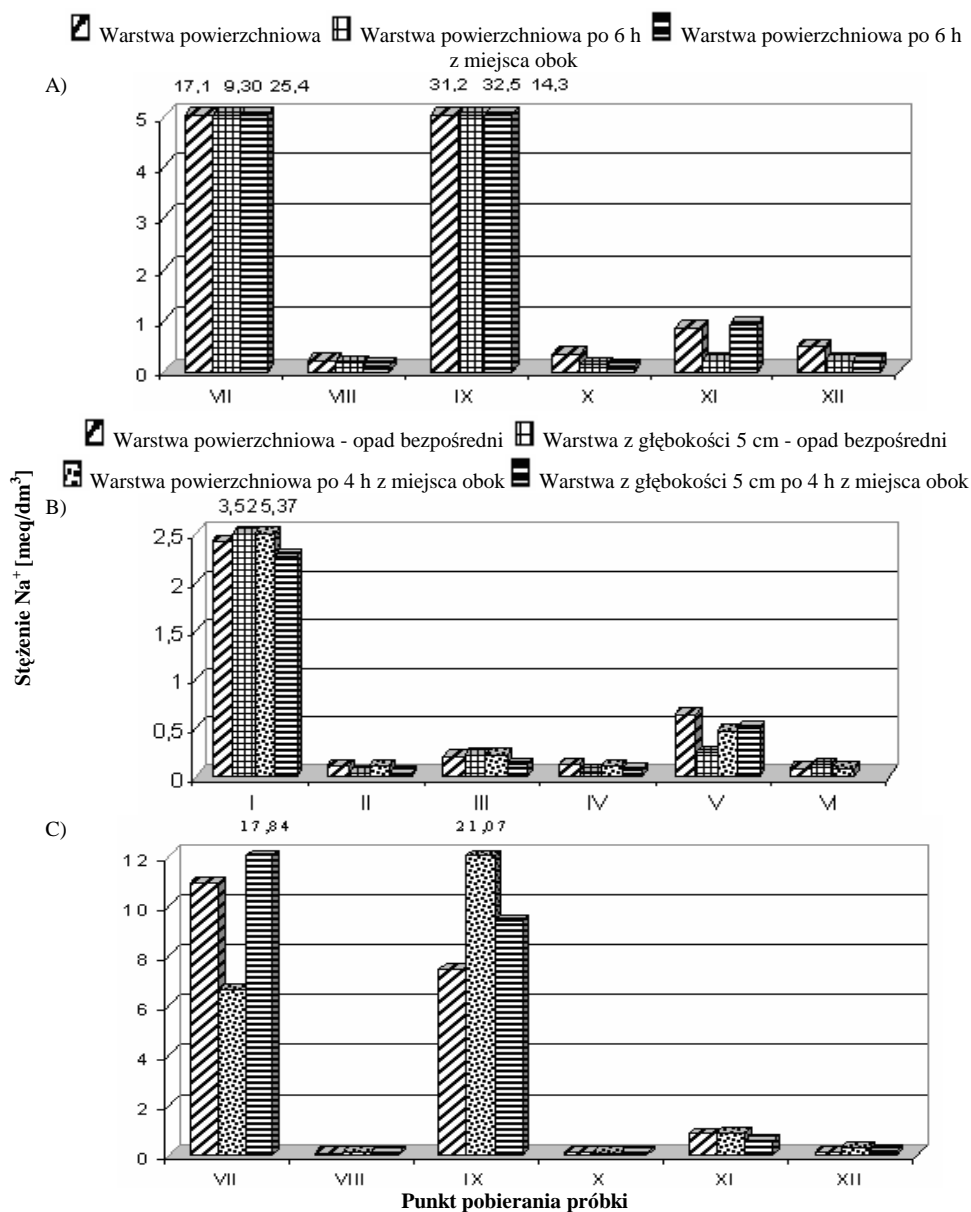
Największe średnie stężenie jonów azotanowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło 0,13 meq/dm³ (08.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - 0,08 meq/dm³ (22.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm - 0,03 meq/dm³ (30.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów azotanowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek Nr 1 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h oraz w punkcie pobierania próbek Nr 5 dla warstwy z głębokości 5 cm i wynosiły one odpowiednio 0,27 i 0,13 meq/dm³. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów azotanowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 4 dla warstwy powierzchniowej (opad bezpośredni) i miało ono wartość 0,07 meq/dm³.

Sopot

Największe średnie stężenie jonów chlorkowych dla próbek zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło 16,1 meq/dm³ (23.12.2003), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - 0,84 meq/dm³ (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów chlorkowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 9 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i miało ono wartość 32,5 meq/dm³. W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek Nr 7 i 9 stężenie jonów chlorkowych było dużo większe niż w pozostałych zebranych tego dnia próbkach.

