

Zakłady przemysłowe wschodniej części aglomeracji krakowskiej jako źródło zanieczyszczenia pokrywy śnieżnej

*Industrial plants in the eastern part of the Kraków agglomeration
as a source of snow-cover pollution*

ŁUKASZ STACHNIK, JOANNA PLENZLER, MIROSŁAW ŻELAZNY

Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Jagielloński,
30-387 Kraków, ul. Gronostajowa 7;

l.stachnik@uj.edu.pl; j.plenzler@uj.edu.pl; miroslaw.zelazny@uj.edu.pl

Zarys treści. Celem badań było określenie przestrzennego zróżnicowania cech fizykochemicznych wody pochodzącej z pokrywy śnieżnej zalegającej w okolicy kombinatu metalurgicznego ArcelorMittal Poland, położonego we wschodniej części aglomeracji krakowskiej. Próbki śniegu pobrano z 40 punktów znajdujących się w odległości od 2 do 8 km od granicy tego kombinatu. Mineralizacja wody pochodzącej ze stopienia śniegu była około 6 razy wyższa w odległości 2 km od kombinatu niż w odległości 8 km. Odczyn wody w odległości 2 km był zasadowy, natomiast w odległości 8 km – kwaśny. Stężenie większości jonów malało wraz z oddalaniem się od kombinatu. Przestrzenne zróżnicowanie stężenia jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} kształtowało się koncentrycznie względem kombinatu, z tendencją do wydłużenia w kierunku wschodnim (pH i F^-). W porównaniu do lat 1970. stężenie Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} było niższe o dwa rzędy wielkości.

Słowa kluczowe: chemizm śniegu, aglomeracja Krakowa, kriging, zanieczyszczenie środowiska, zakłady przemysłowe.

Wstęp

Cechy fizyczne i skład chemiczny wody pochodzącej ze stopienia śniegu mogą być źródłem informacji o rodzaju i ilości zanieczyszczeń dostarczanych do wód powierzchniowych, podziemnych oraz gleby w wyniku topnienia pokrywy śnieżnej (Tymińska-Zawara i Trafas, 1982; Mroczek i Waclawski, 1991; Bales i inni, 1993; Helliwell i inni, 1998). Magazynuje ona zanieczyszczenia, które są deponowane w formie suchej i mokrej (Turzański i Godzik, 1997). Ilość zdeponowanych zanieczyszczeń jest tym większa, im dłuższy czas zalegania pokrywy śnieżnej (Zajac i Grodzińska, 1982).

W Polsce, badania chemizmu pokrywy śnieżnej były prowadzone we wschodniej części aglomeracji krakowskiej (Zajac i Grodzińska, 1982), w pobliżu Zakładów Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku (Lenart i Nowicki, 1984), wokół cementowni w Opolu (Sporek i Sporek, 2008), na Babiej Górze (Łajczak, 2004) oraz na zachód od aglomeracji krakowskiej (Kasina, 2008a,b). Należy jednak podkreślić, że poza wyjątkami (Kasina, 2008a, b) dotychczasowe badania chemizmu pokrywy śnieżnej w Polsce koncentrowały się na pojedynczych jonach lub cechach fizykochemicznych, nie uwzględniając większej liczby parametrów. Zbadanie większej liczby cech jest zaś konieczne do uzyskania pełnej oceny stopnia zanieczyszczenia (Turzański, 1991).

Aglomeracja krakowska jest obszarem wysoko zurbanizowanym, gdzie od końca II wojny światowej była prowadzona intensywna industrializacja w postaci budowy kombinatu metalurgicznego wraz z towarzyszącymi mu przedsiębiorstwami. Uprzemysłowienie wpłynęło w dużym stopniu na zanieczyszczenie środowiska, w tym jego składową związaną z pokrywą śnieżną. Współcześnie, czyli po okresie intensywnych przekształceń ustrojowych, ważne jest, aby określić na ile te przekształcenia przyczyniły się do poprawy stanu środowiska w pobliżu Krakowa.

Pokrywa śnieżna jest ważnym elementem obiegu zanieczyszczeń w środowisku przyrodniczym. Jest to związane z długim czasem jej zalegania, który na większości obszaru Polski wynosi ponad 60 dni w roku (Woś, 1999). Istotna jest zatem znajomość składu chemicznego śniegu i jego przestrzennego zróżnicowania. Podwyższone wartości podstawowych składników wody opadowej lub pojawienie się innych składników mogą wskazywać na oddziaływanie czynników antropogenicznych. Według K. Turzańskiego (1991) jony mające podstawowe znaczenie w składzie chemicznym wód opadowych to: H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (kationy) oraz: Cl^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} (aniony). Badanie chemizmu śniegu umożliwia oszacowanie zasięgu i wielkości oddziaływania obszarów uprzemysłowionych i zurbanizowanych na środowisko. Zanieczyszczenie pokrywy śnieżnej jest indykatorem zanieczyszczeń powietrza, szczególnie w aspekcie przestrzennym. Ze względu na jej względną stabilność, pobór próbek śniegu nie wymaga, w odróżnieniu od opadów deszczu, sieci posterunków pomiarowych.

Celem badań było określenie przestrzennego zróżnicowania cech fizycznych i składu chemicznego wody pochodzącej ze stopienia pokrywy śnieżnej jako wskaźnika oddziaływania zakładów przemysłowych wschodniej części aglomeracji krakowskiej na środowisko.

Bezpośrednia analiza składu chemicznego śniegu nie jest możliwa bez jego stopienia. W dalszej części pracy, pod terminem „chemizm śniegu” lub „skład chemiczny śniegu” należy rozumieć chemizm wody uzyskanej z jego stopienia.

Obszar badań

Badania obejmowały tereny położone we wschodniej, przemysłowej części aglomeracji Krakowa, w dzielnicy Nowa Huta i w jej pobliżu (ryc. 1). Największą część obszaru położona jest na Nizinie Nadwiślańskiej, jego północne obrzeża należą do Płaskowyżu Proszowickiego, a południowe – do Pogórza Wielickiego (Kondracki, 2000).

Obszar badań znajduje się w regionie klimatu kotlin podgórskich, podregionu Kotliny Sandomierskiej i charakteryzuje go występowanie wiatru o mniejszej prędkości, niższe sumy opadów oraz mniejsza liczba dni z pokrywą śnieżną niż w pozostałych regionach województwa małopolskiego. Wynikiem małych prędkości wiatru jest słaba wentylacja doliny Wisły, co sprzyja kumulacji zanieczyszczeń w powietrzu. W regionie przeważają wiatry zachodnie. Tereny położone blisko miasta znajdują się w zasięgu oddziaływania miejskiej wyspy ciepła (Hess, 1968; Lewińska, 1996).

Opad pyłów we wschodniej części aglomeracji krakowskiej w latach 1980. był największy w Krakowie, o średniej rocznej wartości przekraczającej $300 \text{ t}\cdot\text{km}^{-2}$, jednak pod koniec tego dziesięciolecia uległ on zmniejszeniu o blisko połowę w stosunku do najwyższych wartości (Lewińska, 1988; Garlicki, 1990; Lach i inni, 1996). Było to skutkiem zmniejszenia emisji w wyniku znacznego spadku produkcji przemysłowej. W latach 1992–1996 w punktach monitoringu ekologicznego WIOŚ (Nowa Huta – al. Solidarności, centrum Krakowa – ul. Helclów) wielkość średniego rocznego opadu pyłu wynosiła około $140 \text{ t}\cdot\text{km}^{-2}$. Wraz z oddalaniem się od kombinatu w kierunku północnym (Kocmyrzów) oraz wschodnim (Wawrzeńczyce) wartość ta malała o około 60% (Turzański i Godzik, 1997).

