

Józef Piotr ANTONOWICZ¹

DOBOWE FLUKTUACJE SUBSTANCJI BIOGENICZNYCH I CHLOROFILU W EKOTONIE: HYDROSFERA - ATMOSFERA JEZIORA LOBELIOWEGO

DAILY FLUCTUATIONS OF NUTRIENTS AND CHLOROPHYLL OCCURRENCE IN THE ECOTONE HYDROSPHERE - ATMOSPHERE OF A LOBELIA LAKE

Abstrakt: Wykonano cykl badań dobowych określających dobową dynamikę stężenia wybranych rozpuszczalnych związków biogenych, takich jak: fosfor fosforanowy, azot amonowy i azot azotanowy oraz ilości chlorofilu *a*. Próbki wody pozyskano z ekotonu mikrowarstwy powierzchniowej oraz z warstwy wody podpowierzchniowej z jeziora lobeliowego. Próbki pobierano w cyklu czterogodzinnym przez okres trzech dni. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że badane parametry zmieniają swoje stężenie w sposób cykliczny. Dynamika stężenia chlorofilu *a* wskazuje na transport fitoneustonów między mikrowarstwą powierzchniową i niżej położonymi warstwami wody.

Słowa kluczowe: mikrowarstwa powierzchniowa, dobowa zmienność stężenia, chlorofil *a*, fitoneuston

Mikrowarstwa powierzchniowa jest cienką warstwą o grubości do kilkuset mikrometrów występującą na styku powierzchni wody i atmosfery [1]. Warstwa ta reprezentuje znikomą część wodnego środowiska. Tworzy się ona na powierzchni wszystkich ekosystemów wodnych. Ta powierzchniowa mikrowarstwa zbiorników wodnych jest środowiskiem szczególnym pod względem chemicznym i fizycznym, zupełnie różnym od wody podpowierzchniowej. Ma ona zdolność do gromadzenia substancji chemicznych w większych ilościach w porównaniu do niższych partii wody. Właściwość ta wynika m.in. z procesów transportu na granicy hydrosfery - atmosfery oraz transportu w obrębie samej mikrowarstwy powierzchniowej [2, 3]. Celem prezentowanej pracy jest przedstawienie transportu substancji biogenych oraz chlorofilu *a* między wodą podpowierzchniową a mikrowarstwą podpowierzchniową.

Materiały i metody

Obiektem badań jest jezioro Gubisz usytuowane w pobliżu miasta Bytów na Pomorzu. Próbki mikrowarstwy powierzchniowej wody (SML) pobierane były techniką siatki Garretta [4]. Metoda ta polega na zanurzeniu w wodzie i następnie powolnym ruchem wyjmowaniu z niej próbniaka. Podczas wyciągania przylega do niej ostatnia warstwa wody, przez jaką ona przechodzi. Warstwę tę zbiera się do pojemnika. Z danych literaturowych wynika, że specyfika materiału, z jakiego jest wykonana siatka Garretta, umożliwia pobranie warstwy o grubościach $242 \mu\text{m} \pm 40$. Jako drugą warstwę pobierano próbki wody z głębokości około 15 cm (SUB). Próbki wody pobierano w odstępach czterogodzinnych przez okres dwóch dobowych w 2007 roku.

¹ Zakład Chemii Środowiskowej, Akademia Pomorska w Słupsku, ul. K. Arciszewskiego 22b, 76-200 Słupsk, tel. 59 840 53 86, email: antonowicz@apsl.edu.pl

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'11, Zakopane, 13-15.10.2011

Analiza chemiczna i statystyczna

Stężenie wapnia i magnezu oznaczano metodą kompleksometryczną. Oznaczenia związków azotu i fosforu wykonano technikami spektrofotometrycznymi: N-NH₄ metodą bezpośredniej nessleryzacji, P-PO₄ z kwasem askorbinowym, natomiast N-NO₃ metodą z salicylanem sodu [5]. Stężenie chlorofilu *a* oznaczono spektrofotometrycznie metodą Jeffery'ego i Humphrey'ego [6].

