

Załącznik nr 2A
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego
dr Iwony Kurzycy

AUTOREFERAT
PRZEDSTAWIAJACY
OPIS OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Spis treści:

	Str.
1. Wykształcenie (posiadane dyplomy, stopnie naukowe).	5
2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.	5
3. Osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki:	6
a) tytuł osiągnięcia naukowego,	6
b) spis cyklu publikacji powiązanych tematycznie,	6
c) wprowadzenie,	7
d) hipotezy badawcze i cele naukowe osiągnięcia,	8
e) omówienie wyników badań i ich wykorzystania na podstawie wybranych prac:	9
– Metody badawcze stosowane do oznaczania azotu nieorganicznego w próbkach wód (H1-H3);	9
– Rzetelny eksperyment – wiarygodny i porównywalny wynik (H4);	13
– Reaktywny azot atmosferyczny – status quo (H5);	15
– Specjacja azotu nieorganicznego w komponentach środowiska ekosystemów chronionych: Wielkopolski Park Narodowy (H5, H6) i Tatrzański Park Narodowy (H7, H8);	17
– Narzędzia wspierające interpretację danych środowiskowych (H9, H10);	23
f) podsumowanie oraz najważniejsze osiągnięcia wynikające z cyklu powiązanych tematycznie prac.	28
4. Pozostałe osiągnięcia naukowo – badawcze.	30

1. Wykształcenie (posiadane dyplomy, stopnie naukowe).

-
- 2006 Doktor nauk chemicznych; Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu; tytuł pracy: „Badania składu chemicznego opadów atmosferycznych”, promotor: prof. dr hab. Jerzy Siepak
- 2004 Studia Podyplomowe na Wydziale Chemii Politechniki Gdańskiej – „Analityka zanieczyszczeń środowiska i żywności”
- 2001 Magister chemii; Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu; tytuł pracy: „Synteza i charakterystyka betain N,N'-dimetylopiperazyny oraz ich kompleksów z kwasami mineralnymi”, promotor: prof. dr hab. Zofia Dega-Szafran

2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

-
- 2014-aktualnie Adiunkt w Pracowni Analizy Wody i Gruntów na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu;
kierownik: prof. UAM dr hab. Marcin Frankowski
- 2006-2014 Adiunkt w Zakładzie Analizy Wody i Gruntów na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu;
kierownik: prof. dr hab. Jerzy Siepak
- 2009 Urlop macierzyński
- 2007 Urlop macierzyński

3. Osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki:

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

**ZASTOSOWANIE METOD CHROMATOGRAFICZNEGO ROZDZIELANIA
DO ANALIZY SPECJACYJNEJ AZOTU NIEORGANICZNEGO
W ANALITYCE CHEMICZNEJ I ŚRODOWISKOWEJ**

b) spis cyklu publikacji powiązanych tematycznie:

- H1: Michalski R., Kurzyca I.; Determination of nitrogen species (nitrate, nitrite and ammonia ions) by ion chromatography (review); Polish Journal of Environmental Studies 15 (2006) 5-18.
- H2: Niedzielski P., Kurzyca I., Siepak J.; A new tool for inorganic nitrogen speciation study: simultaneous determination of ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples; Analytica Chimica Acta 577 (2006) 220-224.
- H3: Kurzyca I., Niedzielski P., Frankowski M.; Simultaneous speciation analysis of inorganic nitrogen with the use of ion chromatography in highly salinated environmental samples; Journal of Separation Science 39 (2016) 3482-3487.
- H4: Kurzyca I., Walna B., Siepak J.; Reliability and comparability – crucial aspects of research on atmospheric precipitation; International Journal of Environmental Analytical Chemistry 89 (2009) 901-916.
- H5: Siepak J., Kurzyca I.; Speciation analysis of nitrogen and sulphur compounds being atmosphere pollutants; Polish Journal of Environmental Studies 16 (2007) 271-275.
- H6: Walna B., Kurzyca I.; Evaluation of bulk deposition in protected woodland area in western Poland; Environmental Monitoring and Assessment 131 (2007) 13-26.
- H7: Kurzyca I., Choiński A., Kaniecki A., Siepak J.; Water ecosystems affected by human impact within the protected area of the Tatra National Park (Poland); Oceanological and Hydrobiological Studies 38 (2009) 77-86.
- H8: Kurzyca I., Choiński A., Pociask-Karteczka J., Ławniczak A., Frankowski M.; Terms and conditions of high-mountain lake ice-cover chemistry (Carpathians, Poland); Journal of Glaciology 61 (2015) 1207-1212.
- H9: Astel A., Walna B., Simeonov V., Kurzyca I.; Multivariate statistics as means of tracking atmospheric pollution trends in Western Poland; Journal of Environmental Science and Health Part A 43 (2008) 313-328.
- H10: Kolendowicz L., Bednorz E., Walna B., Kurzyca I.; Episodes of extreme rainwater pollution and its relationship with synoptic situation (Wielkopolski National Park, Poland); Journal of Atmospheric Chemistry 68 (2011) 89-105.

c) wprowadzenie

Współczesna chemia analityczna jest pojęciem bardzo szerokim, co wynika zarówno z wykorzystania wiedzy z zakresu wielu dziedzin naukowych, jak i z kompleksowej natury zadań jakim służy w różnych obszarach działalności człowieka. Ponadto dynamizacja życia i przyrost wiedzy generują nowe potrzeby, co przekłada się na systematyczny jej rozwój, wzmacniany przez komercjalizację i utylitaryzm badań. Fakty te, oraz wygórowane oczekiwania odbiorców wiążą się z wysokimi wymaganiami stawianymi wobec użytkowników. W zależności od obszaru zastosowania przyjęte kryteria wymuszają uzyskanie wyniku szybko, precyzyjnie, dokładnie, na niskim poziomie stężeń, niskim kosztem, z niewielkiej próbki, etc. Niewątpliwą zaletę stanowi szeroki zakres dostępnych metod, zarówno tych konwencjonalnych, jak i bardzo nowoczesnych, pozwalający na oznaczenie dowolnych parametrów, w różnych dostępnych próbkach.

Analityka środowiskowa to szczególny przypadek badań interdyscyplinarnych, gdzie analityka chemiczna stanowi podstawowe narzędzie do pozyskania informacji na temat różnych komponentów środowiska. Wnioski z badań w obszarze analityki środowiskowej stanowią nieocenione źródło wiedzy na temat procesów zachodzących w ekosystemach, dostarczają informacji o istotnym znaczeniu dla nauki, jak również pozwalają na wdrażanie działań mających na celu zabezpieczenie pożądaných warunków życia na Ziemi.

Co istotne, szerokie spektrum narzędzi analitycznych, duża łatwość w pozyskiwaniu wyników badań analitycznych oraz skomplikowane procesy środowiskowe niosą za sobą ryzyko uzyskania informacji nieprawdziwych. Eksperymentator zobligowany jest więc do precyzyjnego przygotowania planu badań w aspekcie stawianego problemu badawczego i merytorycznej weryfikacji każdego z etapów standardowej procedury badawczej. Strategia ta stanowi podstawę rozważań, jaką przyjęto w cyklu wybranych prac, przedstawionych jako osiągnięcie naukowe.

Tematyka niniejszego osiągnięcia dotyczy jednego z poważniejszych, aktualnych, globalnych problemów. Wzrost obecności reaktywnego azotu w środowisku przyrodniczym człowieka, spowodowany presją antropogeniczną, stanowi zagrożenie dla ekosystemów zarówno tych naturalnych, jak i przekształconych przez człowieka. Najpoważniejsze komplikacje powodują zmiany w obiegu azotu oraz łatwość, z jaką związki azotu ulegają transportowi, szczególnie w atmosferze. Problem ten ewoluuje w czasie i wymaga tym samym stałej kontroli analitycznej oraz kompleksowych badań zgłębiających wiedzę o zachodzących procesach w otoczeniu atmosfery, hydrosfery i geosfery.

Mając na względzie powyższe, osiągnięcie naukowe przedstawia analizę problemu w zakresie wykorzystania analityki chemicznej w badaniach środowiskowych, w szczególności zastosowania metod chromatograficznego rozdzielania do analizy specyjnej azotu w wodach naturalnych ekosystemów chronionych.

d) hipotezy badawcze i cele naukowe osiągnięcia:

Osiągnięcie naukowe, stanowiące podstawę przedkładanego wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego, obejmuje cykl dziesięciu prac naukowych powiązanych tematycznie, prezentujących różne aspekty badań nieorganicznego azotu w zakresie analityki chemicznej i analityki środowiskowej.

Uwzględniając różne czynniki, zarówno te, które mają wpływ na uzyskanie wyniku, jak i na jego wykorzystanie, oraz mając na uwadze, iż rezultat zadania badawczego jest wypadkową wszystkich etapów procesu uzyskania informacji środowiskowej, wybrane prace obejmują: szczegółową weryfikację metod badawczych oznaczania azotu nieorganicznego (H1-H3) oraz metodyk stosowanych w badaniach środowiskowych (H4), opracowanie nowych metod chromatograficznego rozdzielania do analizy specjacyjnej azotu (H2, H3), wykorzystanie analityki chemicznej w badaniach środowiskowych (H5-H8) oraz wykorzystanie narzędzi wspomagających interpretację wyników (H9, H10). Celem podniesienia jakości przeprowadzonych badań i prezentowanych wyników, prace realizowano w interdyscyplinarnych zespołach badawczych.

Ujęcie problemu z perspektywy analityki chemicznej i środowiskowej determinuje hipotezy badawcze oraz cele naukowe prowadzące do uzyskania wyniku (H1-H5) i jego wykorzystania (H5-H10). Hipotezy oraz przypisane im cele przedstawiono poniżej:

Metody chromatograficznego rozdzielania można zastosować do równoczesnego oznaczenia NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , w próbkach o różnej matrycy.

- Weryfikacja metod badawczych możliwych do zastosowania przy oznaczeniach różnych form azotu w próbkach środowiskowych (H1, H2, H3);
- Opracowanie innowacyjnego rozwiązania analitycznego umożliwiającego szybkie i równoczesne oznaczanie NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , w próbkach o niskiej sile jonowej (H2) i wysokim zasoleniu (H3);

Stosowane metodyki laboratoryjne i terenowe mają wpływ na wynik eksperymentu. Uzyskanie wiarygodnego i porównywalnego z danymi literaturowymi wyniku badań wymaga zastosowania odpowiednich procedur.

- Empiryczna weryfikacja wieloetapowego procesu badań środowiskowych, w zakresie oznaczania azotu nieorganicznego w opadach atmosferycznych (H4);

Ze względu na globalny problem naruszenia bilansu w cyklu azotowym analiza specjacyjna azotu w komponentach ekosystemów chronionych ma priorytetowe znaczenie dla ich ochrony. Określenie profilu depozycji azotu atmosferycznego na obszarach chronionych umożliwia zdefiniowanie oddziaływań dalekiego zasięgu źródeł zanieczyszczeń oraz ich migracji w atmosferze.

- Charakterystyka status quo reaktywnego azotu atmosferycznego (H5);
- Analiza specjacyjna azotu nieorganicznego w opadach atmosferycznych na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego (H5, H6);
- Analiza specjacyjna azotu nieorganicznego w wodach i pokrywie lodowej jezior wysokogórskich na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego (H7, H8);

Zastosowanie narzędzi wspomagających interpretację wyników pozwala na sformułowanie wniosków z badań nie do zaobserwowania w sposób bezpośredni.

