

Agnieszka SZEWCZYK¹, Andrzej KŁOS², Małgorzata RAJFUR² i Krzysztof EJSMONT³

WPLYW PROCESU EUTROFIZACJI NA ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD POWIERZCHNIOWYCH*

EFFECTS OF EUTROPHICATION WITH CHANGES OF CHEMICAL COMPOSITION ON SURFACE WATERS

Abstrakt: Do badań wybrano wody zbiorników zamkniętych i przepływowych uznanych za eutroficzne, zbiorników wskazujących na postępujący proces eutrofizacji oraz zbiorników, których wskaźniki zanieczyszczenia nie wskazują na zmiany wywołane nadmiernym stężeniem biogenów. Oznaczono stężenie anionów: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ i SO₄²⁻ i kationów: Li⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ i Ca²⁺ oraz konduktyność i pH w 24 próbkach wody pobranej ze zbiorników zlokalizowanych na terenie województwa opolskiego (południowa Polska). Celem prowadzonych badań była identyfikacja substancji, które poza zawartością biogenów mogą wskazywać na postępujący proces eutrofizacji. Na obecnym etapie badań wykazano m.in., że stężenia jonów zawartych w wodach powierzchniowych zależą od takich czynników, jak warunki atmosferyczne czy lokalizacja zbiornika związana m. in. z rodzajem gleby, składem chemicznym cieków wodnych zasilających zbiornik, wpływającymi do zbiornika wodami opadowymi oraz z postępującym procesem eutrofizacji.

Słowa kluczowe: eutrofizacja, wody powierzchniowe, skład chemiczny wód

Postępujący rozwój produkcji przemysłowej i rolnej wywołuje szereg zmian zachodzących w środowisku przyrodniczym. Jednym z przykładów są procesy eutrofizacji wód, będące wynikiem nadmiernego wzbogacania substancjami biogennymi, głównie związkami fosforu i azotu [1]. Związki te są wprowadzane przede wszystkim do wód powierzchniowych wraz ze ściekami komunalnymi oraz odciekami z pól bogatych w nawozy [2]. Nie bez znaczenia jest także zanieczyszczenie wód opadowych [3-7]. Wskutek postępującego procesu eutrofizacji następuje nadmierny rozwój roślinności wodnej oraz nagromadzenie materii organicznej. Wywołuje to szereg niekorzystnych procesów zachodzących w ekosystemach wodnych, m.in. prowadzi do zahamowania fotosyntezy, obumierania roślinności wodnej, wydzielania się toksycznych gazów, np. siarkowodoru, zubożenie wody w tlen oraz zmiany w składzie i wyglądzie wód [8]. Efektem eutrofizacji jest często tzw. zakwit wody, który polega na zmianie zabarwienia, spowodowanej nadmiernym rozwojem glonów i sinic, a jego skutkiem jest zmniejszona przejrzystość wód, co prowadzi do zmniejszenia przenikania światła i deficytu tlenowego, powoduje stopniowe zapełnianie zbiorników rozkładającą się substancją organiczną, a w rezultacie spadek jakości wód [9]. Zakwity wód stanowią poważne zagrożenie dla fauny i flory [10]. Wskutek zakwitu w górnych warstwach wody obserwuje się wahania stężenia tlenu oraz zmiany odczynu. Zaczynają powstawać obszary wody, w której zapasy tlenu zostały wyczerpane, tzw. pustynie tlenowe. Powoduje to wymieranie organizmów

¹ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, ul. Oświęcimska 21, 45-651 Opole, email: agnieszka.szewczyk85@gmail.com

² Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, email: aklos@uni.opole.pl, mrajfur@o2.pl

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole, email: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