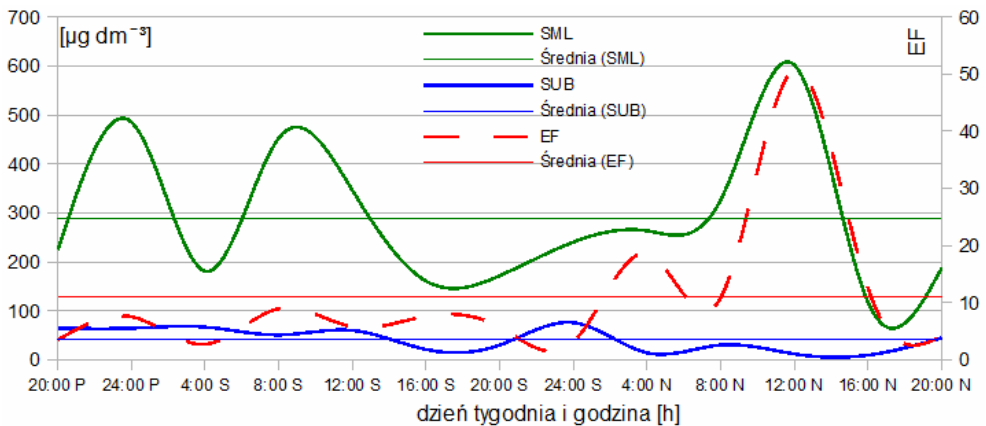
W celu porównania dwóch badanych środowisk: wody z mikrowarstwy powierzchniowej i wody podpowierzchniowej użyto współczynników wzbogacenia (*EF*), które obliczano z poniższego wzoru:

$$EF = C_M / C_P$$

gdzie: *C_M* - stężenie analizowanego składnika w odpowiedniej mikrowarstwie powierzchniowej, *C_P* - stężenie tego samego składnika w wodzie podpowierzchniowej.

Omówienie wyników i dyskusja

Prezentowane badania dostarczają informacji o przebiegu zmian w krótkich odstępach czasu. Podobne prace były już opisane m.in. w środowisku morskim w Zatoce Gdańskiej przez Falkowską [7, 8] oraz Magulskiego i in. [9], jak również w jeziorach przybrzeżnych Gardno [10] i Dołgie Wielkie [11], a także w stawach [12]. Analizując zgromadzone dane w tych pracach, zauważyć można powtarzającą się właściwość fluktuacji czasowych stężenia analizowanych składników. Fluktuacje te wykazują często charakter cykliczny.



Rys. 1. Zmienność dobową stężenia fosforu fosforanowego [$\mu\text{g dm}^{-3}$] w mikrowarstwie powierzchniowej oraz w wodzie podpowierzchniowej w jeziorze Gubisz. Linia przerywaną zaznaczono współczynniki wzbogacenia

Fig. 1. Daily concentration change of phosphorus [$\mu\text{g dm}^{-3}$] in the surface microlayer and subsurface water of lake Gubisz. The dotted line indicates the enrichment factors

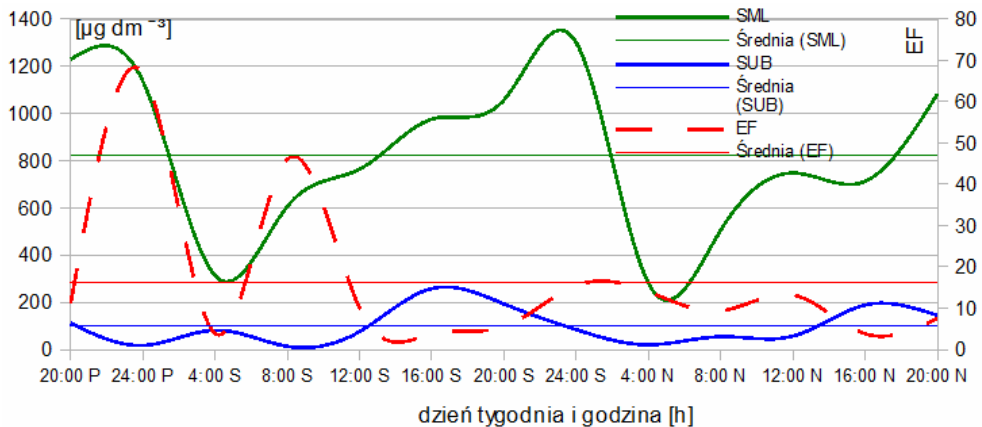
Średnie stężenie P-PO₄ w mikrowarstwie powierzchniowej wynosiło 289,22 $\mu\text{g dm}^{-3}$, natomiast w toni wodnej stężenie to było średnio siedmiokrotnie mniejsze 41,81 $\mu\text{g dm}^{-3}$ (rys. 1). Tak znaczna różnica w stężeniu P-PO₄ między ekotonem mikrowarstwy

powierzchniowej wody a tonią wodną wskazuje na silne wzbogacanie tej interfazy. Uzyskane współczynniki wzbogacenia wynosiły od 2,78 aż do 50,78, uzyskując wartość średnią na wysokości 10,91. Otrzymane wartości należą do bardzo wysokich. Przykładowo, w sąsiadującym jeziorze Gardno uzyskano podczas dobowego doświadczenia współczynnik 1,27 dla fosforanów [10].