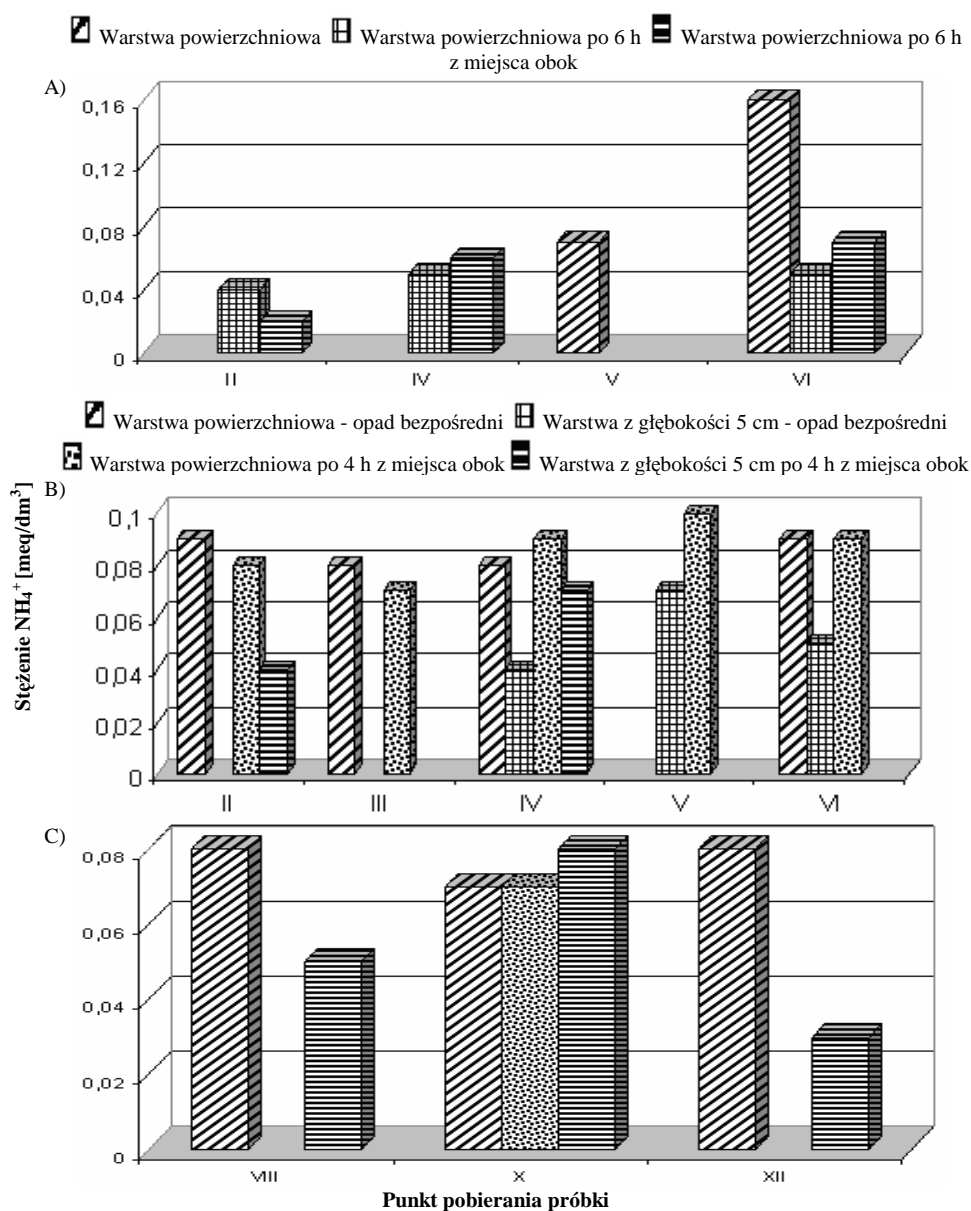
Największe średnie stężenie jonów siarczanowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło 0,44 meq/dm³ (08.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - 0,28 meq/dm³ (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów siarczanowych odnotowano dla próbki zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 9 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i miało ono wartość 1,13 meq/dm³. W próbkach zebranych w punktach pobierania próbek Nr 7, 9 i 11 we wszystkich warstwach śniegu stężenie jonów siarczanowych było dużo większe niż w pozostałych zebranych tego dnia próbkach.