- Badania czynników wpływających na ilościowe i jakościowe fluktuacje azotu w atmosferze i opadach atmosferycznych przy wykorzystaniu metod chemometrycznych i meteorologicznych (H9, H10).

e) omówienie wyników badań i ich wykorzystania na podstawie wybranych prac:

Metody badawcze stosowane do oznaczania azotu nieorganicznego w próbkach wód (H1-H3)

Związki azotu stanowią jedne z głównych naturalnych składników wód, jednak ze względu na presję antropogeniczną stężenia różnych form azotu często notuje się na poziomach kwalifikujących je jako zanieczyszczenia. Negatywny wpływ tych zanieczyszczeń na ekosystemy jest dobrze poznany i szeroko dyskutowany, dlatego też oznaczanie azotu w różnego rodzaju próbkach wód jest powszechnie wykonywane w laboratoriach badawczych. Wybór odpowiedniej metody podyktowany jest najczęściej jej możliwościami aplikacyjnymi oraz dostępnością w danym laboratorium.

Weryfikacja metod badawczych w oparciu o dane literaturowe stanowi kwestie dyskutowane w pierwszej z wybranych publikacji (H1). Przekrojowe i syntetyczne ujęcie tematu stanowi źródło informacji o metodach stosowanych do oznaczania azotu nieorganicznego w szerokim spektrum próbek środowiskowych.

Do oznaczania związków azotu nieorganicznego w wodach można wykorzystać metody konwencjonalne: wagowe, miareczkowanie, spektrofotometryczne, elektroanalityczne i najczęściej stosowane - metody spektrofotometryczne. Są one dobrze rozpoznane ze względu na wieloletnie wykorzystanie, posiadają wiele zalet, jak i ograniczeń. Przede wszystkim są łatwo dostępne z powodu względnie niskich kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Metody te są dokładne i charakteryzują się najczęściej akceptowalną granicą oznaczalności, nie zawsze jednak są wystarczająco selektywne, wymagają zastosowania dużej objętości próbki i generują spore ilości często szkodliwych ścieków.

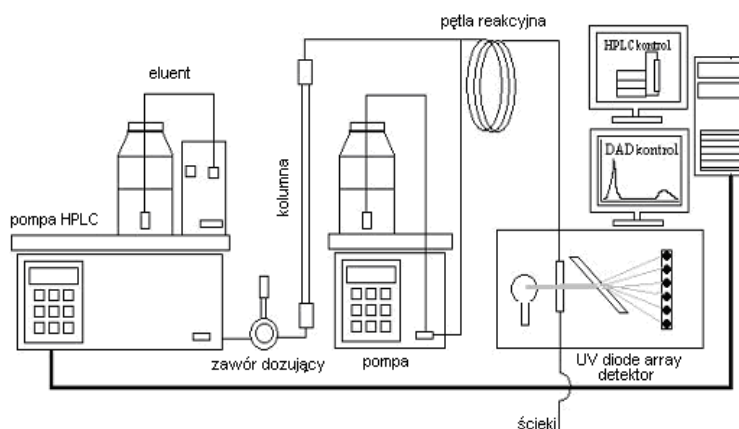
Alternatywę stanowią metody chromatograficzne, stosowane powszechnie już od lat 80. ubiegłego wieku. W tym przypadku dość wysoki koszt inwestycyjny, rekompensują niskie koszty eksploatacyjne, szybki czas wykonywania oznaczeń, niskie granice oznaczalności oraz niewielka ilość próbki potrzebna do analizy. Do oznaczania związków azotu wykorzystuje się najczęściej chromatografię jonową z detekcją konduktometryczną, czasami spektrofotometryczną. Badania NO_2^- , NO_3^- i NH_4^+ wymagają zastosowania kolumn anionowymiennych do oznaczania form utlenionych i kolumn kationowymiennych do oznaczania azotu w formie zredukowanej, w dwóch niezależnych procesach analitycznych.

W literaturze opisano również rozwiązania, których celem było równoczesne oznaczanie NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ (H2, H3), niemniej jednak zaprezentowane układy były bardzo skomplikowane bądź mało efektywne - wymagały częstej regeneracji. Podejmowano próby łączenia dwóch kolumn separacyjnych (anionowymiennej i kationowymiennej) lub dwóch detektorów (spektrofotometryczny i fluorescencyjny). Żaden z wymienionych układów nie znalazł

szerszego wykorzystania aplikacyjnego, układy te były trudne do odtworzenia w innych laboratoriach badawczych i służyły głównie jako układy modelowe.

Mimo szerokiej oferty różnych metodyk, stwierdzono, że równoczesne oznaczanie NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ w próbkach wód stanowi nierozwiązane dotychczas wyzwanie analityczne, dlatego podjęto badania mające na celu opracowanie nowej metody równoczesnej analizy specyjacyjnej azotu nieorganicznego w próbkach wód (H2, H3).

Innowacyjne rozwiązanie łączy dobrze poznane metody konwencjonalne i klasyczny układ chromatograficzny do równoczesnego oznaczania azotu +3, +5 i -3, jako NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ . Zaproponowany układ przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1

Schemat budowy układu analitycznego do analizy specyjacyjnej azotu

Nowo opracowany, oryginalny układ analityczny umożliwił równoczesne oznaczanie azotu w formie utlenionej oraz zredukowanej. Jony NO_3^- i NO_2^- rozdzielane były w kolumnie anionowymiennej, natomiast jon amonowy opuszczał kolumnę analityczną niezatrzymany, w „czasie martwym kolumny”, a następnie poddawany był reakcji derywatywacji pokolumnowej. Zastosowanie detektora UV-Vis z kaskadą diod (DAD) pozwoliło na równoczesne prowadzenie pomiarów spektrofotometrycznych przy różnych długościach fali.

Optymalizacja nowej metody do równoczesnej analizy specyjacyjnej azotu nieorganicznego w próbkach wód o niskiej sile jonowej (H2) obejmowała etap procesu rozdzielania chromatograficznego jonów, derywatywacji jonu amonowego oraz etap detekcji.

Spośród testowanych faz ruchomych wybrano roztwór chlorku sodu, który zapewniał rozdzielenie dwóch form azotu utlenionego, krótki czas retencji jonu amonowego, nie wykazywał powinowactwa do substratów i produktów procesu derywatywacji pokolumnowej jonu amonowego, jak również umożliwiał detekcję.

Opracowanie procesu derywatywacji zakolumnowej jonu amonowego okazało się szczególnie problematyczne i obejmowało zarówno prace konstrukcyjne, jak i optymalizacyjne. Istotnym problemem było przekształcenie jonu amonowego w układ chromoforowy za pomocą odczynnika derywatyzującego w czasie analizy, co umożliwiłoby jego detekcję, oraz redukcja pasma absorpcji molekularnej odczynnika derywatyzującego, celem umożliwienia detekcji jonów utlenionych. Najlepsze wyniki uzyskano dla odczynnika Nesslera (alkaliczny roztwór jodortęcianu potasu, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$), empirycznie ustalając jego stężenie i przepływ. Wyznaczono akceptowalne pasmo absorpcji odczynnika Nesslera, z zachowaniem maksymalnego stosunku

sygnału do szumu, czas potrzebny do przeprowadzenia reakcji derywatywacji oraz gradient przepływu, celem zmniejszenia efektu dyspersji sygnałów dla jonów azotanowych III i V. Ostatnim etapem było dobranie odpowiednich warunków detekcji jonów. Warto podkreślić, że całkowity czas analizy wyniósł tylko 8 minut. Szczegółowe warunki prowadzonych oznaczeń przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Warunki analizy specjacyjnej azotu nieorganicznego

Układ	Ustawienia
HPLC system	
Kolumna	Ion Pac AS14A (250 mm; 4,0 mm; 7 μ m)
Faza ruchoma	10 mmol/l NaCl
Przepływ / ml min ⁻¹	3 (1-4 min); 4 (4-7 min)
Objętość próbki/ μ L	200
Temperatura kolumny / °C	20
UV-Vis dł. fali / nm	205 (NO ₃ ⁻) 208 (NO ₂ ⁻) 425 (NH ₄ ⁺)
Reakcja derywatywacji	
Długość pętli reakcyjnej / mm	1000
Średnica pętli reakcyjnej / mm	0,82
Odczynnik Nesslera	10 %
Przepływ / ml min ⁻¹	1

Zaproponowaną metodę poddano wybranym procedurom walidacyjnym, wyznaczając: zakres liniowości, granice wykrywalności i oznaczalności, precyzję oraz odzysk stosując materiał referencyjny o odpowiedniej matrycy, jak również weryfikując wyniki oznaczeń wykonanych za pomocą nowej metody z inną zwalidowaną metodą (chromatografia jonowa).

Aplikacja nowej metody do analizy próbek rzeczywistych obejmowała badania próbek opadów atmosferycznych o różnej zawartości jonów azotanowych III, V oraz jonu amonowego. Zaproponowana metoda okazała się bardzo dobrym narzędziem do równoczesnego i szybkiego oznaczania jonów NO₃⁻, NO₂⁻ i NH₄⁺ w próbkach wód o niskiej sile jonowej.

Duże zainteresowanie powyższą pracą oraz doświadczenie zespołu badawczego przyczyniły się do opracowania kolejnej oryginalnej metody analitycznej, do analizy specjacyjnej azotu nieorganicznego w próbkach o obciążonej matrycy (H3). W tym celu wykorzystano koncepcję wcześniej skonstruowanego układu oraz poddano modyfikacji opracowaną metodę analityczną, co pozwoliło na poszerzenie jej możliwości aplikacyjnych. Weryfikacja hipotezy o zastosowaniu metod chromatograficznego rozdzielania do równoczesnego oznaczania NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ w próbkach wód o wysokim stopniu mineralizacji obejmowała etap procesu rozdzielania chromatograficznego jonów, derywatywacji jonu amonowego oraz etap detekcji. Na etapie badań modelowych stwierdzono, że stosowana dotychczas faza ruchoma (NaCl) umożliwia rozdzielanie utlenionych i zredukowanej form azotu nieorganicznego w próbkach zasolonych, jak również nie wnosi istotnych zmian w procesie. Racjonalizacji poddano stężenie eluentu.

Komplikacje wynikające z obciążenia matrycy próbki obserwowano na etapie derywatyzacji pokolumnowej jonu amonowego. W zależności od użytego odczynnika derywatyzującego, selektywność tego procesu zależna jest od występowania innych jonów w próbce. W przypadku zastosowania odczynnika Nesslera (alkaliczny roztwór jodortęcianu potasu, $K_2[HgI_4]$) interakcji ulegają, oprócz jonów amonowych, również jony wapnia i magnezu, co wynika z charakterystyki tej reakcji. W metodzie zaproponowanej przez Nesslera stosuje się sól Seignetta (winian sodu i potasu; $KOOC(CHOH)_2COONa \times 4H_2O$), celem kompleksowania jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} , występujących w wysokich stężeniach w próbce. Do dalszych badań wykorzystano mieszaninę roztworów: derywatyzującego oraz kompleksującego czynniki przeszkadzające, optymalizując stosunek obu odczynników, w zależności od stężenia jonów wapnia i magnezu w próbce.

Ocenie poddano również zakres stosowalności metody w zależności od zawartości chlorku sodu w próbce, określając jego maksymalne stężenie, które nie wpływa ujemnie na proces analityczny.

Dla nowej metody przeprowadzono wybrane procedury walidacyjne (tabela 2), wyznaczając: granice wykrywalności i oznaczalności, odtwarzalność, powtarzalność, precyzję, sprawdzając odzysk metody, oraz porównując uzyskane wyniki badań modelowych z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu innej, zwalidowanej metody (spektrofotometrycznej).