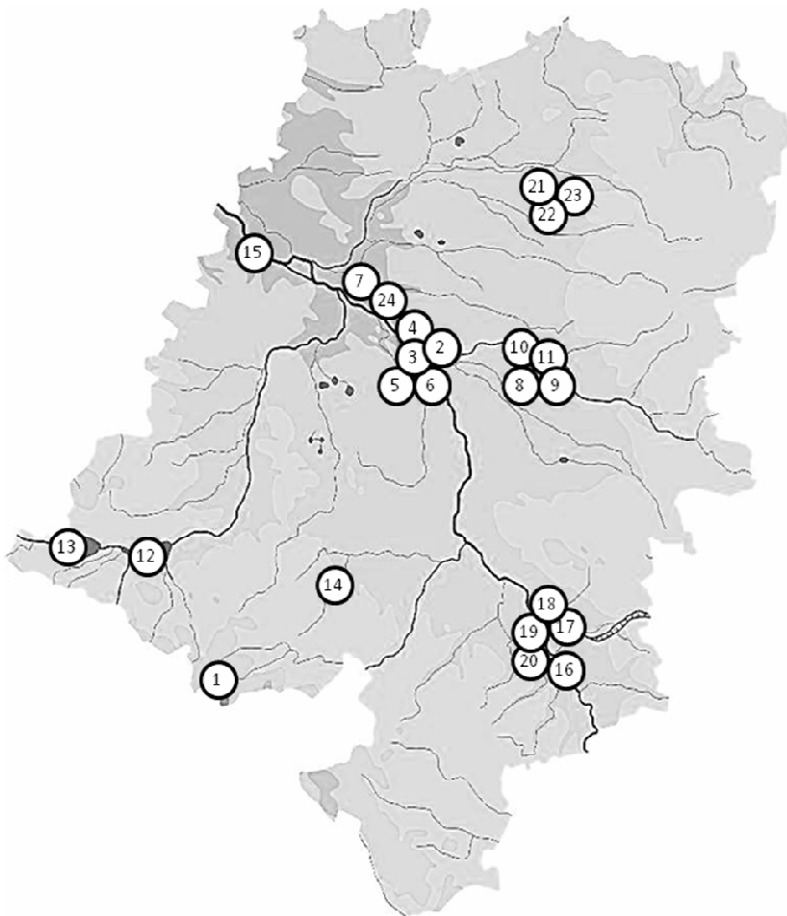
*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

tlenowych, a w konsekwencji narastanie osadów dennych bogatych w muły sapropelowe aż do przekształcenia zbiornika w obszar bagienny [11].

Celem przeprowadzonych badań była ocena różnic w składzie jonów obecnych w wodach powierzchniowych o różnym poziomie eutrofizacji. Do badań wybrano wody zbiorników zamkniętych i przepływowych.

Obszar badań

Zbiorniki wodne, z których pobierano próbki, zlokalizowane są na terenie południowej Polski, w woj. opolskim. Na mapie na rysunku 1 przedstawiono miejsca lokalizacji zbiorników. Wybrano zbiorniki zamknięte i przepływowe o różnym poziomie eutrofizacji.



Rys. 1. Mapa województwa opolskiego z zaznaczoną lokalizacją zbiorników, z których pobierano próbki wody

Fig. 1. Map of localization of water reservoirs in Opolskie voivodship from which the water samples were collected

Miejsca pobierania próbek różnią się m.in. topografią terenu oraz składem chemicznym przylegających gruntów. Część z nich to zbiorniki przepływowe, często będące rezerwuarem zanieczyszczeń niesionych przez zasilające je wody. W tabeli 1 przedstawiono krótką charakterystykę zbiorników, z których pobierano próbki.

Tabela 1

Charakterystyka zbiorników wodnych, z których pobierano próbki

Table 1

Characteristics of reservoirs from which the water samples were taken

Lp.	Nazwa	Lokalizacja	Rodzaj zbiornika
1	Złoty Potok	Pokrzywna	Naturalny - przepływowy
2	Kąpielisko Malina	Opole	Wyrobisko - zamknięty
3	Kamionka Piast	Opole	Wyrobisko - zamknięty
4	Silesia	Opole	Wyrobisko - zamknięty
5	Staw na Bolko	Opole	Wyrobisko - zamknięty
6	Kamionka Bolko	Opole	Wyrobisko - zamknięty
7	Staw Balaton	Dobrzeń Wielki	Wyrobisko - zamknięty
8	J. Srebrne	Osowiec	Wyrobisko - zamknięty
9	J. Turawskie Małe	Turawa	Retencyjny - przepływowy
10	J. Turawskie Średnie	Turawa	Retencyjny - przepływowy
11	J. Turawskie Duże	Turawa	Retencyjny - przepływowy
12	J. Nyskie	Nysa	Retencyjny zaporowy - przepływowy
13	J. Otmuchowskie	Otmuchów	Retencyjny zaporowy - przepływowy
14	Staw Dębina	Dębina	Wyrobisko - zamknięty
15	Staw Babi Loch	Brzeg	Wyrobisko - zamknięty
16	Akwen Dębowa	Kędzierzyn-Koźle	Wyrobisko powierzchniowe - zamknięty
17	J. Srebrne	Lesiany	Wyrobisko - zamknięty
18	Januszkowice Duże	Kędzierzyn-Koźle	Wyrobisko - zamknięty
19	Januszkowice Linowe	Kędzierzyn-Koźle	Wyrobisko - zamknięty
20	Akwen Staropolanka	Kędzierzyn-Koźle	Wyrobisko - zamknięty
21	Zalew Biskupice-Brzoski	Byczyna	Wyrobisko - zamknięty
22	Glinianka Czaple Wolne	Kluczbork	Wyrobisko - zamknięty
23	Zalew Kluczborski	Ligota Górna	Wyrobisko powierzchniowe - zamknięty
24	Kamionka Krzanowice	Krzanowice	Wyrobisko - zamknięty