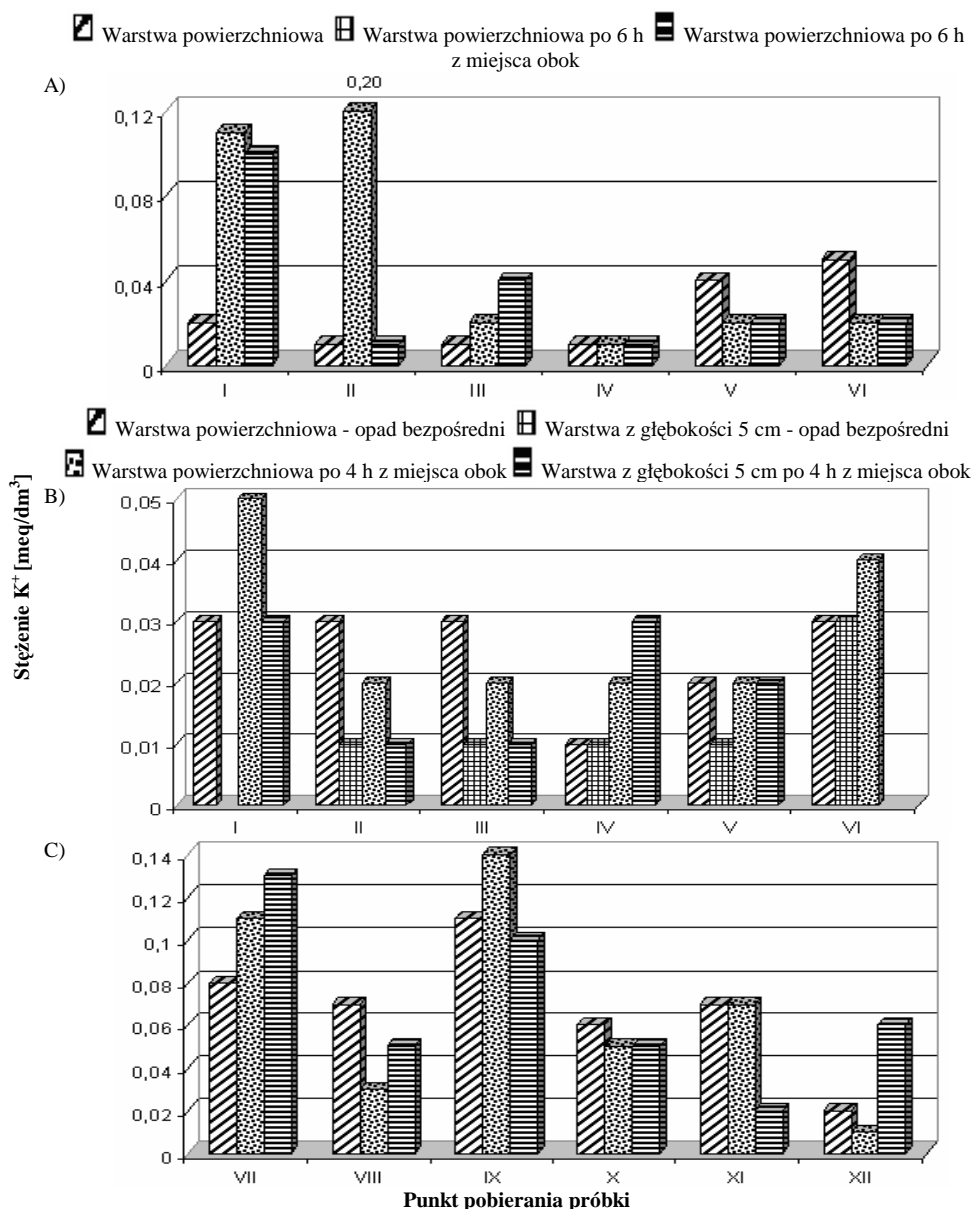
Rys. 12. Średnie stężenie jonu sodowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; C) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie miasta Sopot

Fig. 12. Average sodium concentration determined in snow samples collected on: A) 19th January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; B) 20th January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; C) 20th January 2004 from the sampling sites located in the area of Sopot



Rys. 13. Średnie stężenie jonu amonowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; C) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie miasta Sopot

Fig. 13. Average ammonium concentration determined in snow samples collected on: A) 19th January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; B) 20th January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; C) 20th January 2004 from the sampling sites located in the area of Sopot



Rys. 14. Średnie stężenie jonu potasowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; C) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie miasta Sopot

Fig. 14. Average potassium concentration determined in snow samples collected on: A) 19th January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; B) 20th January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; C) 20th January 2004 from the sampling sites located in the area of Sopot

Największe średnie stężenie jonów azotanowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło $0,05 \text{ meq/dm}^3$ (04.01.2004 i 20.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - $0,04 \text{ meq/dm}^3$ (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów azotanowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 7 z warstwy powierzchniowej (opad bezpośredni) i wynosiło ono $0,07 \text{ meq/dm}^3$.