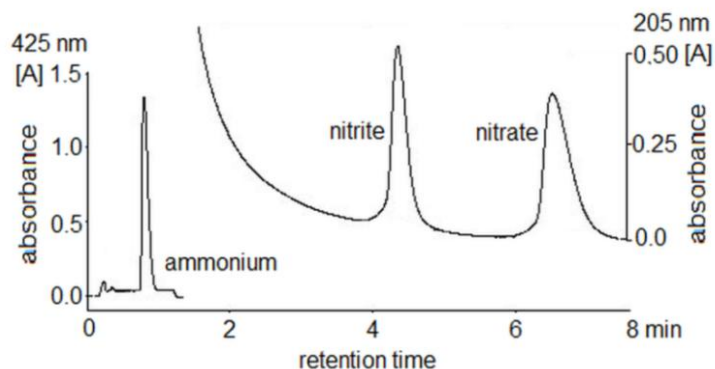
Tabela 2

Charakterystyka metody

	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
Czas retencji (min)	0,73	4,47	6,66
Granica wykrywalności - osady (mg/kg)	1,0	0,1	0,1
Granica wykrywalności - wody (mg/l)	0,04	0,006	0,005
Precyzja (%) - 5mg/l	2,8	1,5	1,8
Odzysk (%) - 5mg/l	$103,8 \pm 1,1$	$100,3 \pm 1,1$	$106,3 \pm 2,1$

Założeniem opracowanej, nowej metody była możliwość oznaczania związków azotu nieorganicznego w próbkach o obciążonej matrycy. Do badań wykorzystano próbki rzeczywiste wody morskiej (Morze Bałtyckie, Morze Andamańskie) oraz próbki osadów naniesionych przez fale tsunami (Tajlandia).

Ze względu na prostą konstrukcję oraz pozytywne wyniki kontroli opracowana metoda może być wykorzystywana do rutynowych oznaczeń w laboratoriach badawczych. Przykładowy chromatogram uzyskany w wyniku analizy specjacyjnej azotu nieorganicznego przedstawia rysunek 2.



Rysunek 2

Chromatogram uzyskany w wyniku analizy specjacyjnej azotu nieorganicznego

Rzetelny eksperyment – wiarygodny i porównywalny wynik (H4)

Na podstawie wyników badań środowiskowych formułowane są wnioski na temat jakości komponentów środowiska, w tym stanu ich zanieczyszczenia, mechanizmów zachodzących w ekosystemach, trendów zmian zachodzących lokalnie i globalnie. Interpretacja wyników musi się więc opierać na rzetelnych i prawdziwych danych, co wymaga kompetentnego i merytorycznego podejścia na każdym z etapów prawidłowo zaplanowanego eksperymentu. Niestety, prezentowane w literaturze liczne wyniki badań charakteryzuje różna wartość naukowa i interpretacyjna.

Szczegółowej weryfikacji poddano złożony, wieloetapowy proces, jakim są badania opadów atmosferycznych (H4). Niestety, nie istnieje w tym zakresie jedna standardowa procedura badawcza, stąd też dowolność stosowanych operacji wiąże się z uzyskaniem odmiennych wyników badań. Przeprowadzono doświadczenia, mające na celu wskazanie zależności pomiędzy sposobem prowadzenia eksperymentu, a uzyskanym wynikiem, w zakresie badań terenowych i laboratoryjnych. W badaniach uwzględniono czynniki takie, jak: miejsce, sposób oraz częstotliwość, jak również rodzaj pobieranych próbek, czas oraz sposób ich przechowywania od momentu pobrania do wykonania analizy, sposób przygotowania próbek do analizy, analizę fizyczną i chemiczną, kontrolę i weryfikację wyników. Zgodnie z oczekiwaniami, stosując różne procedury, uzyskano rozbieżne wyniki dla tych samych epizodów opadowych na wszystkich etapach procesu badawczego. Poszczególne eksperymenty wykazały skalę tych różnic.

Wykazano, że brak pełnego i szczegółowego opisu stosowanych procedur pobierania próbek przyczynia się do komplikacji interpretacyjnych, względnie prowadzi do formułowania błędnych wniosków. Dyskusji poddano stosowanie rozmaitych kolektorów, które może prowadzić do znacznych dysproporcji obliczanych ładunków zanieczyszczeń wniesionych wraz z opadami atmosferycznymi na 1 m² powierzchni, co w przypadku interpretacji względem obszaru może wynosić do kilkunastu kg/ha. Również rodzaj pobieranej próbki opadu, prowadzi do uzyskania różnych wyników oznaczanych stężeń N-związków, szczególnie jonu amonowego, który w znacznym stopniu ulega suchej depozycji.

Udowodniono, że niepoprawne stosowanie procedur analitycznych może prowadzić do uzyskania niereprezentatywnych wyników badań. Znaczące rozbieżności w uzyskanych wynikach obserwowano w przypadku próbek poddanych różnym procedurom poprzedzającym analizę fizyczno-chemiczną, uwzględniając sposób oraz czas przechowywania. Wyniki badań wskazują zmiany stężeń analitów, w tym jonów NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ w próbce, sięgające nawet 100% (jony NO_2^-) w czasie przechowywania, ze względu na specyficzny charakter fizyczno-chemiczny zarówno próbek opadów atmosferycznych, jak i jonowych form azotu nieorganicznego (wpływ zmiany warunków pH i red-ox próbki w czasie, obecność mikroorganizmów, dostęp światła, itp.).

W celu uzyskania wiarygodnego wyniku wykonywanych oznaczeń laboratoryjnych stosuje się standardowe procedury zapewnienia i kontroli jakości. Ze względu jednak na specyficzny charakter badań środowiskowych w pracy wskazano szczególnie istotne elementy tych procedur prezentując możliwe rozwiązania prowadzące do obniżenia niepewności uzyskanego wyniku liczbowego.

Wykazano również, że istotnym czynnikiem wpływającym na wiarygodność wyniku analitycznego jest także weryfikacja danych. Duża ilość nagromadzonych informacji oraz ich wielowymiarowość zmusza do zastosowania specjalnych procedur w celu ich weryfikacji, co w przypadku badań opadów atmosferycznych nie jest jednoznaczne i może prowadzić do odmiennej interpretacji. Scharakteryzowano konsekwencje wynikające z prezentacji wyników za pomocą podstawowych parametrów statystycznych opisujących rozkład zmiennych, takich jak: wartość minimalna, wartość maksymalna, mediana, wartość średnia, skośność. Dyskusji poddano zagadnienia kontroli wartości odbiegających, w których wyznaczeniu pomocne są testy statystyczne, przy czym w badaniach środowiskowych wystąpienie wysokich wartości stężeń analitów może oznaczać odnotowanie wyjątkowych warunków przyrodniczych, a niekoniecznie gruby błąd analityczny. Stwierdzono również istotne różnice pomiędzy wartością średnią arytmetyczną a ważoną dla tego samego zbioru próbek ze względu na rozkład mierzonych wartości.

Uzyskane wyniki badań jednoznacznie wykazały zasadność stosowania odpowiednich (adekwatnych, poprawnych, standaryzowanych) metodyk badawczych, celem uzyskania wiarygodnych i reprezentatywnych wyników badań oraz wykorzystania ich do formułowania wniosków. Wykazano, że zaplanowanie eksperymentu w oparciu o studium literaturowe stanowi niewrażliwy etap badań, jeśli eksperymentator planuje dyskusję swoich własnych wyników z danymi literaturowymi. Wynik analizy chemicznej opadu może być porównywany z innymi wynikami tylko wtedy, jeśli zachowany zostanie analogiczny tok postępowania. Szczególną uwagę zwrócono też na problem, gdy w pracach nie jest prezentowany dokładny opis stosowanych procedur badawczych. Możliwość porównywania wyników sprzyja natomiast zastosowanie procedur rekomendowanych przez światowe organizacje odpowiednie do prowadzonych badań.

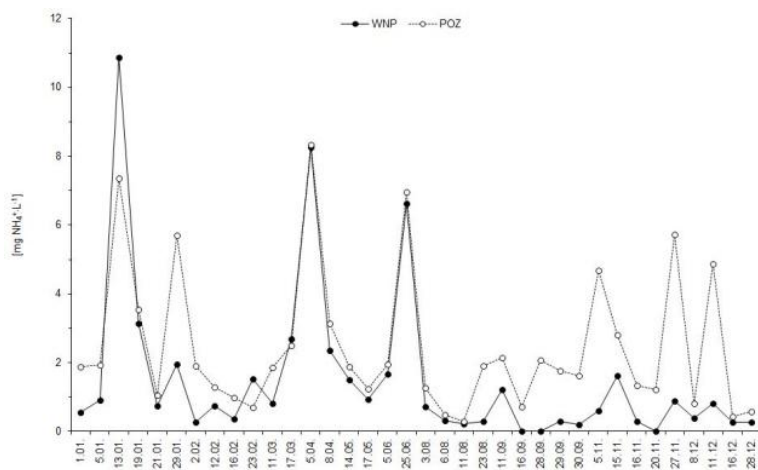
Reaktywny azot atmosferyczny – status quo (H5)

Jednym z aktualnych problemów jest globalne zanieczyszczenie środowiska związkami azotu. Kilkadziesiąt lat progresyjnej działalności antropogenicznej człowieka, mimo szeregu inicjatyw proekologicznych, przyczyniło się do wysokiego poziomu emisji reaktywnych form azotu głównie do atmosfery, która jest nadrzędnym odbiorcą i nośnikiem tych związków.

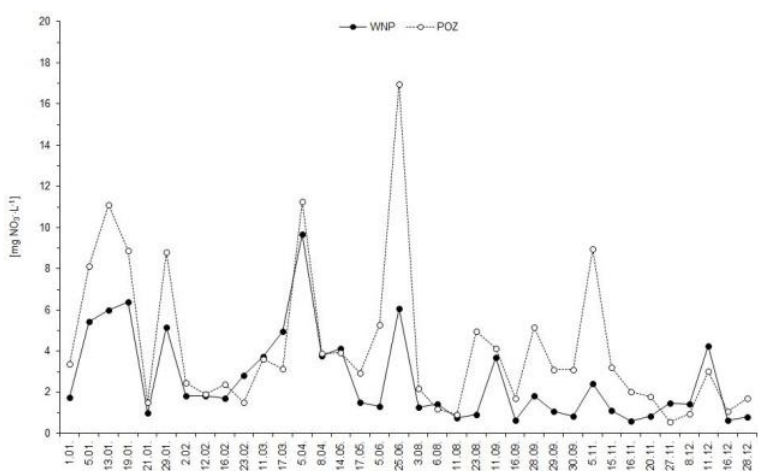
W pracy (H5) szczegółowo przedstawiono problem, dyskutując nie tylko rodzaj, charakter, ale również skalę emisji i depozycji związków azotu do podłoża na terenach poddanych różnej presji antropogenicznej. Prezentowane wyniki badań stanowią część oryginalnych badań prowadzonych równocześnie na terenie miasta Poznania i Wielkopolskiego Parku Narodowego (WPN), i stanowią jedyne dostępne źródło wiedzy na temat oddziaływania dużej aglomeracji miejskiej na pobliski teren prawnie chroniony.

Wiadomo, że związki azotu, zarówno jako pierwotne, jak i wtórne zanieczyszczenia atmosfery ulegają suchej bądź mokrej depozycji, zarówno w połączeniach organicznych (10-20%), jak i nieorganicznych (80-90%). Skala tego zjawiska, rozpatrywana w aspekcie zagrożeń, jakie niesie depozycja azotu nieorganicznego do ekosystemów lądowych, jak i wodnych, ma zasadnicze znaczenie dla różnych elementów tych ekosystemów ze względu na biodostępność lub toksyczność poszczególnych form azotu. Zachwianie bilansu w cyklu azotowym poprzez naruszenie jednego z etapów w łańcuchu przemian uruchamia szereg konsekwencji, takich jak: przeciążenie ekosystemów N-związkami, przyspieszenie cyklu N, eutrofizacja czy utrata bioróżnorodności.