Średnie roczne stężenie SO_2 w powietrzu we wschodniej części aglomeracji krakowskiej osiągało najwyższe wartości pod koniec lat 1970. (około $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) i w połowie lat 1980. (do $107 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Od końca tej dekady stężenie SO_2 stopniowo zmniejszało się, do około $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na początku lat 1990. (Lach i inni, 1996). W okresie od listopada 2005 do marca 2006 r. średnie stężenie SO_2 w punkcie monitoringu ekologicznego WIOŚ Nowa Huta – ul. Bulwarowa, wynosiło zaledwie $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (<http://213.17.128.227/iseo/>).

Główni emitory gazowych i pyłowych zanieczyszczeń we wschodniej części aglomeracji Krakowa to: Cementownia Nowa Huta SA (zwana dalej „cementownią”), Przedsiębiorstwo Materiałów Ogniotrwałych Komex SA (zwane dalej „PMO”). Wszystkie one znajdują się na terenie dawnego kombinatu metalurgicznego Huty im. W. Lenina (obecnie kombinat metalurgiczny ArcelorMittal Poland SA, oddział w Krakowie, zwany dalej „kombinatem”). Do emitorów należy również Elektrociepłownia Kraków SA (zwana dalej „elektrociepłownią”), oraz składy budowlane Biegonice-Ześlawice (Turzański i Paula-Wilga, 2002). Wszystkie te obiekty nazywa się dalej wspólnie „zakładami”.

Zmniejszenie produkcji stali oraz modernizacja parku technologicznego, rozpoczęte w ramach programu naprawczego 1992–1994 r. (kontynuowanego do 2000 r.) przyjętego przez Ministerstwo Przemysłu i Handlu, przyczyniły się do znacznego obniżenia emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych przez kombinat. Wielkość produkcji stali zmniejszyła się z 5,5 mln t w latach 1970. do około 2,4 mln t na początku XXI w. (Choma i inni, 1999; *Raport roczny*, 2000). Główne procesy modernizacyjne, które zmniejszyły oddziaływanie kombinatu na środowisko, to wprowadzenie technologii ciągłego odlewania stali, unowocześnienie walcowni gorącej, montaż instalacji do suchego gaszenia koksu oraz modernizacja trzech wielkich pieców. Wobec mniejszego zapotrzebowania na stal, wyłączono m.in. dwa wielkie piece, stalownię martenowską oraz większość baterii do gaszenia koksu na mokro, walcownię taśm i slabing oraz linię cynkowania blach (Choma i inni, 1999; *Stan zanieczyszczenia...*, 2005). Należy także wspomnieć, że istotna dla zmniejszenia emisji była zmiana profilu zarządzania kombinatem, w kierunku zasad wolnego rynku. W efekcie tych działań emisja pyłu, NO₂, CO₂ i węglowodorów zmniejszyły się w porównaniu z 1985 r. o odpowiednio 84%, 54%, 62% i 88%. Całkowita emisja gazów i pyłów zmniejszyła się z 255,6 tys. t w 1980 r. do 36,2 tys. t w 2000 (*Raport roczny*, 2000).

Warunki meteorologiczne poprzedzające badania terenowe

Sezon zimowy 2005/2006 r., na tle zim minionego stulecia, cechował się wyjątkowo niską temperaturą powietrza oraz długim okresem występowania pokrywy śnieżnej. Na stacji meteorologicznej „Ogród Botaniczny w Krakowie” od 20 listopada 2005 (pierwszy dzień z pokrywą śnieżną) do 22 marca 2006 r. (zanik pokrywy śnieżnej) zanotowano w sumie 110 dni z pokrywą śnieżną (tab. 1), podczas gdy średnia roczna w poprzednim stuleciu wyniosła 62 dni (Falarz, 2007). Od początku listopada do końca marca wystąpiło 47 dni mroźnych, wobec średniej dla stulecia 36,6 dni (Piotrowicz, 2007). Należy także podkreślić, że warunki sprzyjające formowaniu się pokrywy śnieżnej (m.in. opad śniegu, ujemna temperatura powietrza) panowały w styczniu i lutym 2006 r., zaś w listopadzie i grudniu 2005 r. warunki do formowania się pokrywy były niekorzystne (tab. 1). W okresie poprzedzającym badania dominował wiatr z sektora zachodniego, a średnia jego prędkość wynosiła 0,9 m·s⁻¹ (<http://www.krakow.pios.gov.pl>). W punktach poboru śniegu grubość pokrywy śnieżnej wynosiła maksymalnie 25 cm.

Tabela 1. Średnia miesięczna temperatura powietrza oraz liczba dni z pokrywą śnieżną w sezonie zimowym 2005/2006

Mean monthly air temperature and number of days with snow cover during the 2005/2006 winter season

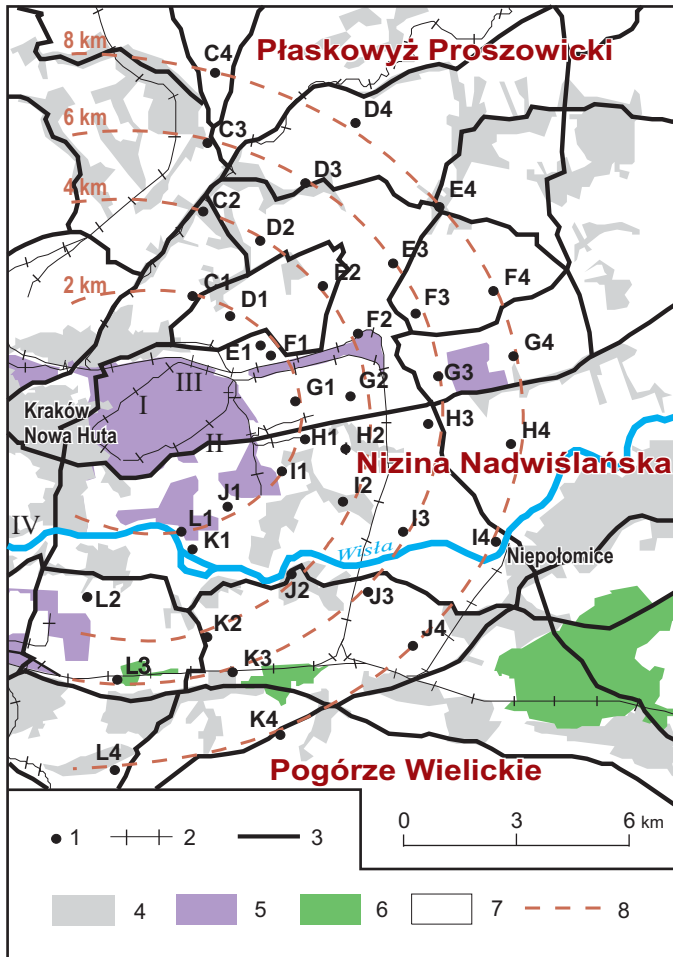
Miesiąc <i>Month</i>	Średnia miesięczna temperatura powietrza (°C) <i>Mean monthly of air temperature (°C)</i>		Liczba dni z pokrywą śnieżną <i>No. of days with a snow cover</i>	
	2005–2006 ¹	1901–2000 ²	2005–2006 ¹	średnia miesięczna w wieloletniu 1920–2000 ² <i>mean monthly for 1920–2000²</i>
Listopad / <i>November</i>	2,8	3,7	11	3,7
Grudzień / <i>December</i>	–0,1	–0,2	18	12,9
Styczeń / <i>January</i>	–7,0	–2,1	31	20,2
Luty / <i>February</i>	–2,2	–0,9	28	16,7
Marzec / <i>March</i>	1,0	3,3	22	7,4

¹ Dane ze Stacji Meteorologicznej IGiP UJ – „Ogród Botaniczny w Krakowie”.² Dane z *Klimat Krakowa* (2007).¹ Data from the meteorological station of the Institute of Geography and Spatial Management, Jagiellonian University – “Botanical Garden in Kraków”.² Data from *Klimat Krakowa* (2007).