Metodyka badań

Próbki wody pobrano w miesiącach sierpniu i wrześniu 2013 r. z części litoralnej 24 zbiorników wodnych, zgodnie z normą [12] Próbki przewiezione do laboratorium doprowadzono do temperatury pokojowej, przesączono przez sączek o rozmiarze porów 45 μm oraz zmierzono pH i konduktywność. Do badań wykorzystano chromatograf jonowy Metrohm 850 Professional IC z wysokosprawną supresją sekwenyjną. W wodzie oznaczano jony nieorganiczne, aniony: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} i kationy: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} . Jony oznaczano zgodnie z normą dla oznaczeń wykonywanych techniką chromatografii jonowej [13, 14]. Dodatkowo, podczas pobierania próbek zmierzono temperaturę powietrza oraz temperaturę wody.

W tabeli 2 zebrano parametry analityczne pomiaru jonów za pomocą chromatografu Metrohm 850 Professional IC.

Kalibrację aparatu przeprowadzono z wykorzystaniem wzorców oraz materiałów referencyjnych o wysokiej czystości firmy Fluka. Roztwory przeznaczone do kalibracji sporządzano metodą rozcieńczeń z roztworów początkowych o stężeniach $1000 \pm 2 \text{ mg/dm}^3$.

Niepewność oznaczeń anionów wynosiła: $\pm 12\% \text{ F}^-$, $\pm 8\% \text{ Cl}^-$, $\pm 15\% \text{ Br}^-$, $\pm 10\% \text{ NO}_2^-$, $\pm 8\% \text{ NO}_3^-$, $\pm 20\% \text{ PO}_4^{3-}$ i $\pm 20\% \text{ SO}_4^{2-}$, a kationów: $\pm 14\% \text{ Li}^+$, $\pm 12\% \text{ NH}_4^+$, $\pm 18\% \text{ Na}^+$, $\pm 15\% \text{ K}^+$, $\pm 22\% \text{ Mg}^{2+}$ i $\pm 13\% \text{ Ca}^{2+}$.

Tabela 2

Parametry analityczne pomiaru nieorganicznych jonów za pomocą chromatografu jonowego

Table 2

Analytic parameters of inorganic ions determination by ion chromatography

Parametry	Aniony	Kationy
Kolumna	Metrosep A Supp 5	Metrosep C4
Rozmiar kolumny	150 mm x 4,0 mm	150 mm x 4,0 mm
Eluent	3,2 M Na_2CO_3 + 1,0 M NaHCO_3	1,7 M HNO_3 + 0,7 M DPA
Detekcja	konduktometryczna z supresją	konduktometryczna
Zakres pH	3-12	2-7
Objętość nastrzyku	100 mm^3	10 mm^3
Ciśnienie	~7,0 MPa (max 15,0 MPa)	~6,37 (max 20,0 MPa)
Temperatura	25°C	25°C
Czas analizy	25 min	25 min

Wyniki badań i ich interpretacja

W tabeli 3 zebrano zmierzone podczas pobierania próbek temperatury powietrza i wody oraz wartości pH, konduktywności, zmierzone w laboratorium.

Tabela 3

Temperatury powietrza i wody podczas pobierania próbek oraz pH i konduktywność (κ) wody

Table 3

Air and water temperatures during water samples collecting as well as their pH and conductivity (κ)