Dobrą miarą wpływu presji antropogenicznej na ekosystemy jest ocena depozycji substancji, docierających wraz z opadami atmosferycznymi do podłoża, co pozwala na kalkulację rzeczywistych ładunków ich depozycji - w przeciwieństwie do szacowanych wartości na podstawie modeli. Skład opadów atmosferycznych jest wynikiem procesów i reakcji chemicznych związanych z ich naturalnym powstawaniem, jednak obecność zanieczyszczeń w atmosferze determinuje ich charakterystykę. Analiza specjacyjna azotu nieorganicznego (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) w próbkach opadów atmosferycznych zebranych na terenie miasta Poznania i w Wielkopolskim Parku Narodowym umożliwiła porównanie profili zanieczyszczeń dla dwóch różnych ekosystemów zlokalizowanych w odległości ok. 30 km. Stwierdzono wyższe średnie ważone roczne stężenie N- NO_3^- na terenie miejskim oraz wyższe N- NH_4^+ na terenie pozamiejskim, co jest typowe dla tego typu ekosystemów. Natomiast wyniki dla poszczególnych epizodów opadowych wskazywały znaczne zróżnicowanie, co jest wynikiem wpływu lokalnych i odległych źródeł zanieczyszczeń. Szczególnie ciekawe jest porównanie stężeń NO_3^- i NH_4^+ w próbkach opadów, które wystąpiły równocześnie na obu lokalizacjach (rysunek 3), obrazujące autentyczny wpływ tych źródeł. Przestrzenne (pionowe i poziome) oraz czasowe zmiany dystrybucji związków reaktywnego azotu, za które odpowiedzialny jest transport wraz z masami powietrza, wpływają na fakt, że zarówno drogi jak i miejsca depozycji są niezwykle trudne do oceny (H9). Stwierdzono, że charakter presji antropogenicznej różnicuje, ale nie determinuje składu chemicznego opadów na obszarze miejskim i leśnym oddalonych od siebie o 30 km.



A



B

Rysunek 3

Stężenia jonów amonowych (A) i azotanowych V (B) dla tych samych epizodów opadowych na terenie miasta Poznania (POZ) i Wielkopolskiego Parku Narodowego (WNP)

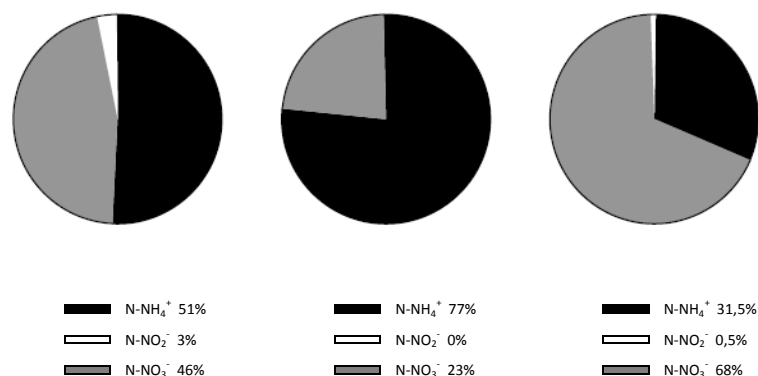
W wyniku regulacji prawnych, ograniczających emisję zanieczyszczeń, transformacji ulega profil emisji różnych związków do atmosfery. W pracy dyskusji poddano współzależność pomiędzy obecnością w atmosferze jonów azotanowych V oraz jonów siarczanowych VI na terenie Wielkopolski. Ze względu na znaczną redukcję emisji tlenków siarki i zdecydowanie mniejszą skalę redukcji emisji tlenków azotu do atmosfery, obserwuje się konkurencyjne procesy zachodzące w środowisku, np. syntezę NH_4NO_3 vs. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (H9). Tego typu zjawiska świadczą o ewolucji procesów atmosferycznych w czasie i potrzebie ich stałej obserwacji.

W pracy zaprezentowano również szczególne ciekawe, rzadko wykonywane badania zawartości jonów NO_2^- i SO_3^- w opadach atmosferycznych. Pomimo, iż jony te łatwo i szybko ulegają utlenieniu w powietrzu atmosferycznym, wykazano ich obecność w próbkach opadów zebranych w trakcie epizodu opadowego, i bezpośrednio poddanych analizie. Stwierdzono, że komponenty środowiska zarówno na terenie miasta Poznania, jak i Wielkopolskiego Parku Narodowego narażone są na działanie jonów NO_2^- i SO_3^- , które ze względu na swoją reaktywność stanowią większe zagrożenie niż analogi NO_3^- i SO_4^{2-} .

Ostatnie dekady charakteryzuje duża intensywność zmian obserwowanych lokalnie i globalnie, dlatego czynniki wpływające na szacowanie emisji związków azotu do atmosfery wymagają ciągłych badań. Konstatacja kierunków zmian wymaga niezwykle czujnych obserwacji, prowadzenia badań na szeroką skalę i wielopłaszczyznowo, merytorycznej dyskusji oraz formułowania hipotez dotyczących dalszego zrównoważonego rozwoju. Przedstawione w pracy wyniki badań wpisują się w realizację tych zadań poprzez swój użyteczny charakter i zostały wykorzystane przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska do prezentacji zachodzących zmian w środowisku Wielkopolskiego Parku Narodowego.

Specjacja azotu nieorganicznego w komponentach środowiska ekosystemów chronionych: Wielkopolski Park Narodowy (H5, H6) i Tatrzański Park Narodowy (H7, H8)

Parki narodowe w Polsce należą do obszarów, których bezsporna wartość przyrodnicza i kulturowa objęte są ochroną prawną, której zadaniem jest nie dopuścić do nieodwracalnego niszczenia gatunków roślin i zwierząt, oraz całych ekosystemów. Osiągnięcie tego celu możliwe jest przez zrównoważony rozwój na tych obszarach, co - zakładając dobrą wolę i przestrzeganie prawa - przyczynia się do ich dobrostanu. W związku z tym parki narodowe oferują unikalne warunki dla obserwacji dwóch przeciwstawnych czynników: z jednej strony wyjątkowo dobrego stanu środowiska pod ochroną, z drugiej - niemożliwego do uniknięcia, niekorzystnego wpływu zanieczyszczenia atmosfery, napływającego ze źródeł odległych (H5). Taki stan rzeczy umożliwia ewaluację transregionalnego i transgranicznego transportu zanieczyszczeń wraz z masami powietrza, weryfikację skali tego zjawiska i ocenę ewentualnych skutków dla ekosystemów. Metody chromatograficznego rozdzielania wykorzystano do oznaczania azotu nieorganicznego w komponentach ekosystemów chronionych Wielkopolskiego Parku Narodowego (H5 i H6) oraz Tatrzańskiego Parku Narodowego (H7 i H8). W pracach H5 i H6 przedstawiono wyniki badań obciążenia opadów atmosferycznych związkami azotu oraz depozycji tych związków wniesionych do podłoża wraz z opadami atmosferycznymi. Badania te stanowią część jedynych tego typu badań prowadzonych na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego. Zastosowanie procedury dobowego pobierania próbek umożliwiło uzyskanie precyzyjnego obrazu transportu zanieczyszczeń nad badany teren. Wyniki badań wskazują, że opady w sposób istotny różnią się pomiędzy sobą, zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym. Przekłada się to na zróżnicowanie depozycji azotu do ekosystemu w ciągu roku, przy czym ma szczególne znaczenie dla flory w okresie wegetacyjnym. Jony azotanowe V i jony amonowe występują na znacznie wyższych poziomach stężeń, niż jony azotanowe III, na co wpływa charakterystyka chemiczna tych ostatnich. Natomiast dla poszczególnych opadów nie można jednoznacznie wskazać reguły określającej większy udział azotu zredukowanego bądź utlenionego. Obserwuje się przypadki, gdzie znacznie przeważa jedna forma (utleniona lub zredukowana) oraz takie, gdzie formy występują na porównywalnym poziomie stężeń. Interesująca jest duża zmienność profilu nieorganicznego azotu w opadach - nawet dla przypadków, gdy całkowita zawartość azotu występuje na podobnym poziomie. Na rysunku 4 przedstawiono udział procentowy poszczególnych form nieorganicznego azotu, dla których całkowita zawartość azotu nieorganicznego wynosiła 3,5 mg/l.



Rysunek 4

Udział procentowy N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, N-NH₄⁺ w wybranych trzech opadach, dla których stężenie całkowitego azotu nieorganicznego wynosi ok. 3,5 mg/l

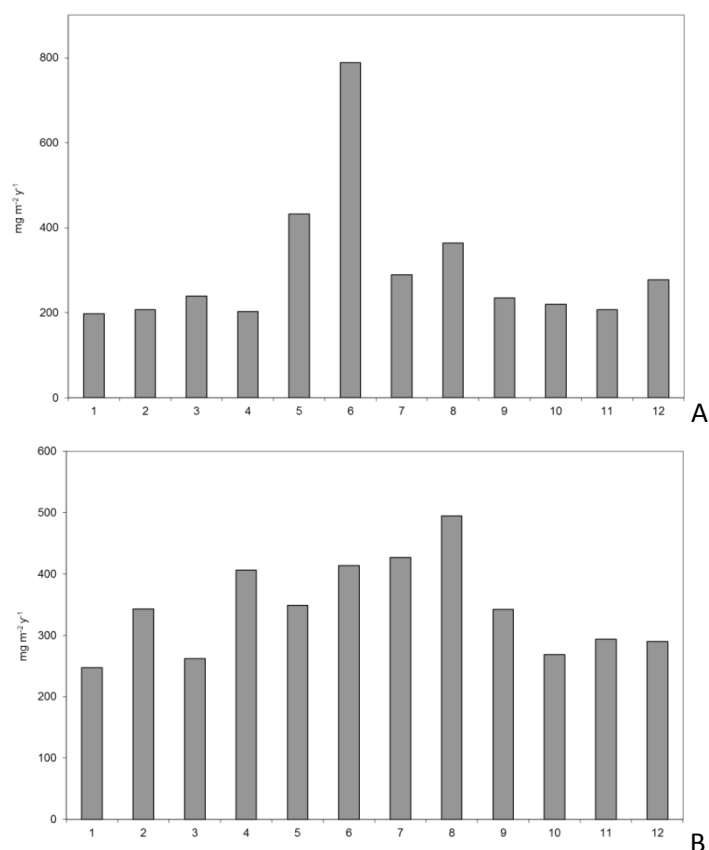
Tak duże zróżnicowanie jest wynikiem wpływu zarówno źródeł emisji, jak i ich charakterystyki, a także warunków meteorologicznych występujących na drodze od źródła do miejsca depozycji. Ponadto jony azotanowe V w opadach atmosferycznych zebranych na terenie parku wykazują wysoką korelację z jonami NH₄⁺, Ca²⁺ i SO₄²⁻, natomiast jony amonowe z jonami NO₃⁻, Ca²⁺ i SO₄²⁻, co sugeruje ich współzależność (np. występowanie w formie soli). Należy jednak podkreślić, na co zwraca się również uwagę w literaturze, że w przypadku związków azotu złożone procesy fizyczno-chemiczne zachodzące w atmosferze utrudniają prostą interpretację nawet dla czynników wykazujących wysoką współzależność. Zwykle w takich przypadkach stosuje się dodatkowe narzędzia potwierdzające interpretację uzyskanych wyników badań. W celu określenia procesów i mechanizmów, jakim poddawane są zanieczyszczenia w atmosferze, co ma bezpośredni wpływ na stężenia poszczególnych form azotu nieorganicznego w opadach, przeprowadzono dodatkowe procedury wspomagające interpretację wyników, czego efektem są prace H9 i H10, które omówiono w dalszej części autoreferatu.

Wyniki aktualnych badań porównano z danymi z poprzednich lat w celu sformułowania wniosków na temat procesów zachodzących w środowisku i trendów zmian uwzględniających gospodarkę azotową na terenie badań. Obserwacje prowadzone przez dłuższy czas pozwalają uzyskać obraz charakterystyczny dla diskutowanego problemu badawczego, jednocześnie pozwalają na obserwację poszczególnych przypadków, których powtarzalność pozwala wyciągać wnioski na temat kierunków zmian w czasie.