Metodyka badań

Badania terenowe przeprowadzono 10–11 marca 2006 r. Od końca grudnia do badań, czyli ponad dwa miesiące, pokrywa śnieżna zalegała nieprzerwanie (tab. 1). Próbkę śniegu pobrano z 40 punktów, które znajdowały się w odległości 2 i 4 km (strefa wewnętrzna) oraz 6 i 8 km (strefa zewnętrzna) od granic kombinatu, w miejscach oddalonych co najmniej o 50 m od dróg i zabudowy (ryc. 1). Badania prowadzono w sektorach na północ, południe i wschód od kombinatu. Punkty poboru prób położone były na wysokości od 186 do 302 m npm.

Pobór rdzenia śniegu odbywał się za pomocą rury PCV o średnicy 7 cm, umieszczonej pionowo w pokrywie śnieżnej do głębokości kilku centymetrów nad powierzchnią gruntu, tak aby nie zanieczyścić próbki głębią. Próby przynoszono ilościowo do polietylenowych worków strunowych. Grubość pokrywy śnieżnej mierzono z dokładnością do 1 cm. Współrzędne geograficzne oraz wysokość punktów określano za pomocą GPS Mobile Mapper i, dodatkowo, zaznaczano je na mapie topograficznej.



Ryc. 1. Położenie obszaru badań

(granice obszaru badań stanowiła najbardziej zewnętrzna linia poboru śniegu)

- 1 – punkty poboru śniegu; 2 – linie kolejowe; 3 – główne drogi; 4 – obszary zabudowane;
 5 – kompleksy techniczne kombinatu metalurgicznego; 6 – lasy; 7 – pozostałe formy
 użytkowania ziemi; 8 – strefy poboru próbek śniegu w odległościach 2, 4, 6, 8 km;
 I – kombinat metalurgiczny ArcelorMittal Poland; II – cementownia; III – Przedsiębiorstwo
 Materiałów Ogniotrwałych; IV – elektrociepłownia, V – składy budowlane
 Opracowanie własne.

Location of study area

(the outermost line of snow sample collection sites was treated as the border)

- 1 – snow sample collection sites; 2 – railroads; 3 – main roads; 4 – built-up areas;
 5 – complex of technical buildings of Steel Mill ArcelorMittal Poland in Kraków; 6 – forests;
 7 – other types of land use; 8 – zones of snow samples collection in distances of 2, 4, 6, 8 km;
 I – ArcelorMittal Poland steel plant; II – cement mill; III – Factory of Fireproof Equipment;
 IV – power station, V – warehouse for building materials

Authors' own elaboration.

W laboratorium hydrochemicznym Instytutu Geografii i Gospodarki Przeszrennej UJ, po stopieniu śniegu i uzyskaniu przez wodę temperatury laboratoryjnej, zmierzono cechy fizykochemiczne: odczyn (pH) i przewodność elektrolityczną właściwą (SEC, przy temperaturze odniesienia 25°C, zwaną dalej przewodnością) miernikiem ELMETRON CX-742. Po usunięciu frakcji nierozpuszczalnej i przefiltrowaniu próbek wody (filtry membranowe 0,45 μm) skład chemiczny wody oznaczono metodą chromatografii jonowej przy zastosowaniu zestawu chromatograficznego DIONEX ICS2000 RFIC. System chromatograficzny oznacza jednocześnie aniony na kolumnie analitycznej AS18 (4 mm) oraz kationy na kolumnie analitycznej CS16 (5 mm). Zakres analizy chemicznej obejmował jony: wapnia (Ca^{2+}), magnezu (Mg^{2+}), sodu (Na^+), potasu (K^+), jonu amonowego (NH_4^+), litu (Li^+), wodorowęglany (HCO_3^-), siarczany (SO_4^{2-}), chlorki (Cl^-), azotany (NO_3^-), azotyny (NO_2^-), fosforany (PO_4^{3-}), fluorki (F^-) i bromki (Br^-). Limit detekcji oznaczeń podano w tabeli 2. Mineralizację obliczono sumując wszystkie oznaczone jony ($\text{mval}\cdot\text{dm}^{-3}$). Stężenie H^+ obliczono na podstawie wartości pH. Udział (% $\text{mval}\cdot\text{dm}^{-3}$) poszczególnych jonów w składzie chemicznym obliczano przy założeniu, że 100% stanowi sumę anionów i kationów.

Tabela 2. Limity detekcji chromatografu jonowego DIONEX ICS-2000 RFIC
Detection limits of the DIONEX ICS-2000 RFIC ion chromatograph

Jon <i>Ion</i>	Limit detekcji <i>Detection limit</i> (ppb)	Jon <i>Ion</i>	Limit detekcji <i>Detection limit</i> (ppb)
Ca^{2+}	5	SO_4^-	10
Mg^{2+}	5	Cl^-	2,5
Na^+	10	NO_3^-	2,5
K^+	5	NO_2^-	2,5
NH_4^+	5	PO_4^{3-}	10
Li^+	5	F^-	1
HCO_3^-	25	Br^-	5

Źródła/Source: Product Manual for the IONPAC CS16;
Product Manual for the IONPAC AS18 (www.dionex.com; 9.09.2010).

Interpolację przestrzenną cech fizykochemicznych wykonano metodą zwykłego krigingu (Ordinary Kriging; ArcMap 9.2, 2006). Wykorzystano model sferyczny, ponieważ w większości przypadków cechował się najniższym błędem przy weryfikacji krzyżowej spośród możliwych do wyboru. Przedziały wartości cech wydzielono metodą kwantyli, stosowaną również przez M. Kasinę

(2008a, b), gdyż dzięki niej można uzyskać lepszą prezentację graficzną interpolacji. Jedynie w przypadku odczynu posłużono się metodą równych przedziałów. W celu określenia siły antropogenicznego oddziaływania na cechy śniegu (pH, SEC, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ i Na^+) posłużono się klasyfikacją W. Jansena i innych (1988).

Siłę związku pomiędzy cechami fizykochemicznymi określono za pomocą współczynnika korelacji Pearsona (dla $p < 0,05$). Zgodność rozkładu empirycznego cech z rozkładem normalnym sprawdzano za pomocą testu Kołmogorowa-Smirnowa w modyfikacji Lillieforsa. Przed obliczaniem współczynnika korelacji rozkłady empiryczne niezgodne z rozkładem normalnym zostały znormalizowane procedurą *ladder of powers* (Velleman i Hoaglin, 1981). W procedurze tej dobór transformacji, mającej na celu uzyskanie rozkładu empirycznego zgodnego z rozkładem normalnym, jest zależny od skośności rozkładu empirycznego. Następnie zestandaryzowano wszystkie cechy. Macierz współczynników korelacji obliczono oddzielnie dla wewnętrznej i zewnętrznej strefy punktów. Obliczenia wykonano w programie STATISTICA 8.0 (STATISTICA, 2007). Skalę siły związków przyjęto według A. Stanisza (1998).

Wyniki

Średni odczyn (pH) śniegu był normalny (5,95) i zmieniał się od lekko obniżonego (4,87) do podwyższonego 8,54. Najwyższe wartości pH wystąpiły w pobliżu kombinatu, a następnie malały w kierunku północnym i południowym. Strefa podwyższonego odczynu była wydłużona w kierunku wschodnim (tab. 3, ryc. 2).

Średnia przewodność wynosiła $18,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i zmieniała się od $4,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w odległości około 8 km na północny wschód od kombinatu do $83,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w jego sąsiedztwie (tab. 3, ryc. 2). Przewodność była bardzo silnie podwyższona jedynie w pobliżu cementowni; na przeważającej części obszaru była podwyższona nieznacznie lub lekko. Średnia mineralizacja wynosiła $17,9 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i wahała się od 3,0 do $73,8 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$; skrajne wartości występowały w tych samych miejscach co skrajne wartości przewodności. Strefa najwyższych przewodności i mineralizacji znajdowała się najbliżej kombinatu i była wydłużona w kierunku wschodnim (tab. 3, ryc. 2).