Dobowe fluktuacje stężenia P-PO₄ zmieniały się w następujący sposób: Stężenia rozpuszczonych fosforanów w mikrowarstwie powierzchniowej o godzinie 20 wykazywały trzykrotnie w ciągu kolejnych dób zbliżoną wartość stężenia (około 200 µg dm⁻³). W godzinach rannych obserwowano wzrost stężenia fosforanów, po którym następował spadek stężenia o godzinie 16. Natomiast w warstwie wody podpowierzchniowej widoczne są powtarzające się wartości minimalne o godzinie 16.

Rysunek 2 ilustruje fluktuacje stężenia N-NH₄ podczas analizowanego doświadczenia dobowego. Średnie stężenie N-NH₄ w mikrowarstwie powierzchniowej wynosiło 825,22 µg dm⁻³, natomiast w toni wodnej stężenie to było 8,2 razy mniejsze - 99,69 µg dm⁻³. Podobnie jak wyżej omawiany składnik, również azot amonowy wykazywał znaczące silne wzbogacanie mikrowarstwy powierzchniowej w ten składnik. Uzyskane współczynniki wzbogacenia wynosiły od 3,78 aż do 66,88, a ich wartość średnia była na poziomie 16,88. Uzyskane wartości EF należą do wysokich.

Przykładowo, w stawie badanym przez Makiego i Remsenena [12] współczynnik ten wynosił od 1,1 do 3,8, w odległym o około 50 km od badanego obiektu jeziorze Gardno współczynnik ten wyniósł 1,27 [10], natomiast w jeziorze Dołgie Wielkie współczynnik ten wyniósł jedynie 1,03 [11].



Rys. 2. Zmienność dobowa stężenia azotu amonowego [µg dm⁻³] w mikrowarstwie powierzchniowej oraz w wodzie podpowierzchniowej w jeziorze Gubisz. Linia przerywaną zaznaczono współczynniki wzbogacenia

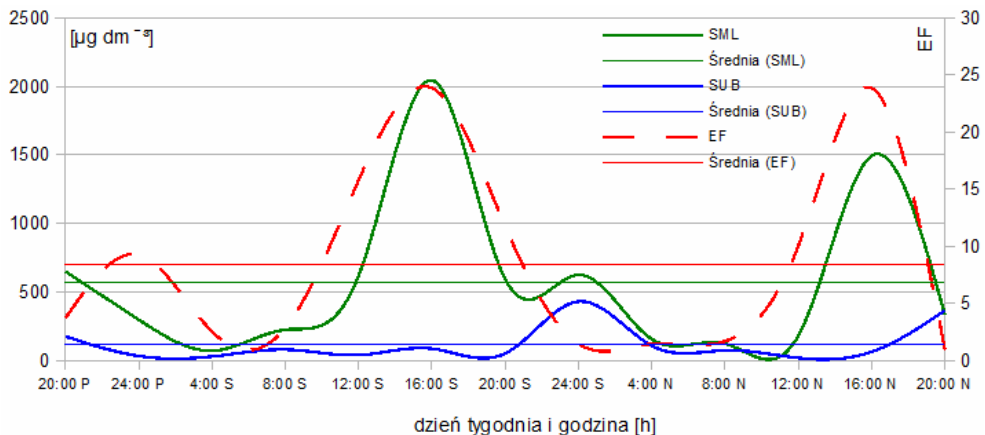
Fig. 2. Daily concentration change of ammonium nitrogen [µg dm⁻³] in the surface microlayer and subsurface water of lake Gubisz. The dotted line indicates the enrichment factors

Stężenie rozpuszczonych związków amonowych za każdym razem wzrastało w ekotonie mikrowarstwy powierzchniowej od godziny 4 (wartość minimalna) nad ranem

aż do północy, osiągając maksimum. W warstwie SUB natomiast obserwuje się powtarzającą się wartość maksymalną około godziny 16. Analizując linię symbolizującą czasowe współczynniki wzbogacenia, zauważyć można wzbogacanie mikrowarstwy powierzchniowej w N-NH₄ o północy, po której następuje transport tego składnika z mikrowarstwy powierzchniowej do warstwy wody podpowierzchniowej i po kilku godzinach ponowne wzbogacenie SML (rys. 2).