Na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego obserwuje się nieprzerwanie od wielu lat problemy środowiskowe świadczące o znacznym napływie zanieczyszczeń na ten obszar. Wiadomym jest, że negatywne skutki środowiskowe mogą być następstwem incydentalnego zdarzenia, np. katastrofy ekologicznej, ale również następstwem chronicznego narażenia nawet na niewielki ładunek zanieczyszczeń, przekraczający akceptowalne dla poszczególnych organizmów granice. Obserwowana defoliacja gatunków takich jak buki czy graby na terenie parku jest nie tyle efektem aktualnych wpływów, co wynikiem osłabienia roślin na przestrzeni poprzednich dekad.

Na podstawie badań opadów atmosferycznych występujących w Wielkopolskim Parku Narodowym wykazano, że na teren ten aktualnie dostarczane jest ok. 200 mg/m²/rok NNO₃⁻ i ok. 400 mg/m²/rok NNH₄⁺ reaktywnego azotu atmosferycznego, co odpowiada sumarycznej depozycji azotu ok. 6 kg N/ha/rok. Obserwuje się wzrost udziału formy zredukowanej nad utlenioną w opadach atmosferycznych, co przekłada się na większą depozycję azotu zredukowanego do ekosystemów WPN. Zjawisko to jest szczególnie niekorzystne dla flory parku. Ponadto można zaobserwować zmiany profilu depozycji jonów zakwaszających, co w literaturze przyjęte jest jako wyrażenie stosunku jonów siarczanowych VI do azotanowych V (SSO₄²⁻/NNO₃⁻). Wyniki badań opadów atmosferycznych na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego potwierdzają globalne obserwacje, iż znacznej redukcji emisji tlenków siarki do atmosfery towarzyszy nie tak znaczna redukcja tlenków azotu.

Dzięki zastosowaniu odpowiednich metodyk badawczych możliwe było porównanie charakterystyki opadów występujących na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego z charakterystyką opadów występujących na obszarach nizinnych stacji monitoringu tła zanieczyszczeń (EMEP) zlokalizowanych na terenie Polski, Słowacji, Czech, Niemiec i Białorusi, co przedstawiają poniższe wykresy (rysunek 5).



Rysunek 5

Porównanie depozycji NNO₃⁻ (A) i NNH₄⁺ (B): 1 – PL0005, 2 – PL0002, 3 – PL0004, 4 – WPN, 5 – PL0003, 6 – DS, 7 – Polska, 8 – SK0002, 9 – CZ0003, 10 – DE0007, 11 – DE0002, 12 – BY0004

Porównanie wskazuje, że o ile depozycja azotu w formie utlenionej na terenie WPN nie jest wysoka na tle innych stacji, o tyle depozycja azotu zredukowanego jest na niebezpiecznie

wysokim poziomie. Dowiedziono jednak, że ładunek krytyczny deponowanych związków siarki i zakwaszającego azotu dla ekosystemów leśnych nie został przekroczony.

Wyniki badań opadów atmosferycznych stanowią niezwykle cenne źródło informacji na temat depozycji atmosferycznej zanieczyszczeń na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego ze względu na unikatowość tych badań. Zostały opublikowane w wielu pracach o zasięgu międzynarodowym, w lokalnych periodykach oraz zaprezentowane na licznych konferencjach tematycznych krajowych i zagranicznych, co zostało przedstawione w załączniku 4 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.

Badania wpływu zanieczyszczenia atmosfery napływającego ze źródeł odległych na ekosystemy chronione przeprowadzono również na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego. Podjęto badania wód powierzchniowych dwóch jezior, tj.: Morskiego Oka i Czarnego Stawu pod Rysami. Badania jezior wysokogórskich są rzadko prowadzone ze względu na komplikacje, jakie powoduje utrudniona dostępność, szczególnie zimą i wiosną, zaleganie pokrywy lodowej przez większą część roku oraz krótki okres wegetacyjny.

W pracy (H7) przedstawiono wyniki badań fizyczno-chemicznych, w tym NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ wód obu jezior na tle czynników bezpośrednio lub pośrednio wpływających na ich zanieczyszczenie, takich jak: depozycja atmosferyczna, warunki meteorologiczne, charakterystyka zlewni, orografia terenu czy turystyka. Celem oceny kierunków zmian stanu jakości wód w analizie uwzględniono również dostępne dane historyczne.

Ze względu na warunki orograficzne i meteorologiczne zbiorniki Morskiego Oka i Czarnego Stawu pod Rysami narażone są na wyższą depozycję zanieczyszczeń atmosferycznych w porównaniu z obszarami nizinnymi. Wysokość opadów atmosferycznych na tym terenie jest najwyższa w Polsce i wynosi ponad 1500 mm/rok, przy czym opady stałe (śnieg, grad) stanowią do 25% całkowitej ich ilości. Oba jeziora zasilane są głównie przez wody opadowe, bezpośrednio oraz pośrednio w formie spływu powierzchniowego i odpływu zwietrzelinowego. Znaczny udział mają również wody roztopowe z pokrywy lodowej i zalegającej na obszarze zlewni pokrywy śnieżnej, natomiast źródła podziemne charakteryzuje niska wydajność. Na właściwości fizyczno-chemiczne wód badanych jezior ma również wpływ charakterystyka zlewni, w szczególności: budowa geologiczna oraz pokrycie materią organiczną.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały pewne podobieństwo wód obu rezerwuarów. Przy całkowitej mineralizacji, wyrażonej jako przewodność elektrolityczna na poziomie niższym niż 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, zakresy wartości stężeń parametrów fizyczno-chemicznych obu jezior były podobne. W wodach obu jezior stwierdzono stężenia jonów amonowych < 0,5 mg/l, stężenia jonów azotanowych V w granicach 1,5 - 2,0 mg/l, a jonów azotanowych III < 0,02 mg/l. Próbkę pobrane w okresie wiosennych roztopów pokrywy lodowej, jak również wzmożonych spływów z obszaru zlewni do mis jezior, wykazywały podwyższone wartości stężeń wszystkich N-związków dla obu zbiorników. W okresie tym obserwowano również znacznie wyższe wartości stężenia jonu amonowego, co biorąc pod uwagę warunki termodynamiczne oraz okres wegetacyjny jest zjawiskiem typowym. Natomiast występowanie w okresie letnim azotanów świadczy o braku istotnej sorpcji przez materię organiczną.

Zlewnie obu jezior, charakteryzujące się niewielką ilością materii organicznej, wykazują ograniczoną zdolność do zatrzymania N – związków, jak również są bardzo wrażliwe na wysoką

depozycję azotu, która może spowodować przejście z tzw. stanu *N-limitation* do *N-saturation*, co jest niezwykle istotne przy obserwowanym przeciążeniu środowiska związkami azotu.

Analiza *in situ* wykazała, że oligotroficzne wody Czarnego Stawu oraz charakterystyka zlewni przyczyniają się do wyjątkowo wysokiej przezroczystości tego zbiornika i obecności niewielkiej ilości materii organicznej, jednak niska mineralizacja wód jest niewystarczająca do buforowania czynników zewnętrznych (np. kwaśnej depozycji). Procesy ługowania i rozpuszczania skał prowadzą do naturalizacji wód, w tym kwasów ulegających depozycji z atmosfery, przy czym długotrwałe wypłukiwanie związków buforujących (jonów węglanowych, wapnia i magnezu) może prowadzić do wyczerpania ich zdolności buforowych. Natomiast, charakter zlewni Morskiego Oka (częściowo porośniętej roślinnością) umożliwia spływ substancji eutroficznych. Również obecność ryb oraz turystyka stymulują przyrost biomasy poprzez podniesienie ilości dostępnych biogenów. Niestety, aktualnie badania warunków termiczno-optycznych wskazują na duże podobieństwo charakterystyki Morskiego Oka do poddanego już procesowi eutrofizacji Przedniego Stawu w Tatrach.

Uzyskane wyniki badań wykorzystano do oceny kierunków zmian charakterystyki wód Morskiego Oka i Czarnego Stawu pod Rysami, uwzględniając dane historyczne. Dostępne w literaturze wyniki badań prowadzonych w ostatnich dekadach XX wieku wskazywały na znaczne zakwaszenie ekosystemów parku (zarówno wód, jak i gleb). Zjawisko to oraz depozycja zakwaszających zanieczyszczeń z powietrza są szczególnie niebezpieczne dla tatrzańskich zbiorników wodnych ze względu na wspomnianą wcześniej słabą zdolność buforową wód i budowę geologiczną zlewni. Porównanie charakterystyki fizyczno-chemicznej wykazało ogólną poprawę jakości wód obu jezior. Natomiast, w przypadku związków azotu, pomimo obniżenia stężeń jonów azotanowych, są one nadal niepokojąco wysokie, jak również obserwuje się utrzymujący poziom stężeń NH_4^+ . Problem presji antropogenicznej obserwowany jako zakwaszenie oraz eutrofizacja jezior tatrzańskich ma więc nadal istotny wpływ na stan specyficznych i wrażliwych ekosystemów wysokogórskich.

Prowadzenie badań wód Morskiego Oka i Czarnego Stawu pod Rysami stanowiło niezwykle ciekawy i oryginalny temat badań. Występowanie na jeziorach pokrywy lodowej przez większą część roku przyczyniło się do podjęcia kolejnych badań, prowadzonych w okresie zimowym (H8). Badania jezior górskich w okresie zimowym prowadzone są bardzo rzadko ze względu na trudności techniczne, a przede wszystkim niebezpieczeństwo związane z pobieraniem próbek. Zaplanowany eksperyment zimowy obejmował badania pokrywy śnieżnej i lodowej zalegających na powierzchni wody oraz wody spod lodu. W czasie siedmioletniej kampanii badawczej dotarcie do Czarnego Stawu dwukrotnie okazało się niemożliwe, a do Morskiego Oka było znacznie utrudnione. Wszystkie prace terenowe wykonywano ręcznie, ze względu na niebezpieczeństwo zejścia lawin.

Struktura, właściwości fizyczne i chemiczne, oraz termodynamiczne pokrywy lodowej jezior wysokogórskich są rozpoznane w niewielkim stopniu. W pracy wskazano badania, niestety głównie modelowe prowadzone w laboratoriach, które dowodzą, że w strukturę lodu wbudowuje się szereg domieszek zarówno na etapie jego tworzenia, jak i starzenia. Właściwości fizykochemiczne wody związane z jej strukturalnym polimorfizmem i fazami przejścia na etapie tworzenia pokrywy lodowej, oraz warunki na granicy faz woda – atmosfera (głównie wiatr i temperatura) determinują strukturę krystalograficzną pierwotnej warstwy lodu; powodują tworzenie i narastanie kryształów o różnej morfologii, co determinuje dalsze

przyrastanie pokrywy o zróżnicowanej strukturze. Konsekwencją jest różna zdolność do wbudowywania domieszek: rozpuszczonych, w stanie stałym i gazowym.

Przyrost pokrywy lodowej zachodzi zarówno na powierzchni, jak i od spągu. W sprzyjających warunkach powierzchniowy przyrost lodu związany jest z wystąpieniem opadu atmosferycznego. Infiltracja zanieczyszczeń zachodzi wtedy w wyniku różnych mechanizmów, zwłaszcza w czasie okresowego topienia się pokrywy lodowej, która następnie ponownie zamarza. Jak wykazano istotnymi parametrami wpływającymi na jakość lodu są w tym przypadku skład chemiczny opadów atmosferycznych oraz sucha depozycja atmosferyczna z okresów bezopadowych. Ilość wiązanych zanieczyszczeń na jednostkę objętości lodu zależy od tempa i sposobu przyrostu pokrywy lodowej. Natomiast przyrost pokrywy lodowej na granicy z tonią wodną warunkuje głównie temperatura (bilans cieplny) i właściwości wody w metastabilnym stanie przechłodzonym, co jest nadal mało rozpoznane. Substancje obce mogą adsorbować się na powierzchni lodu, a nawet penetrować głębsze warstwy poprzez siły dyfuzji. Inkluzje mogą mieć charakter protogenetyczny (wrostki kryształów), syngenetyczny (wzrost równoczesny) lub epigenetyczny (wypełnianie szczelin). Co ciekawe, w strukturze lodu mogą lokalizować się również inkluzje wodne - piętra niezamarzniętej wody pomiędzy warstwami lodu. Stwierdzono, że woda ta charakteryzuje się szczególnie wysokim zanieczyszczeniem, czego przyczyną jest efekt kriochemiczny.