Stężenia jonów Na^+ , NH_4^+ i K^+ obecnych w próbkach śniegu zebranych dnia 19.01.2004 z punktów pobierania próbek Nr 1-6 zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena oraz dla próbek śniegu zebranych dnia 20.01.2004 z punktów pobierania próbek Nr 1-12 zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny i Sopotu przedstawiono na rysunkach 12-14.

Gdańsk-Morena

Największe średnie stężenie jonów sodowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło $0,99 \text{ meq/dm}^3$ (24.12.2003), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - $1,30 \text{ meq/dm}^3$ (22.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm - $1,55 \text{ meq/dm}^3$ (30.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów sodowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek 1 i wynosiły one 22,7 i 25,1 meq/dm^3 odpowiednio dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h z miejsca obok. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów sodowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 1 z warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i miało ono wartość $5,37 \text{ meq/dm}^3$. W próbkach śniegu zebranych tego dnia w punkcie pobierania próbek Nr 1 również odnotowano większe stężenia sodu w porównaniu do próbek pobranych w innych punktach.

Największe średnie stężenie jonów potasowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło $0,07 \text{ meq/dm}^3$ (24.12.2003), a dla zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - $0,09 \text{ meq/dm}^3$ (09.01.2004), natomiast dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 10 cm - $0,03 \text{ meq/dm}^3$ (23.01.2004). W próbkach śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej jonów potasowych było najmniej. W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów potasowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek 2 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i miało ono wartość $0,20 \text{ meq/dm}^3$. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów potasowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 1 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i miało ono wartość $0,05 \text{ meq/dm}^3$.

Największe średnie stężenie jonów amonowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło $0,11 \text{ meq/dm}^3$ (19.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - $0,14 \text{ meq/dm}^3$ (09.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm - $0,93 \text{ meq/dm}^3$ (23.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenie jonów amonowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 6 w warstwie powierzchniowej (opad bezpośredni) i wynosiło ono $0,16 \text{ meq/dm}^3$. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów amonowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 5 w warstwie powierzchniowej zebranej po 4 h i miało ono wartość $0,10 \text{ meq/dm}^3$. W tym dniu stężenie jonów amonowych było większe w próbkach śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej we wszystkich punktach pobierania próbek, a dla próbek śniegu zebranych z warstwy



z głębokości 5 cm w niektórych punktach pobierania próbek stężenie to było poniżej granicy oznaczalności.

Sopot

Największe średnie stężenie jonów sodowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło $4,05 \text{ meq/dm}^3$ (20.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - $4,69 \text{ meq/dm}^3$ (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów sodowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 9 w warstwie powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsc obok i wynosiło ono $21,1 \text{ meq/dm}^3$. W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek Nr 7 i 9 zawartość jonu sodowego we wszystkich warstwach śniegu była większa w porównaniu z próbkami zebranymi w pozostałych punktach pobierania próbek.

Największe średnie stężenie jonów potasowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło $0,09 \text{ meq/dm}^3$ (08.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - $0,07 \text{ meq/dm}^3$ (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów potasowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 9 w warstwie powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i wynosiło ono $0,14 \text{ meq/dm}^3$. W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek Nr 7 i 9 zawartość jonu sodowego we wszystkich warstwach śniegu była większa w porównaniu z próbkami śniegu zebranymi w pozostałych punktach pobierania próbek.

Największe średnie stężenie jonów amonowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło $16,7 \text{ meq/dm}^3$ (09.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - $0,08 \text{ meq/dm}^3$ (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów amonowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek Nr 8, 10 i 12 odpowiednio w warstwie powierzchniowej śniegu, w warstwie z głębokości 5 cm zebranej po 4 h z miejsca obok oraz w warstwie powierzchniowej i wynosiło ono $0,08 \text{ meq/dm}^3$.

Na podstawie porównania wyników otrzymanych podczas badań stwierdzono, że stężenie jonów azotanowych, siarczanowych, chlorkowych, sodowych i potasowych było większe w próbkach śniegu zebranych z punktów pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu; natomiast stężenie jonów amonowych było większe w próbkach śniegu zebranych z punktów pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny.

Korelacje pomiędzy wybranymi jonami

W tabeli 5 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie powierzchniowej śniegu na terenie Sopotu.

W tabeli 6 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie powierzchniowej śniegu na terenie Gdańska-Moreny.

W tabeli 7 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie śniegu pobieranej z głębokości 5 cm na terenie Sopotu.