Skład chemiczny wód był bardzo zróżnicowany. Spośród anionów najwyższe średnie stężenie charakteryzowało jony HCO_3^- – $11,10 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a spośród kationów Ca^{2+} – $3,72 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Jony te cechowały się także największym współczynnikiem zmienności (odpowiednio $C_v=127\%$ i $C_v=135\%$). Spośród pozostałych kationów, najwyższe stężenia dotyczyły $\text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, natomiast spośród anionów – $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ (tab. 3). W najmniejszych stężeniach występowały kationy Li^+ i H^+ oraz aniony: PO_4^{3-} , F^- , NO_2^- i Br^- . W niektórych punktach ich stężenie było poniżej limitu detekcji.

Analiza stężeń jonów w poszczególnych odległościach od kombinatu wykazywała wyraźne uporządkowanie od wartości najwyższych w odległości 2 km do wartości najniższych w odległości 8 km od kombinatu. Przestrzenne zróżnicowanie większości cech kształtowało się koncentrycznie względem kombinatu (np.: Ca^{2+} i Mg^{2+}), z tendencją do wydłużenia w kierunku wschodnim (np.: pH, F^- , SO_4^{2-}). Nieregularne zmiany przestrzenne wykazywało stężenie

Tabela 3. Charakterystyki statystyczne składu chemicznego pokrywy śnieżnej w obszarze badań

Statistical characteristics of the chemical composition of snow cover from the study area

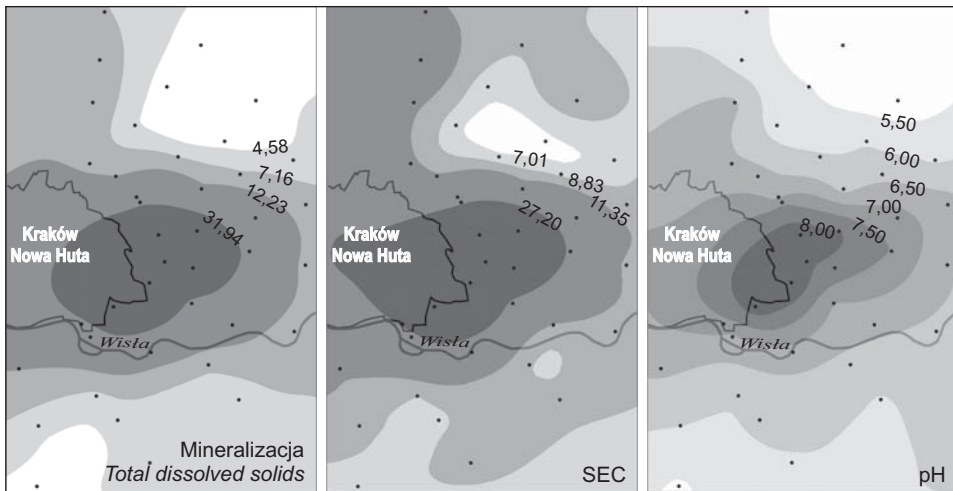
Cechy <i>Feature</i>	<i>n</i>	Średnia <i>Mean</i>	Mediana <i>Median</i>	Mini- mum <i>Mini- mum</i>	Maksi- mum <i>Maximum</i>	Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i>	Współczynnik zmienności <i>Coefficient of variability Cv (%)</i>
pH	40	5,95	6,55	8,54	4,87	5,62	95
SEC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	40	18,60	10,07	4,37	83,03	19,33	104
H^+	40	0,0011	0,0003	0,0000	0,0135	0,0024	211
Ca^{2+}	40	3,72	1,16	0,23	18,52	5,01	135
Mg^{2+}	40	0,66	0,35	0,03	2,55	0,72	109
Na^+	40	0,16	0,12	0,04	1,31	0,20	124
K^+	40	0,07	0,05	0,01	0,53	0,08	124
NH_4^+	40	0,36	0,35	0,22	0,70	0,09	24
Li^+	15	0,0003	0,0002	0,0001	0,0007	0,0002	61
HCO_3^-	40	11,10	4,52	0,42	49,45	14,09	127
SO_4^-	40	0,65	0,56	0,16	1,63	0,37	57
Cl^-	40	0,63	0,57	0,27	2,27	0,33	53
NO_3^-	40	0,48	0,44	0,16	1,02	0,22	46
NO_2^-	28	0,02	0,01	0,01	0,10	0,02	98
PO_4^{3-}	12	0,051	0,024	0,015	0,255	0,067	132
F^-	39	0,043	0,019	0,005	0,149	0,044	102
Br^-	3	0,012	0,014	0,009	0,014	0,003	21
Suma jonów <i>Total dissolved solids</i>	40	17,90	8,38	3,03	73,76	19,88	111
Suma jonów <i>Total dissolved solids</i> ($\text{mval}\cdot\text{dm}^{-3}$)	40	0,49	0,24	0,09	2,03	0,54	109

n – liczba próbek/number of samples.

Opracowanie własne./Authors' own elaboration.

jonów K^+ i Na^+ , natomiast stężenia jonów Cl^- i NO_3^- wzrastały wraz z oddalaniem od kombinatu (ryc. 3).

W odległości 2 km od kombinatu skład chemiczny zdominowany był wśród anionów przez HCO_3^- ($44,9\%$ $mval \cdot dm^{-3}$), a wśród kationów – przez Ca^{2+} ($38,2\%$ $mval \cdot dm^{-3}$), zaś wraz z oddalaniem od kombinatu ich udział stopniowo się zmniejszał (odpowiednio do $24,2\%$ i $22,8\%$). Wzrastał natomiast udział pozostałych anionów i kationów, szczególnie Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ i Na^+ (ryc. 4).



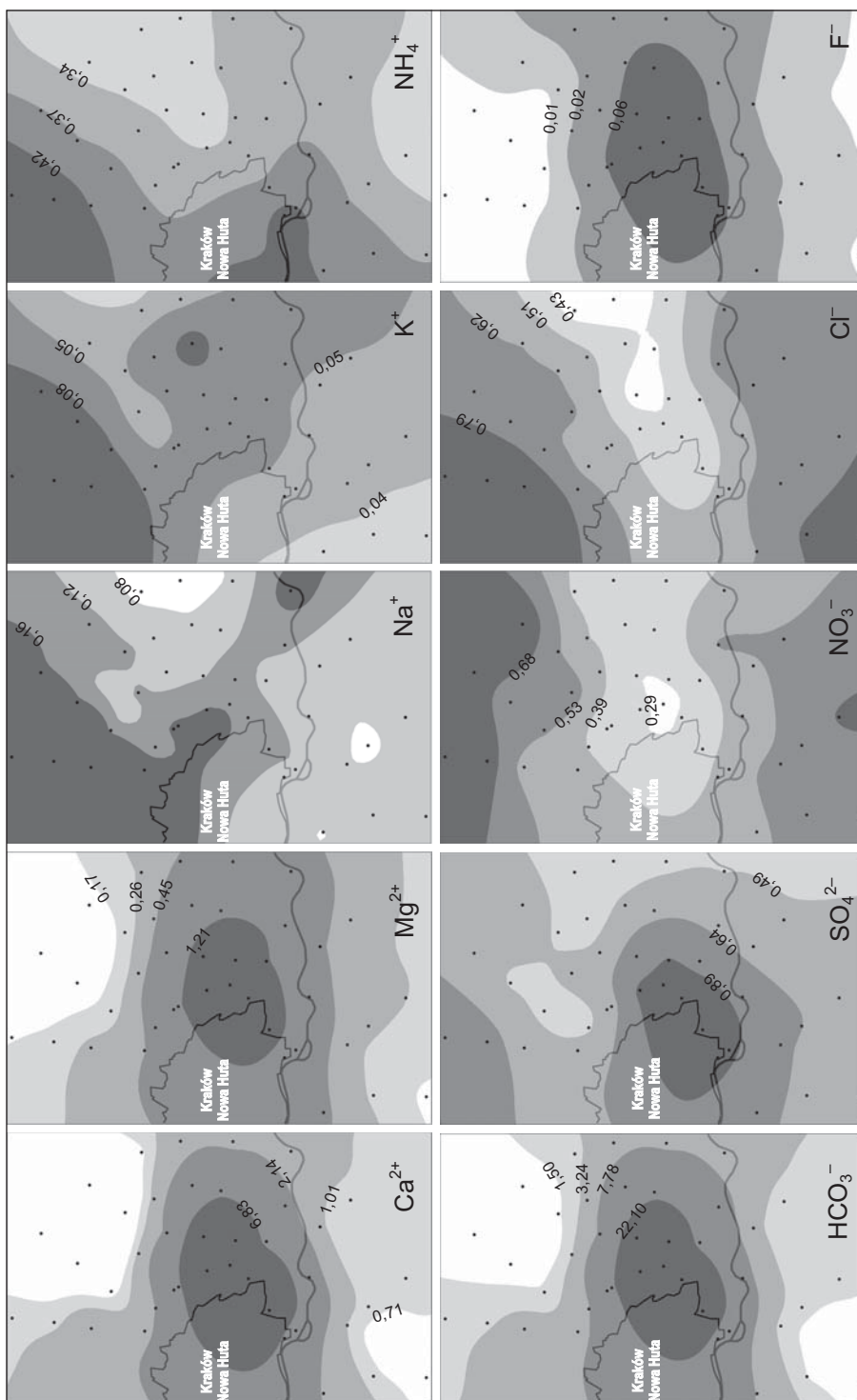
Ryc. 2. Przestrzenne zróżnicowanie sumy jonów ($mg \cdot dm^{-3}$), przewodności elektrolitycznej właściwej (SEC, $\mu S \cdot cm^{-1}$) oraz odczynu wody (pH) we wschodniej części aglomeracji krakowskiej