Utrzymująca się przez ponad pół roku pokrywa lodowa na powierzchni Morskiego Oka izoluje wody jeziora od czynników zewnętrznych (atmosferycznych). Zmniejsza się dostęp światła i tlenu, ponadto zmieniają się warunki termiczne, co niekorzystnie wpływa na szereg procesów chemicznych i biologicznych w toni. Następuje kumulacja zanieczyszczeń zarówno w pokrywie lodowej, na jej powierzchni, jak również na obszarze zlewni jeziora, a następnie, w krótkim czasie roztopów dochodzi do ich uwolnienia do toni wodnej, co stanowi istotne zachwianie równowagi ekosystemu jeziora. Skutki tego procesu w postaci zmian charakterystyki fizyczno-chemicznej wód jeziornych opisano w pracy H7.

W latach 2006-2013 struktura lodu na Morskim Oku była często wielowarstwowa, składająca się z dwóch warstw lodu, między którymi zalegała warstwa wody, lepy (wody ze śniegiem) lub śryżu (wody z kryształami lodu). Analiza wyników badań w odniesieniu do profili pionowych wykazała, że najbardziej zanieczyszczony lód pochodził zarówno ze stropowej, jak i środkowej oraz spągowej części lodu, w zależności od sezonu badawczego. Nie obserwowano zatem istotnej zależności stopnia zanieczyszczenia lodu od lokalizacji warstwy, z której go pobrano. Natomiast zawsze najwyższą mineralizację wykazywała woda pochodząca z warstw międzylodowych. Stwierdzono zróżnicowanie przestrzenne charakterystyki tafli lodu na jeziorze, jak również zmienność wieloletnią. Jest to wynikiem różnej charakterystyki opadów atmosferycznych na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego w rezultacie transportu zanieczyszczeń ze źródeł regionalnych i odległych, głównie z masami powietrza z kierunków zachodnich.

Charakterystyka warstw uwzględniająca stężenia oznaczonych parametrów, w tym związków azotu, przedstawia się następująco:

lód - strop: $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$; $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- = \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$,

lód - środek: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$; $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$,

lód - spąg: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$; $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$,

woda pod lodem: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$; $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

W wodzie pochodzącej ze stopienia pokrywy lodowej w warstwie środkowej oraz w spągu podwyższone stężenia notowano dla anionów azotanowych, czego nie obserwowano w lodzie w części stropowej pokrywy. Maksymalne stężenie jonów amonowych stwierdzono w warstwie stropowej, niemniej jednak w warstwie tej średnie stężenia przyjmowały wartości najniższe w obrębie całego profilu. Udział jonów amonowych był najwyższy w warstwie spągowej.

Wyniki przedstawionych badań są szczególnie wartościowe, gdyż badania chemiczne pokrywy lodowej jezior wysokogórskich należą do unikatowych w skali światowej. Na ich podstawie dokonano pierwszej tego typu oceny wpływu zlodzenia na uwalnianie zanieczyszczeń, w tym związków azotu do toni wodnej jezior Tatrzańskiego Parku Narodowego. Wskazano procesy, które oprócz transregionalnego transportu zanieczyszczeń nad badany obszar są odpowiedzialne za zmiany charakterystyki ekosystemów chronionych.

Narzędzia wspierające interpretację danych środowiskowych (H9, H10)

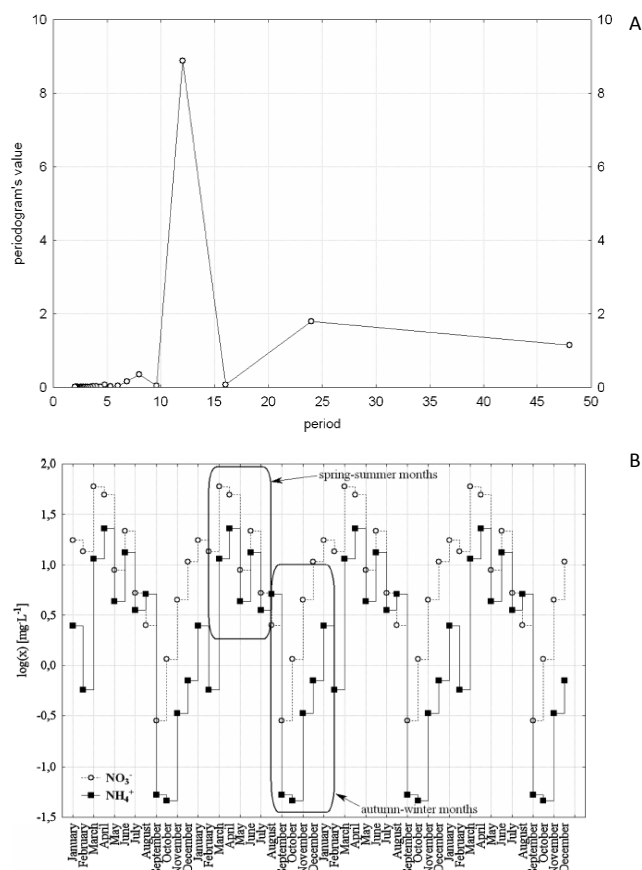
Trudny do interpretacji problem badawczy wymaga adekwatnych narzędzi wspomagających interpretację wyników eksperymentalnych. Można tutaj korzystać z wielu dostępnych dziedzin, jednak kluczową rolę odgrywają kompetencje w posługiwaniu się wybranym narzędziem.

Interpretacja wyników badań środowiskowych jest końcowym, a jednocześnie najbardziej pracochłonnym etapem zaplanowanego eksperymentu. Wymaga dużej staranności i interdyscyplinarnej wiedzy z zakresu tematu badań. Uzyskany wynik liczbowy (po weryfikacji i ocenie) stanowi podstawę do dalszych rozważań na temat wniosków o kontekście środowiskowym, jakie na jego podstawie można wysunąć. Duża ilość nagromadzonych wyników oraz wielowymiarowość czynników środowiskowych o istotnym znaczeniu dla rozwiązania problemu badawczego wymusza zastosowanie specjalnych narzędzi w celu wiarygodnej, obiektywnej i rzeczowej interpretacji, oraz prezentacji wyników badań.

W tym celu można zastosować metody chemometryczne, które pozwalają na uzyskanie użytecznej informacji z dużego zbioru wielowymiarowych danych przy pomocy metod statystycznych, matematycznych i graficznych. Pozwalają na pogłębienie prostych wniosków i poznanie zależności pomiędzy parametrami poddawanych ocenie.

W pracy (H9) wykorzystano możliwości, jakie oferują metody chemometryczne do interpretacji wyników badań opadów atmosferycznych z uwzględnieniem czynników zewnętrznych o istotnym znaczeniu dla tych opadów.

Do oceny trendów zmian obciążenia opadów atmosferycznych związkami azotu zastosowano analizę szeregów czasowych (Time Series Analysis), która poddaje ocenie statystycznej relacje pomiędzy kolejnymi obserwacjami (epizodami opadowymi), a także umożliwia wykrycie natury zjawiska reprezentowanego przez kolejne obserwacje (np. sezonowość zmian).



Rysunek 6

Analiza Fouriera stężeń jonów azotanowych V (A) oraz rozkład sezonowy $\log(\text{NO}_3^-)$ i $\log(\text{NH}_4^+)$ dla poszczególnych epizodów opadowych (B)

Wyniki analizy potwierdziły hipotezę badawczą o sezonowości obciążenia opadów atmosferycznych związkami azotu utlenionego z okresem $T=12$ miesięcy, nawet dla terenów odizolowanych od bezpośrednich źródeł punktowych i liniowych emisji tlenków azotu, co jednocześnie potwierdza oddziaływanie źródeł emisji na obszary odległe.

Ze względu na duży zbiór dostępnych informacji opisujących opady atmosferyczne do interpretacji wykorzystano również analizę czynnikową (Principal Component Analysis), która umożliwia uzyskanie ukrytych informacji, nie do zaobserwowania w sposób bezpośredni pomiędzy zmiennymi. Dzięki tej analizie redukcji ulega ilość czynników opisujących zmienność układu, co oznacza pogrupowanie wszystkich czynników w główne składowe. Wektory własne wyznacza się w kolejności malejącego zasobu zmienności (informacji), a każdemu z nich przypisuje się określoną interpretację. W pracy wykorzystano tę analizę do pogrupowania parametrów fizycznych i chemicznych oznaczanych w próbkach opadów atmosferycznych. Czynniki (P1-P3) wskazały zbiór wzajemnie zależnych parametrów, a - biorąc pod uwagę charakterystykę parametrów w nich się zawierających - wysunięto interpretację opartą na pogrupowaniu ich w zależności od charakterystyki źródeł (tabela 3).

Tabela 3

Wynik analizy czynnikowej opadów atmosferycznych występujących na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego

	PC1	PC2	PC3
Cl ⁻ [meq/l]	0,92	0,10	0,03
F ⁻ [meq/l]	0,65	0,08	0,36
SO ₄ ²⁻ [meq/l]	0,72	0,24	0,46
NO ₃ ⁻ [meq/l]	0,17	-0,01	0,89
Na ⁺ [meq/l]	0,79	0,20	-0,02
K ⁺ [meq/l]	0,11	0,79	0,10
Mg ²⁺ [meq/l]	0,41	0,81	0,16
Ca ²⁺ [meq/l]	0,30	0,78	0,18
NH ₄ ⁺ [meq/l]	0,11	0,34	0,80
γ [uS/cm]	0,77	0,04	0,44
pH	-0,35	0,75	-0,02
wartość własna	4,86	2,05	1,23
% zmienności	44,2	18,7	11,2

Jony azotanowe V i amonowe reprezentują wspólny czynnik (PC3), który wyjaśnia 11,25% zmienności układu. Można więc wnioskować wspólną depozycję tych jonów, np. w efekcie reakcji tworzenia soli na jądrach kondensacji w górnej atmosferze, co potwierdzają dane literaturowe na temat chemicznych procesów atmosferycznych.

Powyższa analiza łączona jest również często z analizą rozkładu źródeł (Source Apportionment Analysis), co pozwala na oszacowanie wkładu zidentyfikowanych źródeł w całkowitą wartość każdego z badanych parametrów.

Na podstawie modelu PCR szacowany udział mas dla PC1 wyniósł 0,13 μeq/l (31% udziału), dla PC2 wyniósł 0,11 μeq/l (26% udziału), natomiast dla PC3, który zawiera jony azotanowe V i amonowe, wyniósł 0,10 μeq/l (23% udziału). Uwagę zwraca wysoki intercept (0,08 μeq/l), który reprezentuje wpływ niezdefiniowanych źródeł trudnych do wytłumaczenia. Niestety, nawet tak zaawansowane modele nie dają gwarancji na pełną interpretację wyniku analitycznego, ze względu na skomplikowaną naturę procesów zachodzących w środowisku.