W podobnym doświadczeniu prowadzonym na jeziorze Dołgie Wielkie obserwowano również występowanie wzrostu stężenia N-NH₄ w mikrowarstwie powierzchniowej od godziny 20 do około północy [11]. Na jeziorze Dołgie Wielkie zmiany były prowadzone w cyklu godzinnym i tak częste pobieranie próbek wykazało dodatkowe fluktuacje stężenia, oscylujące wokół trendów stężenia. Nad ranem, około godziny 3, natomiast zaobserwowano podobnie jak w jeziorze Gubisz minimalną koncentrację N-NH₄ w warstwie SML.

Średnie stężenie N-NO₃ w mikrowarstwie powierzchniowej wynosiło 569,62 µg dm⁻³, natomiast w toni wodnej stężenie to było 5 razy mniejsze - 118,66 µg dm⁻³ (rys. 3). Współczynnik wzbogacenia w N-NO₃ osiągnął maksymalną wartość 23,87, a średnia wyniosła 7,80.



Rys. 3. Zmienność dobową stężenia azotu azotanowego [µg dm⁻³] w mikrowarstwie powierzchniowej oraz w wodzie podpowierzchniowej w jeziorze Gubisz. Linią przerywaną zaznaczono współczynniki wzbogacenia

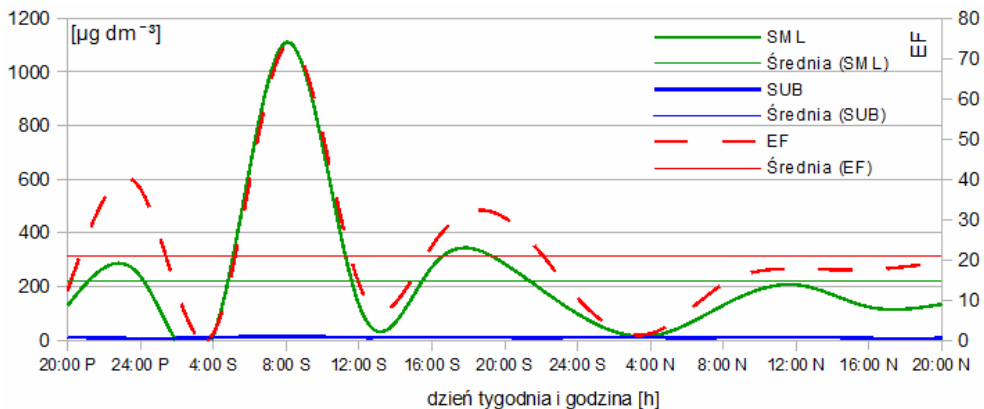
Fig. 3. Daily concentration change of nitrate nitrogen [µg dm⁻³] in the surface microlayer and subsurface water of lake Gubisz. The dotted line indicates the enrichment factors

Na rysunku 3 przedstawiono zmienność dobową stężenia N-NO₃ w obu analizowanych warstwach. Widoczne są powtarzającą się maksymalne wartości stężenia N-NO₃ w mikrowarstwie powierzchniowej o godzinie 16. Również w tym czasie obserwowano najwyższe współczynniki wzbogacenia. Widoczny był także niewielki wzrost stężenia o godzinie 8 nad ranem i po nim następował spadek i kolejny wzrost stężenia do godziny 16. W warstwie wody podpowierzchniowej natomiast stężenie N-NO₃ nie wykazało maksimum w podobnych godzinach: w pierwszym dniu badań maksimum osiągnięto

o godzinie 20, a w kolejnym cztery godziny później. Widoczne są powtarzające się niskie stężenia utrzymujące się w godzinach od 4 do 16.

Na rysunku 4 przedstawiono stężenie chlorofilu *a* będącego wskaźnikiem biomasy fitoneuston i fitoplanktonu [13]. Średnie stężenie chlorofilu w ekotonie mikrowarstwy powierzchniowej wynosiło $222,1 \mu\text{g dm}^{-3}$, natomiast w warstwie wody podpowierzchniowej było średnio tego składnika aż o ponad 23 razy mniej ($9,6 \mu\text{g dm}^{-3}$) (rys. 4). Średni współczynnik wzbogacenia wynosił 21,0, a maksymalna jego wartość wynosiła aż 73,4.