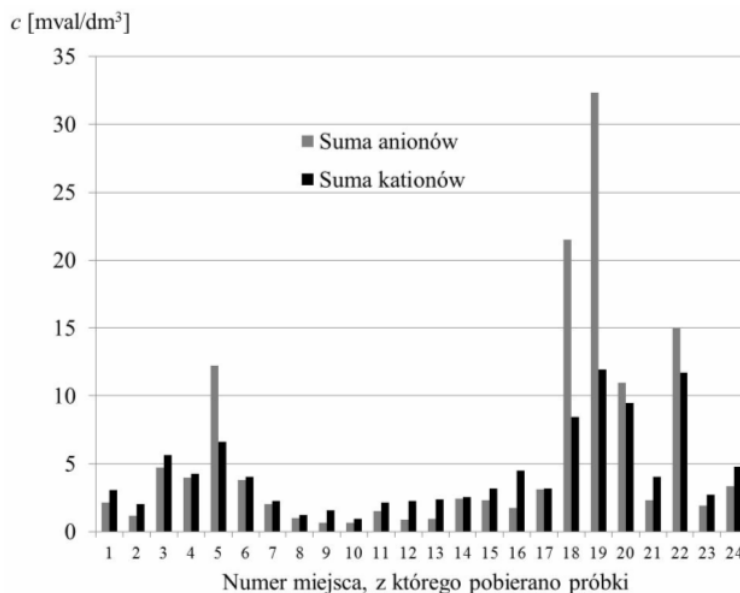
Lp.	$T_{\text{powietrza}}$ [K]	T_{wody} [K]	pH	κ [$\mu\text{S/cm}$]	Lp.	$T_{\text{powietrza}}$ [K]	T_{wody} [K]	pH	κ [$\mu\text{S/cm}$]
1	298,5	293,9	8,20	330	13	297,1	294,1	8,62	271
2	296,1	294,7	7,84	289	14	298,1	292,1	7,58	348
3	296,6	292,9	7,82	703	15	291,1	290,6	7,81	429
4	296,6	292,5	7,86	612	16	289,1	289,9	7,87	480
5	297,1	293,2	7,85	1693	17	289,1	288,8	7,79	572
6	293,2	291,5	7,86	624	18	289,6	289,3	7,51	2650
7	296,6	292,0	7,37	277	19	289,6	290,1	7,68	3840
8	296,1	292,6	7,51	169	20	289,7	289,0	7,05	1310
9	296,6	292,6	7,90	170	21	290,6	290,0	7,31	502
10	296,6	292,5	7,73	147	22	290,1	289,2	7,74	2000
11	296,6	293,1	10,01	1352	23	290,1	288,5	7,85	386
12	297,1	295,1	7,82	264	24	285,1	287,1	7,91	563

Największą konduktywność oznaczono w wodzie pobranej z wyrobiska 19 - Januszkowice Linowe (3840 $\mu\text{S/cm}$). Wartość ta przekracza kilkakrotnie wartość średnią z okresu wegetacyjnego dla naturalnych i sztucznych zbiorników wodnych ($\leq 600 \mu\text{S/cm}$), określoną Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 09.11.2011 r. [15]. Duże wartości

konduktywności, przekraczające 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, odnotowano także w zbiornikach: 5 - Staw na Bolko, 11 - Jezioro Turawskie Duże, 18 - Januszkowice Duże, 20 - Akwen Staropolanka i 22 - Glinianka Czaple Wolne. W Jeziorze Turawskim Dużym odnotowano również znaczne przekroczenie wskaźnika pH (10,01).

W wodach eutroficznych odnotowano także stosunkowo duże stężenia jonów: SO_4^{2-} (maks. 271 mg/dm^3 - Januszkowice Linowe), Cl^- (maks. 938 mg/dm^3 - Januszkowice Linowe), Br^- (maks. 42,9 mg/dm^3 - Glinianka Czaple Wolne), Na^+ (maks. 42,9 mg/dm^3 - Januszkowice Linowe), Ca^{2+} (maks. 146 mg/dm^3 - Glinianka Czaple Wolne) i Mg^{2+} (maks. 46,5 mg/dm^3 - Glinianka Czaple Wolne), przy czym stężenie biogenów w tych próbkach było mniejsze w porównaniu z wodą pobraną ze zbiorników czystych. Jest to prawdopodobnie spowodowane zwiększonym pochłanianiem biogenów w okresie wegetacyjnym przez rośliny naczyniowe i glony; próbki wody były pobierane w miesiącach sierpniu i wrześniu.

Na wykresie na rysunku 2 przedstawiono wartości sumy stężeń normalnych [val/dm^3] kationów i sumy stężeń anionów w badanych próbkach wody.



Rys. 2. Wartości sumy kationów i sumy anionów oznaczanych w badanych wodach

Fig. 2. The calculated values of cations sum and anions sum

Wyniki badań wskazują, że w większości miejsc, biorąc pod uwagę niepewność pomiarów, suma stężeń oznaczanych anionów jest równa sumie oznaczanych kationów. Wyjątek stanowią wody eutroficzne oznaczone numerami: 5, 18, 19 i 22. Woda pobrana z tych miejsc charakteryzowała się także dużymi wartościami konduktywności. Można przypuszczać, że część oznaczanych w tych wodach kationów zmienia swoją formę np. poprzez tworzenie hydroksokationów MOH^+ lub kationów metaloorganicznych,

nieoznaczanych przy użyciu zastosowanej metody pomiarowej. Wskazuje na to udział stężeń kationów jednowartościowych w stosunku do kationów dwuwartościowych, który w wymienionych miejscach wynosił od 8 do 24%, natomiast w pozostałych miejscach średni udział kationów jednowartościowych wynosił 5%.