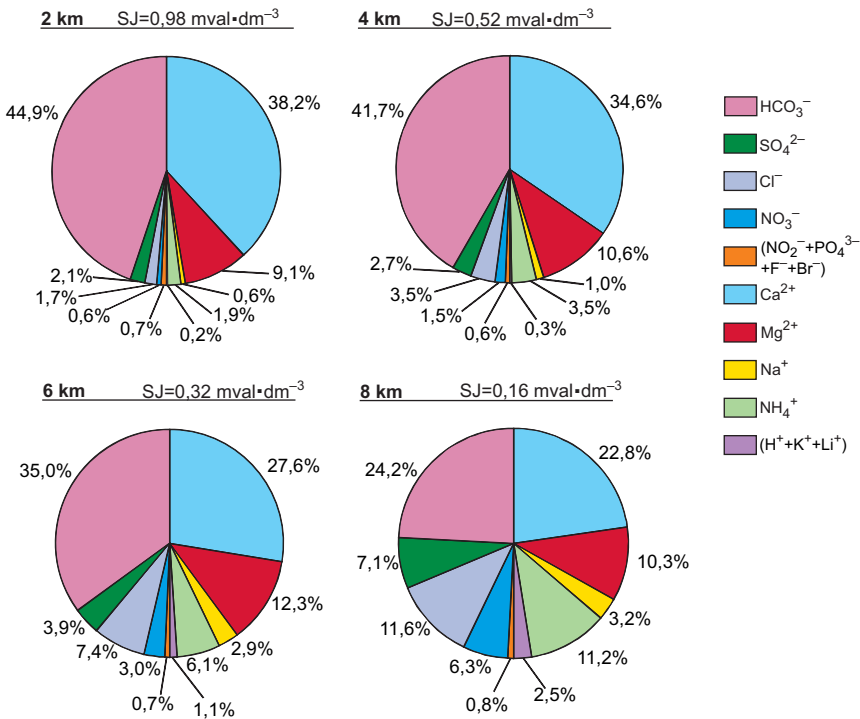
Spatial variability to total ion concentration ($mg \cdot dm^{-3}$), specific electric conductance ($\mu S \cdot cm^{-1}$), and water pH in the eastern part of Poland's Kraków agglomeration

Analiza korelacji między cechami fizykochemicznymi w strefach wewnętrznej (2 i 4 km) i zewnętrznej (6 i 8 km) wykazała szereg prawidłowości (tab. 4, 5). Zarówno w wewnętrznej, jak i w zewnętrznej strefie dominowały korelacje dodatnie, wysokie i bardzo wysokie. W strefie wewnętrznej prawie pełne korelacje zaobserwowano pomiędzy odczynem i HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} i F^- . W strefie zewnętrznej korelacje były słabsze; szczególnie dotyczyło to takich cech jak: przewodność, odczyn, HCO_3^- , Ca^{2+} i SO_4^{2-} . Jednakże w tej strefie

Ryc. 3. Przestrzenne zróżnicowanie stężenia wybranych jonów ($mg \cdot dm^{-3}$) we wschodniej części aglomeracji krakowskiej. Rozkład przestrzenny jonów wyznaczony metodą kwantyli

Spatial variability to concentration ($mg \cdot dm^{-3}$) of selected ions in the eastern part of the Kraków agglomeration. A quantile method was applied in extrapolating the spatial distribution of ions.





Ryc. 4. Średni procentowy udział jonów w sumie jonów wyrażonej w $\text{mval}\cdot\text{dm}^{-3}$ w odległościach 2, 4, 6 i 8 km od kombinatu

Mean concentration of ions as a percentage of total ion concentration expressed in $\text{meq}\cdot\text{dm}^{-3}$ at designated distances from the steel plant: of 2, 4, 6 and 8 km

grubość pokrywy śnieżnej była częściej skorelowana z pozostałymi cechami niż w strefie wewnętrznej. Większość cech była ujemnie skorelowana z grubością pokrywy śnieżnej – tam, gdzie była większa, stężenie jonów było mniejsze.

Dyskusja

W okresie poprzedzającym badania reakcje pomiędzy pyłami, śniegiem i wodą zachodziły przez ponad 2 miesiące.

Porównanie wyników z wynikami badań przeprowadzonych w latach 1977–1978 (Zając i Grodzińska, 1982) wskazuje obecnie na wielokrotnie mniejsze stężenie jonów. W przypadku SO_4^{2-} stężenie jest ponad 35-krotnie mniejsze. Może być to związane z blisko 6-krotnym obniżeniem emisji SO_2 przez kombinat w ciągu ostatnich 30 lat (Choma i inni, 1999). Rozkład przestrzenny SO_4^{2-} może być uwarunkowany przez opad pyłu wzbogaconego o gips pochodzący

z kombinatu oraz PMO (Wilczyńska-Michalik, 1981). Znacznie większe różnice (odpowiednio 160- i 130-krotne) wystąpiły w przypadku stężeń Ca^{2+} i Mg^{2+} (tab. 6). Należy nadmienić, że na chemizm śniegu mają wpływ uwarunkowania meteorologiczne w czasie tworzenia pokrywy śnieżnej (m.in. liczba dni z inwersją temperatury powietrza, siła i kierunek wiatru, liczba cykli wytapiania), które komplikują interpretację wyników. Pomimo to stwierdzona różnica stężeń jonów jest znacząca i świadczy o zdecydowanie mniejszej antropopresji.