Dobowe fluktuacje stężenia chlorofilu, czyli związanej z tym liczebności fitoneuston, dynamicznie zmieniały się w badanym okresie. Największe ilości fitoneuston pojawiały się o godzinie 8 rano drugiego dnia badań. Po czym ich ilość gwałtownie spadła na skutek wysokiej radiacji słonecznej tego dnia w okolicach godziny 12. Wzrost liczebności fitoneuston pojawił się następnie w okolicach godziny 20 tego samego dnia. Następnego dnia niebo było zachmurzone, stąd fitoneuston pojawił się w mikrowarstwie około godziny 12. Obserwowana dynamika związana jest prawdopodobnie z wędrówkami fitoneuston fakultatywnego i w momentach dużej radiacji słonecznej organizmy te schodzą do niższych partii wody. W pracy poświęconej podobnym badaniom jeziora Dołgie Wielkie prowadzonych przez Antonowicz [14] zaobserwowano analogiczne zachowanie fitoneuston. W obu przypadkach obserwuje się, że organizmy z grupy fitoneuston opuszczają mikrowarstwę powierzchniową w godzinach najwyższego nasłonecznienia, a po zmniejszeniu natężenia promieniowania słonecznego powracają do tego ekotonu.



Rys. 4. Zmienność dobową stężenia chlorofilu *a* [$\mu\text{g dm}^{-3}$] w mikrowarstwie powierzchniowej oraz w wodzie podpowierzchniowej w jeziorze Gubisz. Linia przerywaną zaznaczono współczynniki wzbogacenia. Przedstawiono wartość średnią

Fig. 4. Daily concentration change of chlorophyll *a* [$\mu\text{g dm}^{-3}$] in the surface microlayer and subsurface water of lake Gubisz. The dotted line indicates the enrichment factors

Podsumowanie

Analizowane substancje biogenne wykazały znaczną dynamikę stężeń. Dynamika ta jest szczególnie widoczna w mikrowarstwie powierzchniowej. Substancje te kumulowały się w mikrowarstwie powierzchniowej w wysokim stopniu. Zauważalne jest, że podczas

doświadczenia dobowego w wielu przypadkach w podobnych godzinach występowały powtarzające się wartości maksymalne oraz minimalne stężenia, co świadczy o cyklicznym charakterze tych fluktuacji.

Literatura

- [1] Mudryk Z, Skórczewski P. *Estuar Coast and Shelf S.* 2004;59:59-67.
- [2] Hillbricht-Ilkowska A, Jasser I, Kostrzewska-Szłakowska I. *Verh Inter Verein Limnol.* 1997;26:319-322.
- [3] Skórczewski P, Mudryk Z, Dwulit M. *Limnol Pap.* 2007;2:43-52.
- [4] Garrett W. *Limnol Oceanogr.* 1965;10:602-605.
- [5] Dojlido J, Dożańska W, Hermanowicz W, Koziorowski B, Zerbe J. *Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków.* Warszawa: Arkady; 2010.
- [6] Jeffery SW, Humphrey GF. *Plant Physiology and Biochemistry.* 1975;167:191-194.
- [7] Falkowska L. *Mikrowarstwa powierzchniowa morza.* Gdańsk: Gdansk University Press; 1996.
- [8] Falkowska L. *Oceanol.* 2001;43(2):201-222.
- [9] Magulski R, Falkowska L, Dunajska D, Pryputniewicz D, Sikorowicz G. *Oceanol Hydrobiol St.* 2004;33(3):57-68.
- [10] Antonowicz J. *Probl Ekol.* 2008;5:260-266.
- [11] Antonowicz J, Trojanowski J, Trojanowska C. *Baltic Coastal Zone.* 2010;14:37-47.
- [12] Maki J, Remsen C. *Hydrobiologia.* 1989;182:25-34.
- [13] Hutorowicz A, Napiórkowska-Krzebietke A, Pasztaleniec A, Hutorowicz J, Solheim AL, Skjelbred B. In: Soszki H, editor. *Ecological Status Assessment of the Waters in the Wel River Catchment (in Polish).* Olsztyn: IRS Press; 2011;143-168.
- [14] Antonowicz J. In: Nriagu J, Pacyna J, Szefer P, Markert B, Wünschmann S, Namiesnik J, editors. *Heavy Metals in the Environment. Selected Papers from the 15th ICHMET Conference Maralte BV, Leiden.* 2012;2:123-132.

DAILY FLUCTUATIONS OF NUTRIENTS AND CHLOROPHYLL OCCURRENCE IN THE ECOTONE HYDROSPHERE - ATMOSPHERE OF A LOBELIA LAKE

Department of Environmental Chemistry, Pomeranian Academy in Słupsk

Abstract: A series of studies concerning daily fluctuation cycles of selected soluble nutrients compounds like phosphorus, nitrates and phytoneuston occurrence was performed. The samples were gained from the ecotone surface microlayer and the water depths of a lobelia lake. Water samples were sampled in a four hour cycle for three days. On the basis of the gained data it was stated that the studied parameters changed periodically. The dynamics of amount of chlorophyll *a* indicate movement of phytoneuston between surface microlayer and the water depths.

Keywords: surface microlayer, diel changes, chlorophyll, phytoneuston