Wnioski

Wyniki badań wybranych zbiorników wodnych wskazują, że znaczące różnice w składzie chemicznym badanych wód. W zbiornikach silnie zanieczyszczonych dominują chlorki, siarczany i bromki. Charakteryzują się one także stosunkowo dużym zasoleniem. Zbiorniki: Staw na Bolko, Januszkowice Duże, Januszkowice Linowe i Glinianka Czaple Wolne, poza dużą konduktywnością wód, charakteryzują się innym udziałem stężeń analizowanych anionów w stosunku do kationów, co wskazuje na występowanie form kationów nieoznaczanych przy użyciu zastosowanej metody pomiarowej. Zmieniają się także proporcje pomiędzy stężeniami kationów jedno- i dwuwartościowych.

Wyniki badań wskazują, że analiza zmian składu chemicznego wód może w przyszłości być wykorzystywana do prognozowania zmian zachodzących w ekosystemach wodnych.

Literatura

- [1] Ryther JH, Dunstan WM. Nitrogen, Phosphorus, and Eutrophication in the Coastal Marine. *Environ Sci.* 1971;171(3975):1008-1013.
- [2] James C, Fisher J, Russell V, Collings S, Moss B. Nitrate availability and hydrophyte species richness in shallow lakes. *Freshwater Biol.* 2005;50:1049-1063. DOI: 10.1111/j.1365-2427.2005.01375.x
- [3] Vollenweider RA. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and following waters, with particular reference to nitrogen and phosphorous as factors in eutrophication. OECD. *Environ Directorate.* 1971;27:1-61.
- [4] Kajak Z. *Eutrofizacja jezior.* Warszawa: PWN; 1979.
- [5] Lossow K. *Odnowa jezior.* Ekoprofit, 1995;(5):11-15.
- [6] Lossow K. *Zanikające jeziora.* Ekoprofit. 1995;(07/08):40-45.
- [7] Kalff J. *Limnology.* New Jersey: Upper Saddle River; 2001.
- [8] Smith VH, Tilman GD, Nekola JC. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environ Pollut.* 1999;100(1-3):179-96. PII: S0269-7491(99)00091-3.
- [9] Anderson DM, Glibert PM, Burkholder JM. Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries.* 2002;25:704-726.
- [10] Kowalewski Z. *Metody oceny stanu troficznego wód powierzchniowych.* IV Krakowska Konferencja Młodych Uczonych. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie; 2009; 343-351.
- [11] Kubiak J, Tórz A. *Eutrofizacja. Podstawowe problemy ochrony wód jeziornych na Pomorzu Zachodnim.* Słupskie Prace Biologiczne. 2005;2:17-36.
- [12] PN-ISO 5667-4: Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 4: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z jezior naturalnych i sztucznych zbiorników zaporowych, 2003.
- [13] PN-EN ISO 14911: Jakość wody oznaczanie Li, Na, NH₄, K, Ca, Mg, Sr, Ba za pomocą chromatografii jonowej. Metoda dla wód i ścieków, 2002.
- [14] PN-EN ISO 10304-1: Jakość wody. Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej - Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów, 2009.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, DzU 2011, Nr 257, poz. 1545.

EFFECTS OF EUTROPHICATION WITH CHANGES OF CHEMICAL COMPOSITION ON SURFACE WATERS

¹ Institute of Ceramics and Building Material in Warsaw, Building Materials Engineering Division in Opole, Opole

² Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University, Opole

³ Faculty of Chemistry, Opole University, Opole

Abstract: The samples of water for the investigation were chosen from close and flow reservoirs identified as eutrophic, reservoirs indicating a progressive process of eutrophication and reservoirs that pollution indicators do not point to the changes caused by excessive levels of nutrients. The concentration of anions: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} ; cations: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , conductivity and pH was determinate in 24 samples of water taken from reservoirs located province of Opole (southern Poland). The aim of the study is to identification substances along with the content of nutrients, may indicate a progressive process of eutrophication. At the current stage of the study showed that the concentration of ions contained in the surface waters depends on the weather conditions and location of the reservoirs connected with type of soil, the chemical composition of water courses feeding reservoirs, also flow of the rainwater in reservoirs, and the ongoing process of eutrophication.

Keywords: eutrophication, surface waters, chemical composition of water