Tabela 4. Macierz korelacji cech fizykochemicznych, składu chemicznego i grubości śniegu w strefie wewnętrznej (2–4 km) obszaru badań ($n=20$, $p < 0,05$)
Correlation matrix for physicochemical properties, chemical composition and thickness of snow cover in the inner zone (2–4 km; $n=20$, $p < 0.05$)

Cechy Parameters	h												
pH		pH											
SEC		0,93	SEC										
Ca^{2+}	-0,46	0,98	0,90	Ca^{2+}									
Mg^{2+}	-0,53	0,96	0,88	0,98	Mg^{2+}								
Na^+						Na^+							
K^+						0,46	K^+						
NH_4^+								NH_4^+					
HCO_3^-	-0,48	0,96	0,84	0,98	0,97				HCO_3^-				
SO_4^{2-}		0,70	0,82	0,69	0,63				0,61	SO_4^{2-}			
Cl^-		-0,48	-0,48			0,52					Cl^-		
NO_3^-	0,48	-0,61		-0,62	-0,66				-0,68		0,46	NO_3^-	
F^-		0,92	0,85	0,95	0,93				0,93	0,63	-0,52	-0,59	F^-
Suma jonów Total Dissolved Solids		0,96	0,98	0,95	0,93				0,90	0,77	-0,50	-0,52	0,91

h – grubość pokrywy śnieżnej;
puste pola oznaczają korelacje nieistotne statystycznie.

h – thickness of snow cover;
non-significant correlations are in empty fields.

W porównaniu do lat 1970. rozkład przestrzenny stężeń nie wykazuje większych różnic; w pobliżu kombinatu stwierdzono największe stężenie Ca^{2+} i Mg^{2+} , które obniżało się wraz z oddalaniem na wschód. W rozkładzie przestrzennym stężenia tych jonów obserwuje się wydłużenie w kierunku wschodnim, co nawiązuje do rozkładu opadu pyłów (Tymińska-Zawora i Trafas, 1982; Lewińska, 1988; Grodzińska, 1996; *Raport o stanie...*, 2005). Głównymi emitorami pyłów we wschodniej części aglomeracji Krakowa są ArcelorMittal,

cementownia, elektrociepłownia oraz PMO (Turzański i Paula-Wilga, 2002). Największą emisją wapnia cechuje się kombinat metalurgiczny oraz cementownia, ponieważ w składzie mineralnym pyłów dominuje kalcyt (Wilczyńska-Michalik, 1981), w mniejszym stopniu PMO, natomiast pozostałe zakłady emitują znikome jego ilości. W przypadku emisji magnezu dominuje PMO oraz kombinat; pozostałe zakłady emitują znikome ilości (Garścia i Zająć, 1982; Garścia i Sadowska-Janusz, 1986; Turzański i Paula-Wilga, 2002).

Tabela 5. Macierz korelacji cech fizykochemicznych, składu chemicznego i grubości śniegu w strefie zewnętrznej (6–8 km) obszaru badań ($n=19$, $p < 0,05$)

Correlation matrix for physicochemical properties, chemical composition and thickness of snow cover in the outer zone (6–8 km; $n=19$, $p < 0.05$)

Cechy Parameters	h												
pH	-0,74	pH											
SEC		0,61	SEC										
Ca ²⁺	-0,62	0,93	0,78	Ca ²⁺									
Mg ²⁺	-0,55	0,79	0,69	0,89	Mg ²⁺								
Na ⁺						Na ⁺							
K ⁺						0,60	K ⁺						
NH ₄ ⁺								NH ₄ ⁺					
HCO ₃ ⁻	-0,60	0,83	0,87	0,92	0,92				HCO ₃ ⁻				
SO ₄ ²⁻										SO ₄ ²⁻			
Cl ⁻						0,61				0,54	Cl ⁻		
NO ₃ ⁻	0,58	-0,63				0,52				0,75	0,73	NO ₃ ⁻	
F ⁻	-0,50	0,83	0,83	0,90	0,87				0,96		-0,47		F ⁻
Suma jonów Total dis- solved solids	-0,57	0,81	0,90	0,92	0,92				0,99				0,95

h – grubość pokrywy śnieżnej;

puste pola oznaczają korelacje nieistotne statystycznie;

użyto 19 analiz składu chemicznego wody, ponieważ F⁻ wystąpił w jednym przypadku poniżej limitu detekcji.

h – thickness of snow cover;

non-significant correlations are in empty fields;

19 samples were used since the F⁻ concentration was below detection limit in one sample.

Odczyn cechował się podobnym rozkładem przestrzennym, jednakże jego wartości w 2006 r. były o ponad jedną jednostkę pH niższe niż w latach 1970. (tab. 6), choć ciągle w zakresie wartości podwyższonych. Odczyn taki związany jest z depozycją pyłów alkalizujących (Turzański i Godzik, 1997; *Raport o stanie...*, 2005). W 2006 r. odczyn śniegu wykazywał silny związek z Ca²⁺ ($r=0,98$

w strefie wewnętrznej, $r=0,93$ w strefie zewnętrznej) i Mg^{2+} (odpowiednio $r=0,96$ i $r=0,79$), co prawdopodobnie było związane z depozycją pyłów emitowanych przez zakłady, mogących wpłynąć na alkalizację środowiska (Turzański i Godzik, 1997). Na obniżenie odczynu opadów atmosferycznych w obszarach przemysłowo-zurbanizowanych mają wpływ przede wszystkim silne kwasy nieorganiczne tj. H_2SO_4 oraz HNO_3 pochodzące z emisji SO_2 oraz NO_x (Liknes i Bormann, 1974; Galloway i inni, 1976; Kasina, 1976). C. van Bowersox i R. de

Tabela 6. Porównanie średnich stężeń Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} oraz odczyn w próbach śniegu zebranych w odległości poniżej 8 km w kierunku wschodnim od kombinatu metalurgicznego ArcelorMittal Poland w latach 1977, 1978 oraz 2006
Comparison of average Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} concentrations and pH in samples collected less than 8 km east of the steel mill in 1977, 1978 and 2006

Źródło danych <i>Source of data</i>	Termin pomiaru <i>Time of measurement</i>	Ca^{2+} ($mg \cdot dm^{-3}$)	Mg^{2+} ($mg \cdot dm^{-3}$)	SO_4^{2-} ($mg \cdot dm^{-3}$)	pH
Zajac, Grodzińska (1981)	III 1977	388	96	–	8,8 ¹
	I 1978	2412	488	31	9,8 ¹
	II 1978	139	32	21,6	9,5 ¹
	średnia <i>mean</i>	979	205	26,33	9,4 ¹
Badania własne <i>This studies</i> ³	III 2006	7,32	1,25	0,73	6,87 ²
Iloraz <i>Quotient</i> ⁴		134	164	36	1,4

¹ w temperaturze 0°C.

² w temperaturze laboratoryjnej 20°C.

³ średnia wartość stężenia i pH została obliczona dla zakresu punktów poboru śniegu H1-H4 i I1-I4.

⁴ iloraz wartości średniej cech w latach 1980. (Zajac i Grodzińska, 1981) i badań własnych.

¹ at a temperature of 0°C.

² at the laboratory temperature of 20°C.

³ average concentration and pH were determined for snow samples H1-H4 and I1-I4.

⁴ product of mean concentration and pHs from research done in 1980s. (Zajac and Grodzińska, 1981) and values obtained during the present research.

Pena (1980) wskazują, że odczyn opadów śniegu jest ujemnie zależny od stężenia azotanów. Taka zależność jest obserwowana zarówno w strefie wewnętrznej, jak i zewnętrznej. Dodatnia zależność pomiędzy stężeniem SO_4^{2-} i pH w strefie wewnętrznej może być związana z depozycją pyłów wzbogaconych o gips z kombinatu i PMO (Garścia i Sadowska-Janusz, 1986), w mniejszym zaś stopniu wynika z przemian gazowych SO_2 emitowanego przez kombinat.

Pomimo znaczącego udziału NH_4^+ w strukturze składzie chemicznym (maks. 37% $mval \cdot dm^{-3}$) nie stwierdzono istotnego związku korelacyjnego z pH (Turzański

ski, 1991). Taka zależność wynika z tego, że stężenie NH_4^+ jest mało zróżnicowane, o czym świadczy niski współczynnik zmienności ($Cv=24\%$, tab. 3).