Tabela 5

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy powierzchniowej na terenie Sopotu

Table 5

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from surface layer in the area of Sopot

Zmienna	Korelacje (Sopot warstwa powierzchniowa)									
	Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$									
	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
NO ₃ ⁻	1,00									
SO ₃ ²⁻	0,16	1,00								
SO ₄ ²⁻	0,60	0,66	1,00							
F ⁻	-0,12	-0,06	-0,10	1,00						
Cl ⁻	0,26	0,66	0,90	-0,14	1,00					
Na ⁺	0,43	-0,22	0,35	0,29	0,12	1,00				
NH ₄ ⁺	-0,02	0,56	0,58	-0,22	0,83	-0,41	1,00			
K ⁺	0,31	0,64	0,81	0,33	0,83	0,32	0,58	1,00		
Mg ²⁺	0,47	-0,09	0,55	-0,49	0,53	0,29	0,39	0,26	1,00	
Ca ²⁺	0,70	-0,07	0,60	-0,12	0,33	0,86	-0,16	0,29	0,61	1,00

Tabela 6

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy powierzchniowej na terenie Gdańska-Moreny

Table 6

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from surface layer from in the area of Gdańsk-Morena

Zmienna	Korelacje (Gdańsk-Morena warstwa powierzchniowa)									
	Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$									
	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
NO ₃ ⁻	1,00									
SO ₃ ²⁻	-0,28	1,00								
SO ₄ ²⁻	0,88	-0,52	1,00							
F ⁻	-0,58	0,69	-0,67	1,00						
Cl ⁻	1,00	-0,27	0,89	-0,59	1,00					
Na ⁺	1,00	-0,22	0,88	-0,57	1,00	1,00				
NH ₄ ⁺	0,07	-0,29	0,30	-0,70	0,09	0,10	1,00			
K ⁺	0,52	0,65	0,26	0,04	0,54	0,58	-0,01	1,00		
Mg ²⁺	-0,30	0,95	-0,42	0,56	-0,28	-0,23	-0,01	0,64	1,00	
Ca ²⁺	0,11	0,88	-0,08	0,34	0,13	0,18	-0,00	0,90	0,91	1,00

Tabela 7

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy z głębokości 5 cm na terenie Sopotu

Table 7

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from the depth of 5 cm in the area of Sopot

Zmienna	Korelacje (Sopot warstwa z głębokości 5 cm) Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$					
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
NO ₃ ⁻	1,00					
SO ₄ ²⁻	0,80	1,00				
Cl ⁻	0,79	1,00	1,00			
Na ⁺	0,81	1,00	1,00	1,00		
NH ₄ ⁺	0,25	0,78	0,79	0,77	1,00	
K ⁺	0,33	0,83	0,84	0,82	1,00	1,00

W tabeli 8 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie śniegu pobieranej z głębokości 5 cm na terenie Gdańska-Moreny.

Tabela 8

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy z głębokości 5 cm na terenie Gdańska-Moreny

Table 8

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from the depth of 5 cm in the area of Gdańsk-Morena

Zmienna	Korelacje (Gdańsk-Morena warstwa z głębokości 5 cm) Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$								
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
NO ₃ ⁻	1,00								
SO ₄ ²⁻	0,57	1,00							
F ⁻	-0,64	-0,67	1,00						
Cl ⁻	0,94	0,65	-0,51	1,00					
Na ⁺	-0,45	-0,45	0,89	-0,39	1,00				
NH ₄ ⁺	-0,01	0,70	-0,20	0,24	-0,27	1,00			
K ⁺	-0,03	0,75	-0,32	0,17	-0,34	0,97	1,00		
Mg ²⁺	-0,01	0,52	-0,43	0,17	-0,66	0,84	0,85	1,00	
Ca ²⁺	0,14	0,38	-0,23	0,38	-0,54	0,75	0,65	0,89	1,00

W tabeli 9 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie śniegu pobieranej z głębokości 10 cm na terenie Gdańska-Moreny.

Tabela 9

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy z głębokości 10 cm na terenie Gdańska-Moreny

Table 9

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from the depth of 10 cm in the area of Gdańsk-Morena

Zmienna	Korelacje (Gdańsk-Morena warstwa z głębokości 10 cm) Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$						
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
NO ₃ ⁻	1,00						
SO ₄ ²⁻	-0,11	1,00					
F ⁻	-0,79	0,70	1,00				
Cl ⁻	0,45	-0,23	-0,49	1,00			
Na ⁺	0,48	-0,18	-0,47	1,00	1,00		
NH ₄ ⁺	-0,85	-0,36	0,40	-0,53	-0,57	1,00	
K ⁺	-0,81	-0,46	0,31	-0,43	-0,48	0,99	1,00

Wnioski

Próbki śniegu pobierano przez okres od 22.12.2003 do 30.01.2004. Badania przeprowadzono dla 272 próbek śniegu i wartości pH, przewodności oraz zawartości wybranych jonów. Otrzymane wyniki stężeń i wartości oznaczanych parametrów pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