Pomocą w interpretacji procesów środowiskowych może być analiza czynników wpływających na badany obiekt *in situ*. W przypadku badań opadów atmosferycznych duże znaczenie ma udział procesów zachodzących w atmosferze i warunki meteorologiczne. Analiza tych elementów to kolejne narzędzie wspomagające interpretację wyników badań środowiskowych. Skład opadów atmosferycznych zależy nie tylko od lokalizacji, rodzaju i wydajności źródła emisji zanieczyszczeń do atmosfery, ale również od procesów chemicznych zachodzących w atmosferze oraz transportu wraz z przemieszczającymi się masami powietrza. Związek pomiędzy emisją zanieczyszczeń, ich migracją w atmosferze i depozycją opisano szeroko w literaturze. Stwierdzono, iż zarówno depozycja zanieczyszczeń atmosfery, jak i ich rozprzestrzenianie się są ściśle uwarunkowane zróżnicowanymi w czasie i w przestrzeni podstawowymi elementami meteorologicznymi, takimi jak: temperatura i wilgotność

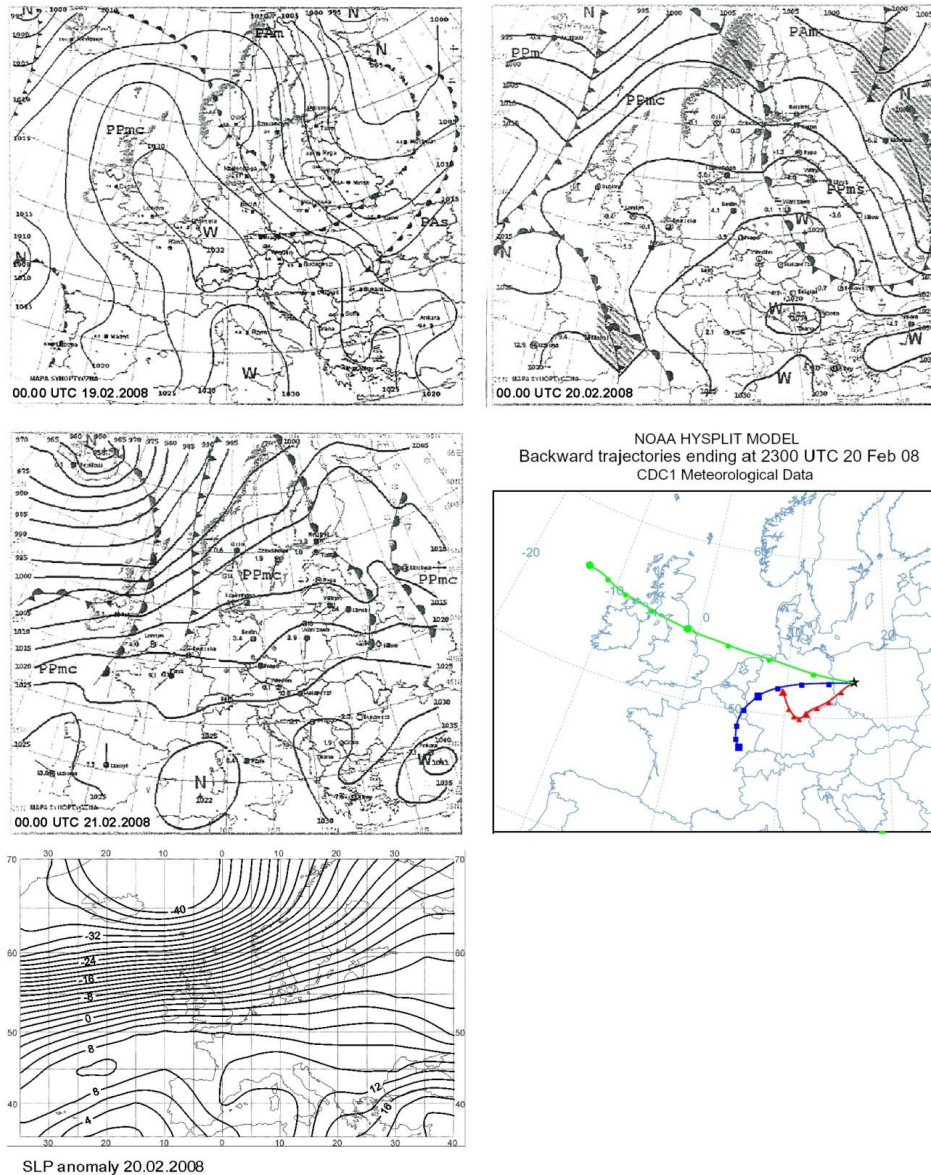
powietrza, ciśnienie atmosferyczne, struktura wiatru (kierunek i prędkość), jak również stanem równowagi termodynamicznej atmosfery decydującej o składowej pionowej ruchu powietrza. Istotne są także wysokość zalegania poziomu kondensacji pary wodnej oraz charakterystyka samych opadów (postać, natężenie i czas trwania). Ze względu na powyższe, dla wykazania przyczyny zróżnicowania wielkości stężeń analitów w próbkach poszczególnych epizodów opadowych przeprowadzono analizę cyrkulacji atmosferycznej w okresie występowania opadu oraz w dniach poprzedzających wystąpienie opadu (H10).

W Polsce cyrkulacja atmosfery uwarunkowana jest rozkładem ośrodków barycznych nad Oceanem Atlantyckim i nad kontynentem euroazjatyckim, a zmiany ich położenia decydują o tym, że nad obszar Polski napływają zróżnicowane genetycznie masy powietrza. Transport zanieczyszczeń wraz z masami powietrza odgrywa istotną rolę w ich globalnym obiegu, np. bilans transgranicznego przenoszenia związków azotu z obszaru Niemiec na obszar Polski wynosi ponad sto ton N rocznie. Dla identyfikacji potencjalnych odległych źródłowych obszarów zanieczyszczeń wykonuje się analizy trajektorii przemieszczania się mas powietrza nad punkt badań. Przeprowadzono analizę zależności pomiędzy cyrkulacją atmosferyczną a ekstremalnym zanieczyszczeniem opadu atmosferycznego wyrażonym maksymalnymi wartościami stężeń związków azotu na terenie chronionego obszaru Wielkopolskiego Parku Narodowego. Wyjątkowo duże zanieczyszczenie opadów w tym zakresie przekłada się na znaczną depozycję tych zanieczyszczeń do ekosystemów. Do ewaluacji wykorzystano dane z dni, gdy stężenie jonów w opadach, w tym amonowych i azotanowych V, było znacznie wyższe od przeciętnego i utrzymywało się przez kilka kolejnych dni. Dla wyróżnionych dni przeprowadzono analizę sytuacji synoptycznych zarówno w dniach poprzedzających, jak i w dniu pobrania próbki. Do tego celu wykorzystano mapy synoptyczne z godziny 00.00 UTC publikowane przez IMGW oraz wykreślono mapy anomalii ciśnienia dla wybranych dni. Ponadto dla każdego z analizowanych przypadków, wykorzystując model NOAA HYSPLIT (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), dokonano analizy trajektorii przemieszczania się mas powietrza nad punkt badań w okresie do trzech dni przed pobraniem próbki (wystąpieniem silnie zanieczyszczonego opadu). Analiza trajektorii ruchu powietrza na trzech wysokościach (500m, 3000m, 8000m) była w tym przypadku znaczącym uzupełnieniem danych uzyskanych z map synoptycznych i umożliwiła wskazanie prawdopodobnych obszarów źródłowych zanieczyszczeń.

Analiza sytuacji synoptycznych poprzedzających dni z ekstremalnymi wartościami stężeń oznaczonych parametrów, w tym form azotu nieorganicznego w opadach atmosferycznych, jak również analiza trajektorii przemieszczania się napływających nad miejsce badań mas powietrza wykazała, iż najczęściej w takich przypadkach występowała pogoda związana z przechodzeniem frontów atmosferycznych nad znacznymi obszarami kraju i związanymi z tym zjawiskiem opadami frontalnymi. Transport zanieczyszczeń wzrasta podczas zdarzeń frontalnych jako wynik wydajnego mieszania mas troposfery i dużej prędkości wiatru w górnej troposferze. We wszystkich analizowanych przypadkach adwekcja powietrza nad obszar badań w warstwie mieszania następowała z kierunków kwadrantu zachodniego. Najczęściej notowanym był zachodni i północno-zachodni kierunek napływu mas powietrza. Adwekcja na większych wysokościach w badanych ciągach dni zbliżona była w znacznym stopniu z kierunkiem napływu powietrza w warstwie mieszania. Trajektorie ruchu powietrza w analizowanych przypadkach oraz skład próbek mogą wskazywać również na pewną rolę zanieczyszczeń emitowanych z niskich źródeł lokalnych, położonych w sąsiedztwie punktu

pobierania próbek, szczególnie w okresie cieplejszym, podczas mniejszej dynamiki ruchu powietrza.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że napływ zanieczyszczonych mas powietrza nad teren badań zdeterminował skład chemiczny opadów atmosferycznych, a oddziaływanie dalekiego zasięgu miało większą wagę niż lokalne źródła zanieczyszczeń. Przykład przeprowadzonej analizy sytuacji synoptycznej dla opadu z dnia 20.02.2008 przedstawia rysunek 7.



Rysunek 7

Sytuacja synoptyczna 19-21.02.2008; 3-dniowa trajektoria wsteczna na wys. 500 m n.p.m. (trójkąty), 3000 m n.p.m. (kwadraty) i 8000 m n.p.m. (kółka) (na dole, po prawej); mapa anomalii ciśnienia na poziomie morza (na dole, po lewej)

Podsumowując, można stwierdzić, że zastosowanie zaawansowanych narzędzi wspierających interpretację danych w analizie środowiskowej umożliwia wykorzystanie wyników badań do formułowania wniosków nie do zaobserwowania w sposób bezpośredni. Zastosowanie tych narzędzi znacznie podnosi wartość przeprowadzanej interpretacji.

f) podsumowanie oraz najważniejsze osiągnięcia wynikające z cyklu powiązanych tematycznie prac

Osiągnięcie naukowe, stanowiące podstawę przedkładanego wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego, obejmuje cykl dziesięciu prac naukowych, powiązanych tematycznie, prezentujących różne aspekty wykorzystania metod chromatograficznego rozdzielania do badań azotu nieorganicznego w zakresie analityki chemicznej i środowiskowej. Publikacje te są efektem podejmowanych w ciągu 10 lat pracy tematów badawczych, których część została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Badania te wykonano w interdyscyplinarnych zespołach badawczych, celem podniesienia wartości interpretacyjnej uzyskanych wyników.

Weryfikacji poddano metody badawcze stosowane do oznaczania azotu nieorganicznego, co pozwoliło na opracowanie nowych metod równoczesnej analizy specyficznego azotu w próbkach o różnej matrycy. Nowo opracowany układ analityczny zakładał zastosowanie metod chromatograficznego rozdzielania jonów NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ w kolumnie anionowymiennej, przy czym jon amonowy opuszczał kolumnę analityczną niezatrzymany, a następnie poddawany był reakcji derywatywacji pokolumnowej. Zastosowano detektor UV-Vis (DAD). Zaproponowane metody cechuje: możliwość wykonania analizy szybko, równoczesne oznaczenie form utlenionych i zredukowanej, akceptowalne w badaniach środowiskowych granice wykrywalności, wysoka selektywność, mały wpływ czynników przeszkadzających, dobra liniowość i odtwarzalność. Opracowane metody mogą być wykorzystywane do szybkich i rutynowych oznaczeń w laboratoriach badawczych.

Szczegółowej analizie poddano wieloetapowy proces badań środowiskowych, w tym przypadku badań opadów atmosferycznych, w zakresie wskazania zależności pomiędzy sposobem prowadzenia eksperymentu, a uzyskanym wynikiem. Ocenie poddano różnice wynikające z uwzględnienia czynników, takich jak: miejsce, sposób oraz częstotliwość pobierania próbek, rodzaj pobieranych próbek, czas oraz sposób ich przechowywania od momentu pobrania do wykonania analizy, sposób przygotowania próbki do analizy, analizę fizyczną i chemiczną, kontrolę i interpretację wyników. Wykazano, że stosowanie odpowiednich metod zarówno w badaniach terenowych, jak i w laboratorium ma wpływ na uzyskanie wiarygodnego wyniku eksperymentu a także jest wymagane przy porównywaniu wyników własnych z danymi literaturowymi, co stanowi istotę dyskusji wyników badań środowiskowych.