Stężenia jonów mających wpływ na zanieczyszczenie opadów były, według klasyfikacji W. Jansena i innych (1988), nieznaczne (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+) lub lekko podwyższone (Cl^- i Na^+). Nie wykryto również podwyższonych stężeń litu, jak miało to miejsce w przypadku badań składu chemicznego pokrywy śnieżnej wokół fabryki metalurgicznej w Karelii (Lebedev i inni, 2003).

Podobnie jak w przypadku badań W. Lenarta i W. Nowickiego (1984), należy podkreślić wpływ kierunku wiatru na wydłużenie się rozkładów przestrzennych niektórych cech fizykochemicznych. Rozkłady przestrzenne stężeń SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , pH oraz mineralizacji wskazują, że były one kształtowane przez wiatr z sektora zachodniego.

Na początku XXI wieku obserwuje się znaczne obniżenie wielkości depozycji zanieczyszczeń w punktach monitoringu WIOŚ. Należy to łączyć ze znaczną redukcją produkcji kombinatu, a także z zastosowaniem nowoczesnych technologii „przyjaznych środowisku”. Nie bez znaczenia jest to, że w ramach restrukturyzacji wiele nierentownych działów kombinatu przestało funkcjonować (<http://www.arcelormittal.com/poland>). Zanieczyszczenia związane z rozbudową aglomeracji krakowskiej oraz wzrostem transportu samochodowego (droga krajowa 79, droga wojewódzka 772) mogły ulec zwiększeniu w latach 1978–2006. Jednakże, przy przyjętej skali przestrzennej niniejszych badań, dostawa zanieczyszczeń z takich źródeł nie jest identyfikowana. Silniejsze związki pomiędzy poszczególnymi cechami fizykochemicznymi oraz składem chemicznym w strefie wewnętrznej sugerują istnienie skoncentrowanego źródła zanieczyszczeń. Strefa wewnętrzna nawiązuje do zasięgu maksymalnej suchej depozycji pyłów w pobliżu kombinatu (Lewińska, 1988).

Warto zauważyć, że na obszarze badań średnie stężenie HCO_3^- oraz Mg^{2+} było ponad 10-krotnie wyższe niż średnie stężenie tych jonów w świeżym śniegu na zachód od Krakowa (Kasina, 2008b). Ponadto, średnie stężenie Ca^{2+} oraz średnia mineralizacja na zachód od Krakowa były odpowiednio 4- i 2-krotnie niższe, natomiast średnie stężenia pozostałych jonów były zbliżone (Kasina, 2008b). Średnia mineralizacja była ponad dwukrotnie niższa od sumy jonów w śniegu w pobliżu Zakładów Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku (Lenart i Nowicki, 1984). Średni odczyn śniegu w odległości 2 km od kombinatu był o około pół jednostki wyższy niż w pobliżu cementowni w Opolu (Sporek i Sporek, 2008). Ponadto należy zwrócić uwagę, że średnie stężenia jonów SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- były odpowiednio 5-, 25- i 13-krotnie wyższe niż stężenia w mało zanieczyszczonym śniegu na Babiej Górze (Łajczak, 2004). Porównanie z badaniami prowadzonymi w innych miejscach w Polsce pozwala stwierdzić, że zanieczyszczenie śniegu w okolicy kombinatu jest zbliżone do innych obszarów zurbanizowanych i przemysłowych. Stężenie wybranych jonów jest zdecydowanie wyższe niż na mało zanieczyszczonych obszarach górskich.

Podsumowanie

W składzie chemicznym śniegu we wschodniej części aglomeracji krakowskiej wśród anionów dominuje HCO_3^- ($11,10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), natomiast wśród kationów Ca^{2+} ($3,72 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Kolejnymi anionami o znacznym udziale są SO_4^{2-} , zaś w mniejszym stopniu Cl^- i NO_3^- , natomiast w przypadku kationów Mg^{2+} i NH_4^+ mają podobne stężenie.

W latach 1970. w rejonie kombinatu stwierdzono podwyższoną wartość pH (>8) i wielokrotnie wyższe stężenie jonów w śniegu niż obecnie. W dalszym ciągu odczyn śniegu jest podwyższony (6,9), co świadczy o depozycji pyłów o charakterze alkalizującym. Jest to wynikiem niższych emisji zanieczyszczeń przez kombinat.

Przestrzenne zróżnicowanie wartości cech fizykochemicznych i stężenie większości jonów ma rozkład koncentryczny, wydłużony w kierunku wschodnim. Najwyższe wartości stężeń występują najbliżej emitora i wraz ze wzrostem odległości ulegają znacznemu zmniejszeniu. Spadek wpływu emitora wraz z odległością odzwierciedla się także w strukturze składu chemicznego śniegu – zmniejsza się udział dominujących jonów HCO_3^- i Ca^{2+} .

Najbliżej kombinatu (strefa wewnętrzna 2–4 km) stwierdzono silniejsze związki korelacyjne między jonami niż w strefie zewnętrznej (6–8 km).

Piśmiennictwo

- ArcMap 9.2, 2006, ESRI Inc., www.esri.com. (20.10.2008).
- Bales R.C., Davis R.E., Williams M.W., 1993, *Tracer release in melting snow: diurnal and seasonal variations*, Water Resources, 25, s. 1869–1877.
- Choma M., Gil M., Kałuży V., Lenczowska K., Mikrut L., 1999, *Huta im. Tadeusza Sendzimiry w Krakowie 1949–1999 r.*, Firma Wydawnicza Trans-Krak, Kraków.
- Falarz M., 2007, *Pokrywa śnieżna*, [w:] D. Matuszko (red.), *Klimat Krakowa w XX wieku*, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ, Kraków, s. 139–147.
- Galloway J. N., Likens G.E., Edgerton E.S., 1976, *Hydrogen ion speciation in the acid precipitation of the northeastern United States*, Water Air and Soil Pollution, 6, s. 423–433.
- Garlicki S., 1990, *Kraków ekologicznie zagrożonym obszarem specjalnie chronionym*, [w:] M. Gumińska, A. Delorme (red.), *Klęska ekologiczna Krakowa*, Polski Klub Ekologiczny, Kraków, s. 132–140.
- Garścia E., Zając K.P., 1982, *Zawartość metali w pyłach emitowanych przez zakłady przemysłowe aglomeracji krakowskiej*, Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, 684, Sozologia i Sozotechnika, 14, Kraków, s. 51–57.
- Garścia E., Sadowska-Janusz D., 1986, *Ocena wielkości emisji zanieczyszczeń oraz metali ciężkich i alkalicznych z Huty im. Lenina i cementowni Nowa Huta*, Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, 1031, Sozologia i Sozotechnika, 21, Kraków, s. 9–20.