Przewodność

Przewodność zmieniała się w zależności od zawartości poszczególnych jonów w śniegu i przeważnie była ona mniejsza dla świeżego śniegu. Im dłużej śnieg utrzymywał się na powierzchni ziemi, tym większa była jego przewodność, co wynikało z absorpcji zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania paliw. Zależność tę potwierdza również fakt, że dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej przewodność była mniejsza niż dla próbek zebranych z warstw z głębokości 5 i 10 cm. Wyjątkiem od tej reguły były dni, podczas których wystąpiły bardzo intensywne opady śniegu. Dla tych dni w próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych przy ulicach przewodność była większa w warstwie powierzchniowej śniegu. Spowodowane było to wzrostem zawartości jonów chlorkowych w warstwie powierzchniowej śniegu, co związane było ze stosowaniem NaCl, CaCl₂ lub MgCl₂ do usuwania lodu z ulic i chodników. Przewodność była większa dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu w porównaniu z próbkami zebranymi w punktach pobierania próbek zlokalizowanymi na terenie Gdańska-Moreny. Spowodowane to było większą zawartością prawie wszystkich oznaczanych jonów w próbkach śniegu zebranych na terenie Sopotu.

Wartość pH

Wartości pH dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny wykazywały tendencję



malejącą, czyli zwiększała się kwasowość śniegu. Spowodowane było to wzrostem zawartości kwaśnych tlenków pochodzących z procesów spalania i z transportu. Na terenie Sopotu tendencję malejącą zaobserwowano dla próbek zebranych z warstwy powierzchniowej w punkcie pobierania próbek zlokalizowanym przy ulicy o najmniejszym natężeniu ruchu komunikacyjnego. Mogło być to wynikiem zarówno gorszej wymiany powietrza na tym terenie, jak i wzrostem zawartości kwaśnych tlenków pochodzących z emisji z palenisk domowych. Dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych przy ulicach o większym natężeniu ruchu zaobserwowano wzrost wartości pH, co można wytłumaczyć tym, że na tych terenach była lepsza cyrkulacja powietrza i większa zawartość substancji zobojętniających kwaśne tlenki.

Dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena i na terenie Sopotu wartość pH wykazywała tendencję do przybierania wartości bardziej kwaśnych, a dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 5 cm wykazywała tendencję do przybierania wartości bardziej zasadowych.

Dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm zlokalizowanych na terenie osiedla Morena w Gdańsku pH wykazywało tendencję do przybierania wartości bardziej kwaśnych w przeciwieństwie do próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 5 cm i z warstwy powierzchniowej. Tak jak w poprzednim przypadku można to wytłumaczyć większą zawartością kwaśnych tlenków w tych warstwach śniegu.

Aniony

Jony chlorkowe

Podobnie jak dla jonu sodowego zauważono większą zawartość jonu chlorkowego w próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu. Jest to wynikiem wpływu atmosfery nasączonej aerozolami unoszącymi się nad Zatoką Gdańską. Zawartość jonu chlorkowego w próbkach śniegu zebranych z poszczególnych warstw zmieniała się w analogiczny sposób jak zawartość jonu sodowego.

Jony siarczanowe i azotanowe

Zawartość jonu siarczanowego i azotanowego była większa w próbkach śniegu zebranych w punktach położonych w pobliżu dróg komunikacyjnych, co wynikało ze zwiększonej emisji tych jonów związanej z ruchem pojazdów samochodowych. W próbkach śniegu zebranych na terenie Sopotu zawartość jonu siarczanowego i azotanowego była znacznie większa niż w próbkach śniegu zebranych na terenie osiedla Morena w Gdańsku. Spowodowane było to większym natężeniem ruchu komunikacyjnego na terenie Sopotu oraz gorszą cyrkulacją powietrza wynikającą z gęstszej zabudowy tego obszaru. W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu zawartość jonu siarczanowego i azotanowego malała wraz ze wzrostem głębokości. Dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny zaobserwowano zależność odwrotną. Wynikać to mogło zarówno z migracji tych jonów w głąb warstwy, jak również z lepszej cyrkulacji powietrza na terenie Gdańska-Moreny.