Ocenie poddano charakterystykę reaktywnego azotu atmosferycznego, wskazując procesy emisji, transformacji, dystrybucji i depozycji jako kluczowych dla gospodarki azotowej ekosystemów, oraz że zasadnicze znaczenie dla środowiska ma forma, w jakiej dany pierwiastek występuje. Analiza specyficznego azotu nieorganicznego umożliwiła ocenę profili zanieczyszczeń atmosferycznych na terenach poddanych różnej presji antropogenicznej (Wielkopolski Park Narodowy i miasto Poznań).

Przeprowadzono również badania azotu nieorganicznego w komponentach środowiska ekosystemów chronionych. Opracowano profil zanieczyszczeń związkami azotu opadów atmosferycznych na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego, stwierdzając wzrost udziału formy zredukowanej nad utlenioną, co przekłada się na większą depozycję azotu zredukowanego do ekosystemów WPN, jednak ładunki krytyczne dla azotu nie zostały przekroczone. Stwierdzono znaczne różnice zawartości nieorganicznego azotu reaktywnego pomiędzy poszczególnymi epizodami opadowymi oraz znaczne różnice w profilu azotowym

dla przypadków, gdy sumaryczna zawartość azotu nieorganicznego występuje na porównywalnym poziomie. Wykazano również wpływ pobliskiej, dużej aglomeracji miejskiej.

Przeprowadzono badania wód i pokrywy lodowej wysokogórskich jezior z terenów Tatrzańskiego Parku Narodowego, oraz pokrywy lodowej. Obserwuje się poprawę jakości wód Morskiego Oka i Czarnego Stawu pod względem chemicznym względem danych historycznych, jednak wysoka depozycja związków azotu, jak również obserwowane przeciążenie środowiska ekosystemów wysokogórskich stanowią zagrożenie dla równowagi tych ekosystemów. Unikatowe w skali światowej badania pokrywy lodowej obu jezior wskazują na zróżnicowane stężenia poszczególnych jonów w częściach stropowej, środkowej i spągowej warstwy lodu, zróżnicowanie przestrzenne w obrębie tafli lodu na jeziorze oraz zmienność wieloletnią. Wykazano, że hydroekosystemy Tatrzańskiego Parku Narodowego nadal podlegają zanieczyszczeniu reaktywnym azotem atmosferycznym w wyniku transregionalnego transportu zanieczyszczeń, czemu bardzo trudno jest przeciwdziałać.

Do interpretacji wyników badań środowiskowych zastosowano zaawansowane techniki wspomagające interpretację danych, co umożliwiło formułowanie wniosków nie do zaobserwowania w sposób bezpośredni. Techniki chemometryczne pozwoliły na poznanie ukrytych zależności pomiędzy formami azotu a warunkami w strefie formowania i kształtowania opadów w atmosferze. Przeprowadzono również analizę sytuacji synoptycznych oraz trajektorii przemieszczania się mas powietrza, co pozwoliło na wskazanie obszarów źródłowych zanieczyszczeń (oddziaływanie dalekiego zasięgu vs. lokalne).

Najważniejsze osiągnięcia:

- Dwie nowe metody równoczesnego oznaczania azotu nieorganicznego w formie utlenionej (NO_3^- i NO_2^-) oraz zredukowanej (NH_4^+) w próbkach wód o różnej mineralizacji, tj. w próbkach ultraczystych i zasolonych.
- Empiryczna weryfikacja laboratoryjnych i terenowych metod badawczych o istotnym znaczeniu dla uzyskania wiarygodnego wyniku, który umożliwia porównania literaturowe.
- Unikatowe wyniki badań opadów atmosferycznych na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego w zakresie profilu azotu i ich obciążenia związkami azotu.
- Aktualne wyniki badań wód powierzchniowych jezior wysokogórskich na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego oraz unikatowe w skali światowej badania chemiczne pokrywy lodowej tych jezior.
- Zastosowanie analizy chemometrycznej i analizy meteorologicznej celem uzyskania wniosków z badań nie do zaobserwowania w sposób bezpośredni.
- Wysoka wartość poznawcza i użyteczna wyników badań zaprezentowanych w cyklu 10 prac naukowych.

4. Pozostałe osiągnięcia naukowo - badawcze.

Pozostałe osiągnięcia naukowo badawcze również obejmują zagadnienia z zakresu analityki chemicznej i analityki środowiska. Poniżej przedstawiono inne, podjęte po uzyskaniu stopnia doktora, tematy badawcze wraz z cytowaniem literatury, gdzie zostały opisane.

Badania związków o znaczeniu biologicznym w próbkach środowiskowych: jony fluorkowe (1, 2, 14), glinu (4, 5) i rtęci (7, 21, 23).

Badania wód o różnej matrycy: opadowych (11, 16, 18, 19, 23), powierzchniowych (6, 12, 24), podziemnych (5), głębinowych (13), roztworów glebowych (4) oraz osadów atmosferycznych (20, 22).

Wykorzystanie technik chemometrycznych do oceny i porównania presji antropogenicznej terenów miejskich i pozamiejskich prawnie chronionych (8, 9).

Wpływ warunków meteorologicznych na depozycję atmosferyczną zanieczyszczeń (2, 17, 23).

Wpływ matrycy na oznaczanie nieorganicznych anionów metodą chromatografii jonowej (3).

Popularyzacja informacji o charakterze naukowym; opracowania w literaturze popularno-naukowej (10, 15, 24).

Literatura:

1. Walna B., Kurzyca I., Siepak J.; Variations in the fluoride level in precipitation in a region of human impact; *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 7 (2007) 33-40.
2. Walna B., Kurzyca I., Bednorz E., Kolendowicz L.; Fluoride pollution of atmospheric precipitation and its relationship with air circulation and weather patterns (Wielkopolski National Park, Poland); *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (2013) 5497-5514.
3. Michalski R., Łyko A., Kurzyca I.; Matrix influences on the determination of common ions by using ion chromatography. Part 1 - Determination of Inorganic Anions; *Journal of Chromatographic Science* 50 (2012) 482-493.
4. Sychalski W., Walna B., Kurzyca I.; Chemical composition of soil solutions from forest lands under anthropogenic pressure: comparing two extract recovery methods; *Polish Journal of Environmental Studies* 17 (2008) 389-395.
5. Frankowski M., Ziola-Frankowska A., Kurzyca I., Novotny K., Vaculovic T., Kanicky V., Siepak M., Siepak J.; Determination of aluminium in groundwater samples by GF-AAS, ICP-AES, ICP-MS and modelling of inorganic aluminium complexes; *Environmental Monitoring and Assessment* 182 (2011) 71-84.
6. Lawniczak A., Choinski A., Kurzyca I.; Dynamics of lake morphometry and bathymetry in various hydrological conditions; *Polish Journal of Environmental Studies* 20 (2011) 931-940.

7. Siudek P., Kurzyca I., Siepak J.; Atmospheric deposition of mercury in central Poland: Sources and seasonal trends; *Atmospheric Research* 170 (2016) 14-22.
8. Astel A., Walna B., Kurzyca I., Szczepaniak K., Siepak J.; Application of chemometry to the comparison of atmospheric precipitation pollution profiles in urban and ecologically protected areas; *Chemical Analysis* 51 (2006) 377-389.
9. Astel A., Walna B., Kurzyca I.; Chemometrics in the assessment of local and trans-boundary air pollution; *International Journal of Environment and Health* 1 (2007) 1-12.
10. Kurzyca I., Siepak J., Walna B.; Opady atmosferyczne nad Poznaniem; *Przegląd Komunalny* 8 (2007) 16-17.
11. Walna B., Kurzyca I.; Tendencies of change in the chemical composition of precipitation in the Wielkopolski National Park; *Journal of Water and Land Development* 13a (2009) 53-69.
12. Kurzyca I., Choiński A., Walna B., Siepak J., Łyczkowska G., Kaniecki A.; Water ecosystems within the protected area of the Tatra National Park (Poland). W: The functioning of water ecosystems and their protection, Book of abstracts of the International Conference on prof Marek Kraska's 70-year jubilee and the 15th anniversary of the Department of Water Protection, Faculty of Biology, A. Mickiewicz University, Poznań, 27-28.10.2006.
13. Siepak M., Frankowski M., Ziola A., Kurzyca I., Przybyłek J.; Badania mikro i makroskładników w wodach piętra neogeńskiego w Poznaniu dla identyfikacji wymiany wód z piętrami czwartorzędowym oraz ascenzji z piętra mezozoicznego; VIII Środowiskowa Konferencja Chemików, Chemia w zrównoważonym rozwoju, UAM Poznań 2006, 507-514.
14. Walna B., Kurzyca I., Siepak J.; Variations in the fluoride level in precipitation in a region of human impact. W: *Acid Rain – Deposition to recovery*; P. Brimblecombe, H. Hara, D. Houle, M. Novak (red.); Springer 2007, 33-40.
15. Walna B., Kurzyca I.; Chemizm opadów atmosferycznych na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego w latach 2006-2008. Jakość powietrza atmosferycznego. W: *Raport o Stanie Środowiska w Wielkopolsce w roku 2008*. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu; 2009, 21-27.
16. Walna B., Kurzyca I., Siepak J.; 18 lat obserwacji i badań opadów atmosferycznych w Wielkopolskim Parku Narodowym - dawne problemy i nowe wyzwania. W: B. Walna, L. Kaczmarek, M. Lorenc, R. Dondajewska (red.), *Wielkopolski Park Narodowy w badaniach przyrodniczych*, Poznań - Jezioro; 2009, 191-206.
17. Walna B., Kurzyca I., Twarowski R., Liana E.; Próba oceny chemizmu opadów atmosferycznych w Wielkopolskim Parku Narodowym na tle kierunków napływu mas powietrza. W: B. Walna, L. Kaczmarek, M. Lorenc, R. Dondajewska (red.), *Wielkopolski Park Narodowy w badaniach przyrodniczych*, Poznań - Jezioro; 2009, 177-190.
18. Walna B., Kurzyca I.; Changes and trends in the chemistry of precipitation in the Wielkopolski National Park (Poland). W: G. Polisciano, O. Farina (red.) *National Parks: Vegetation, Wildlife and Threats*, Nova Science Publishers Inc.; 2009, 51-82.
19. Walna B., Kurzyca I.; Skład chemiczny opadów atmosferycznych jako miara presji antropogenicznej na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego. W: A. Andrzejewska, A. Lubański (red.) *Trwałość i efektywność ochrony przyrody w polskich parkach narodowych*, Kampinoski Park Narodowy, Izabelin 2009, 115-124.
20. Walna B., Kurzyca I.; Charakterystyka hydrochemiczna osadów i opadów atmosferycznych Wielkopolskim Parku Narodowym. W: *Zanieczyszczenia i ochrona wód powierzchniowych*.

- Z. Ziętkowiak (red.). Seria Studia i Prace z Geografii i Geologii, nr 13. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań 2010, 121-130.
21. Kowalski A., Kurzyca I., Siepak J., Walna B.; Mercury concentration in different atmospheric precipitation species, Book of Abstracts 36th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Rome October 5th 2010, O 45.
22. Ibragimow A., Walna B., Głosińska G., Kurzyca I.; Zmienność składu chemicznego opadów i osadów atmosferycznych na obszarach o różnej antropopresji (zachodnia Polska). W: Funkcjonowanie geoekosystemów w warunkach zmian użytkowania terenu i narastającej antropopresji; A. Kostrzewski, M. Samotył (red.), Biblioteka Monitoringu Środowiska, Biała Góra 2011, 85-94.
23. Kurzyca I., Wawrzyniak A., Kowalski A., Siepak J.; Deposition of pollutants via atmospheric precipitation in the city of Poznan (Poland). W: The functioning and protection of water ecosystems – Threats, protection and management of water resources, J. Rosińska, M. Neumann (red.), Bonami Publishing House, Poznań 2013, p: 7-17.
24. Choiński A., Kurzyca I., Pociask-Karteczka J.; Skład chemiczny pokrywy lodowej. W: Morskie Oko - przyroda i człowiek; A. Choiński, J. Pociask-Karteczka. (red.), TPN, Zakopane 2014, 80-91.