- Grodzińska K., 1996, *Monitoring ekologiczny województwa krakowskiego w latach 1993–1995*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Kraków.
- Helliwell R.C., Soulsby C., Ferrier R.C., Jenkins A., Harriman R., 1998, *Influence of snow on the hydrology and hydrochemistry of the Alt a'Mharcaidh, Cairngorm mountains, Scotland*, Science of the Total Environment, 117, s. 59–70.
- Hess M., 1968, *Klimat terytorium miasta Krakowa. Środowisko geograficzne miasta Krakowa*, Folia Geographica, seria Geographica Physica, 1, s. 35–95.
- Jansen W., Block A., Knaack J., 1988, *Kwaśne deszcze, historia, powstanie, skutki*, Aura, 4, s. 18–19.
- Kasina M., 2008a, *Ilość i jakość wody w pokrywie śnieżnej na obszarach chronionych w rejonie Krakowa*, [w:] J. Partyka, J. Pociask-Karteczka (red.), *Wody na obszarach chronionych*, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ, Ojcowski Park Narodowy, Komisja Hydrologiczna PTG, Kraków, s. 155–157.
- , 2008b, *Zróżnicowanie chemizmu pokrywy śnieżnej na obszarze między Górnośląskim Okręgiem Przemysłowym a Krakowem*, Prace Geograficzne UJ, Kraków, 120, s. 51–64.
- Kasina S., 1976, *On precipitation acidity in Southeastern Poland*. *Atmospheric Environment*, 14, 11, s. 1223–1239.
- Kondracki J., 2000, *Geografia regionalna Polski*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Lebedev A., Sinikova N., Nikolaeva S., Poliakova O., Khrushcheva M., Pozdnyakov S., 2003, *Metal and organic pollutants in snow surrounding an iron factory*, Environmental Chemistry Letters, 1, s. 107–112.
- Lach J., Morawska-Horawska M., Ziętara T., 1996, *Tendencje zmian w zanieczyszczeniu powietrza w Krakowie po II wojnie światowej*, Folia Geographica, seria Geographica Physica, 26–27, s. 39–57.
- Lenart W., Nowicki W., 1984, *Chemizm pokrywy śnieżnej jako test rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza*, Przegląd Geofizyczny, 29, 2, s. 171–179.
- Lewińska J., 1996, *Geneza i rozwój miejskiej wyspy ciepła w Krakowie oraz możliwość jej minimalizacji, Przemiany środowiska i przyrodniczego i procesy rozwojowe miasta Krakowa po II wojnie światowej*, Folia Geographica, seria Geographica Physica, 26–27, s. 33–38.
- , 1988, *Klimat III*, [plansza w:] K. Trafas (red.), *Atlas Miasta Krakowa*, Państwowe Przedsiębiorstwo Wydawnictw Kartograficznych, Warszawa-Wrocław, s. 13.
- Liknes G.E., Bormann F.H., 1974, *Acid rains: a serious regional environmental problem*, Science, 184, s. 1176–1179.
- Łajczak A., 2004, *Pokrywa śnieżna Babiej Góry*, [w:] B.W. Wołoszyn, A. Jaworski, J. Szwarzgryk (red.), *Babiogórski Park Narodowy monografia przyrodnicza*, Komitet Ochrony Przyrody PAN, Babiogórski Park Narodowy, Kraków, s. 179–196.
- Piotrowicz K., 2007, *Temperatura powietrza*, [w:] D. Matuszko (red.), *Klimat Krakowa w XX wieku*, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ, Kraków, s. 99–112.
- Raport roczny*, 2000, Huta im. Tadeusza Sendzimira SA w Krakowie.
- Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2004 roku*, 2005, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Kraków.
- Sporek M., Sporek K., 2008, *Monitoring odczynu śniegu w aglomeracji miejskiej Opola*, Proceedings of ECOpole, 2, 2, s. 489–492.
- Stanisz A., 1998, *Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA PL na przykładach z medycyny*, StatSoft Polska Sp. z o.o., Kraków.
- Stan zanieczyszczenia powietrza w rejonie strefy ochronnej Mittal Steel Poland SA w Krakowie*, 2005, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Kraków.

- STATISTICA (data analysis software system), version 8.0, 2007, StatSoft, Inc., www.statsoft.com.
- Turzański K.P., 1991, *Zanieczyszczenia wód opadowych południowej Polski, Kwaśne deszcze i ich monitoring*. Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, 1433, Sozologia i Sozotechnika, 34.
- Turzański K.P., Godzik B., 1996, *Mokra depozycja zanieczyszczeń w rejonie krakowskim*, [w:] B. Walna, L. Kaczmarek, J. Siepak (red.), *Chemizm i oddziaływanie kwaśnych deszczy na środowisko przyrodnicze. Sesja naukowa 10 czerwiec 1996 r.*, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, s. 11–40.
- , 1997, *Sucha i mokra depozycja pierwiastków w województwie krakowskim w latach 1992–1996*, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie, Kraków.
- Turzański K.P., Paula-Wilga J., 2002, *Raport o stanie środowiska naturalnego miasta Krakowa za lata 1999–2001 z analizą porównawczą pięciolecia 1994–1998*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Kraków.
- Tymińska-Zawora K., Trafas M., 1982, *Wstępne wyniki badań nad zmianami niektórych właściwości gleb wywołanymi opadem pyłu z kombinatu Huta im. Lenina*, Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, 684, Sozologia i Sozotechnika, 14, s. 71–83.
- Woś A., 1999, *Klimat Polski*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Wilczyńska-Michalik W., 1981, *Z badań mineralogicznych pyłów emitowanych przez Hutę im. Lenina w Krakowie*, Polska Akademia Nauk Oddział w Krakowie, Prace Mineralogiczne, 68.
- Van Bowersox C., de Pena R., 1980, *Analysis of precipitation chemistry of a Central Pennsylvania site*, Journal Geophysical Records, 85, 10, s. 5614–5620.
- Velleman P.F., Hoaglin D.C., 1981, *Applications, Basics, and Computing of Exploratory Data*, Duxbury Press, Boston, MA.
- Zajac P.K., Grodzińska K., 1982, *Snow contamination by heavy metals and sulphur in Cracow agglomeration (Southern Poland)*, Water Air and Soil Pollution, 17, 3, s. 269–280.

Zasoby internetowe:

<http://www.krakow.pios.gov.pl/>, strona Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie (20.10.2008).

<http://213.17.128.227/iseo/>, strona Małopolskiej Sieci Monitoringu Ochrony Powietrza (20.10.2008).

<http://www.arcelormittal.com/poland/>, strona ArcelorMittal Poland (30.01.2010).

[Wpłynęło: grudzień 2009; poprawiono: czerwiec 2010 r.]

ŁUKASZ STACHNIK, JOANNA PLENZLER, MIROSŁAW ŻELAZNY

INDUSTRIAL PLANTS IN THE EASTERN PART
OF THE KRAKÓW AGGLOMERATION
AS A SOURCE OF SNOW-COVER POLLUTION

The purpose of the research presented has been to assess the spatial variability to physical and chemical properties of snow cover in the vicinity of the ArcelorMittal Poland steel plant near Kraków, as one of the main sources of air pollution in the Kraków metropolitan area. On March 10th and 11th 2006, snow samples were collected at 40 different sampling sites located within four different distances of the plant. The inner zone consisted of sites located 2 and 4 km away from the steel plant, the outer zone of sites located 6 and 8 km away. Once snow had been melted, its chemical composition was determined using a DIONEX ICS-2000 chromatograph. Snow pH and specific electric conductance (SEC) were also measured using a multi-functional ELMETRON CX-721 meter. Physical and chemical properties were interpolated using an ordinary kriging method. The total concentration of most ions were found to be progressively lower at greater distances from the steel plant. Thus values for total dissolved solids were about six times greater in snow 2 km from the plant as opposed to 8 km away (0.98 v. 0.16 meq \cdot dm $^{-3}$). Reaction ranged from moderately alkaline (8.54 pH $_{\max}$) at a distance of 2 km to moderately acidic (4.87 pH $_{\min}$) at a distance of 8 km. The concentrations of most ions were lower at greater distances from the plant, and indeed the spatial variability to snow characteristics exhibited a concentric pattern (e.g. for Ca $^{2+}$, Mg $^{2+}$), albeit with a tendency towards elongation in an easterly direction (e.g. for pH, F $^{-}$). However, Cl $^{-}$ and NO $_3^{-}$ concentrations were in fact higher at greater distances from the steel plant. Snow from the inner zone was characterized by considerable concentrations of HCO $_3^{-}$ and Ca $^{2+}$, while that from the outer featured a more diverse chemical composition, with HCO $_3^{-}$ and Ca $^{2+}$ concentrations progressively lower at growing distances from the steel plant. Ca $^{2+}$, Mg $^{2+}$, and SO $_4^{2-}$ concentrations were nevertheless one or two orders of magnitude lower than those obtained in 1977 and 1978, indicating that today's steel plant is much less of a polluter than its predecessor of thirty years ago.