Kationy

Jony sodowe

W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny zawartość jonów sodowych była mniejsza niż w próbkach śniegu zebranych w punktach zlokalizowanych na terenie Sopotu. Jest to wynikiem tego, że na terenie Sopotu dużą rolę odgrywa wpływ atmosfery nasączonej aerozolami unoszącymi się nad Zatoką Gdańską. Na terenie Sopotu zawartość sodu była zazwyczaj większa w próbkach śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej w porównaniu z próbkami śniegu zebranymi z warstwy z głębokości 5 cm. Było to wynikiem stosowania NaCl do usuwania lodu z dróg komunikacyjnych, co wpływało na zwiększenie zawartości obydwu tych jonów w próbkach śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej. Dla próbek śniegu zebranych na terenie Gdańska-Moreny można zauważyć taką zależność, że wraz ze wzrostem głębokości wzrastała zawartość sodu w próbkach śniegu. Wy tłumaczyć to można migracją jonu sodowego w głąb warstwy śniegu. W dniach, podczas których wystąpiły obfite opady śniegu, zawartość jonu sodowego była największa w próbkach zebranych z warstwy powierzchniowej, co wynikało z zastosowania NaCl do usuwania lodu z dróg komunikacyjnych.

Jony potasowe

Zawartość jonów potasowych była dużo większa w próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu, co wytłumaczyć można wpływem aerozoli morskich i położeniem geograficznym tego miasta.

Jony amonowe

Zawartość tego jonu była zazwyczaj dużo większa w próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek położonych w pewnym oddaleniu od dróg komunikacyjnych. Ważny wpływ na to miała lokalizacja tych punktów pobierania próbek. Były to tereny rekreacyjno-sportowe, w sąsiedztwie których znajdowały się ścieżki spacerowe uczęszczane głównie przez właścicieli wraz z psami. W próbkach śniegu zebranych w punktach położonych w pobliżu dróg komunikacyjnych stężenie jonu amonowego znajdowało się często poniżej granicy oznaczalności.

Jony magnezowe i wapniowe

Zwiększone zawartości jonu magnezowego i wapniowego zaobserwowano dla próbek zebranych podczas dni, gdy temperatury powietrza były na tyle niskie, że do usuwania lodu z dróg komunikacyjnych zastosowano CaCl_2 lub MgCl_2 .

Korelacje pomiędzy poszczególnymi jonami

Korelacje pomiędzy kwaśnymi anionami: azotanowym i siarczanowym a kationami: amonowym, wapniowym, magnezowym i potasowym wskazywały, że kwasowość śniegu była zubożniana. Duże wartości współczynników korelacji pomiędzy jonem azotanowym i siarczanowym a chlorkowym i sodowym potwierdziły zależność pomiędzy składem zanieczyszczeń w śniegu a położeniem geograficznym Trójmiasta (Zatoka Gdańska).

Literatura

- [1] Deluga W.: Współczesne trendy w motoryzacji ograniczające zagrożenie środowiska. Politechnika Koszalińska, Koszalin 1999.
- [2] de Velde K. Van, Barbante C., Cozzi G., Moret I., Bellomi T., Ferrari C. i Boutron C.: *Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century*. Atmos. Environ., 2000, **34**, 3117-3127.
- [3] Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Van de Velde K., Ferrari Ch., Barbante C. i Cescon P.: *Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization*. J. Anal. At. Spectrom., 1999, **14**, 1433-1439.
- [4] Veyseyre A., Moutard K., Ferrari C., Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G. i Boutron C.: *Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results*. Atmos. Environ., 2001, **35**, 415-425.
- [5] Barbaris B. i Betterton E.A.: *Initial snow chemistry survey of the Mogollon rim in Arizona*. Atmos. Environ., 1996, **30**, 3093-3103.
- [6] Dahe Q., Mayewski P. A., Lyons W. B., Junying S. i Shugui H.: *Lead pollution in Antarctic surface snow revealed along the route of the International Trans-Antarctic Expedition*. Ann. Glaciol., 1999, **29**, 94-98.
- [7] Ikegawa M., Kimura M., Honda K., Makita K., Motoyama H., Fujii Y. i Itokawa Y.: *Spring peaks of major and trace elements in snow at Asuka station, East Antarctica*. Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue, 1998, **52**, 135-148.
- [8] Ikegawa M., Kimura M., Honda K., Akabane I., Makita K., Motoyama H., Fujii Y. i Itokawa Y.: *Geographical variations of major and trace elements in East Antarctica*. Atmos. Environ., 1999, **33**, 1457-1467.
- [9] Suttie E.D. i Wolff E.W.: *The local deposition of heavy metal emissions from point sources in Antarctica*. Atmos. Environ., 1993, **27A**, 1833-1841.
- [10] Boutron C.F., Ducroz F.M., Grolach U., Jaffrezo J-L., Davidson C.I. i Bolshov M.A.: *Variations in heavy metal concentrations in fresh Greenland snow from January to August 1989*. Atmos. Environ., 1993, **27A**, 2773-2779.
- [11] Postupolski A. i Golimowski J.: *Trace determination of antimony and bismuth in snow and water samples by stripping voltammetry*. Electroanalysis, 1991, **3**, 793-797.
- [12] Ranalli A.J., Turk J.T. i Campbell D.H.: *The use of bulk collectors in monitoring wet deposition at high-altitude sites in winter*. Water, Air, Soil Pollut., 1997, **95**, 237-256.
- [13] Van de Velde K., Ferrari Ch., Barbante C., Moret I., Bellomi T., Hong S. i Boutron C.: *A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum, and antimony in high altitude alpine firn and ice*. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**, 3495-3501.
- [14] Atteia O.: *Major and trace elements in precipitation on western Switzerland*. Atmos. Environ., 1994, **28**, 3617-3624.
- [15] DeFelice T.P.: *Chemical composition on fresh snowfalls at Palmer Station, Antarctica*. Atmos. Environ., 1999, **33**, 155-161.
- [16] Yamaguchi T., Taguchi Y., Gup J. i Ohkawa A.: *Elution phenomena of acidic ions from granular snow and spherical ice*. J. Chem. Eng. Jap., 2003, **36**, 471-476.
- [17] Cadle S.H., VandeKopple R., Mulawa P.A. i Dasch J.M.: *Ambient concentrations, scavenging ratios, and source regions of acid related compounds and trace metals during winter in Northern Michigan*. Atmos. Environ., 1990, **24A**, 2981-2989.
- [18] Berg N., Dunn P. i Fenn M.: *Spatial and temporal variability of rime ice and snow chemistry at five sites in California*. Atmos. Environ., 1991, **25A**, 915-926.
- [19] Schwikowski M., Novo A., Baltensperger U., Delmas R., Gaggeler H.W., Kasper A., Kuhn M., Maupetit F., Nickus U., Preunkert S., Puxbaum H., Rossi G.C., Schoner W. i Wagenbach D.: *Intercomparison of snow sampling and analysis within the alpine-wide snowpack investigation*. Water, Air, Soil Pollut., 1997, **93**, 67-91.
- [20] Satsumabayashi H., Nishizawa H., Yokouchi Y. i Ueda H.: *Pinonaldehyde and some other organics in rain and snow in Central Japan*. Chemosphere, 2001, **45**, 887-891.
- [21] Sempere R. i Kawamura K.: *Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere*. Atmos. Environ., 1994, **28**, 449-459.
- [22] Kaasik M. i Kaasik H.: *Elemental and base anions deposition in the snow cover of North-Eastern Estonia*. Water, Air, Soil Pollut., 2000, **121**, 349-366.

- [23] Suzuki K.: *Spatial distribution of chloride and sulfate in the snow cover in Sapporo. Japan.* Atmos. Environ., 1990, **21**, 1773-1778.
- [24] Takahashi T., Endoh T., Muramoto K., Nakagawa Ch. i Noguchi I.: *Influence of the growth mechanism of snow particles on their chemical composition.* Atmos. Environ., 1996, **30**, 1683-1692.
- [25] Fukuzaki N., Oshio T., Noguchi I., Matsumoto M., Morisaki S., Oohara M., Tamaki M. i Hiraki T.: *Spatial differences of chemical features of atmospheric deposition between rainy season and winter the areas facing to the Japan Sea, Japan.* Chemosphere, 1999, **38**, 411-423.
- [26] Barcan V. i Sylina A.: *The appraisal of snow sampling for environmental pollution valuation.* Water, Air, Soil Pollut., 1996, **89**, 49-65.
- [27] Hoffmann P., Karandashev V.K. i Sinner T.: *Chemical analysis of rain and snow samples from Chernogolovka/Russia by IC, TXRF and ICP-MS.* J. Anal. Chem., 1997, **357**, 1142-1148.
- [28] Gregurek D., Reimann C. i Stumpfl E.F.: *Trace elements and precious metals in snow samples from the immediate vicinity of nickel processing plants, Kola Peninsula, Northwest Russia.* Environ. Pollut., 1998, **102**, 221-232.

POLLUTANTS PRESENT IN SNOW SAMPLES COLLECTED FROM VARIOUS LAYERS OF SNOW COVER AS A SOURCE OF INFORMATION ABOUT THE STATE OF ENVIRONMENT IN A BIG URBAN AGGLOMERATION

Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

Abstract: Snow samples were collected within one month from 12 sampling sites located in the area of Gdansk-Sopot. Six of them were in the vicinity of communication arteries characterized by different traffic intensity. Each sampling site had its reference point, which was located within a distance of about 200 m from the road. pH, conductivity, selected anions and cations were determined in snow samples. pH measurements were carried out by means of a pH glass electrode, whereas conductivity by applying conductometric methods. The concentration levels of selected ions were determined by means of chromatographic techniques (ion chromatography). The conducted research studies confirmed presence of the above-mentioned compounds in snow samples at different concentration levels depending on time, sampling site, layer of snow cover and type of compound.

Keywords: snow, pollution, layers of snow cover, correlation matrices