

Józef ANTONOWICZ¹ i Jan TROJANOWSKI¹

KADM I MANGAN W MIKROWARSTWIE POWIERZCHNIOWEJ I W WODZIE PODPOWIERZCHNIOWEJ ESTUARIOWEGO JEZIORA GARDNO

CADMIUM AND MANGANESE IN SURFACE MICROLAYER AND IN SUBSURFACE WATER OF ESTUARINE LAKE GARDNO

Abstrakt: Badając wpływ zasolenia na stężenie kadmu i manganu w mikrowarstwie powierzchniowej wody, próbki tej mikrowarstwy pobierano z estuariowego jeziora Gardno w cyklu kwartalnym przez okres 4 lat. Na jeziorze usytuowano trzy stanowiska badawcze w reprezentatywnych jego punktach. Jezioro Gardno jest zbiornikiem estuariowym i można w nim wyróżnić trzy zasadnicze strefy o różnym zasoleniu. W zależności od stosowanej techniki pobierania próbek wody zbierano mikrowarstwę powierzchniową wody o grubości około 0,1 mm i około 0,25 mm. Wodę podpowierzchniową pobierano na głębokości 15 cm od lustra wody. W pozyskanych próbkach wyznaczono stężenie kadmu i manganu metodami spektrometrii atomowej.

Słowa kluczowe: mikrowarstwa powierzchniowa, metale ciężkie, jezioro estuariowe

Mikrowarstwa powierzchniowa wody jest cienką warstwą występującą na styku powierzchni wody i atmosfery. Warstwa ta reprezentuje znikomą część środowiska wodnego, tworząc specyficzny ekoton na granicy tych dwóch stref. Jest ona środowiskiem szczególnie pod względem chemicznym i fizycznym, i w zasadniczy sposób różniącym się od wody podpowierzchniowej [1, 2]. Mikrowarstwa powierzchniowa odgrywa ważną rolę w wymianie gazowej oraz transporcie różnych substancji z kolumny wody do atmosfery i na odwrót. Rozpuszczone substancje, cząstki i mikroorganizmy są transportowane do tej unikatowej strefy przez dyfuzję prostą i unoszenie, m.in. przez ruchy konwekcyjne, z osadów dennych oraz z toni wodnej. W tym samym czasie mikrowarstwa powierzchniowa jest również zasilana przez opad atmosferyczny, pyły i aerozole. Prowadzi to do akumulacji różnych substancji chemicznych i mikroorganizmów w mikrowarstwie powierzchniowej wody [3].

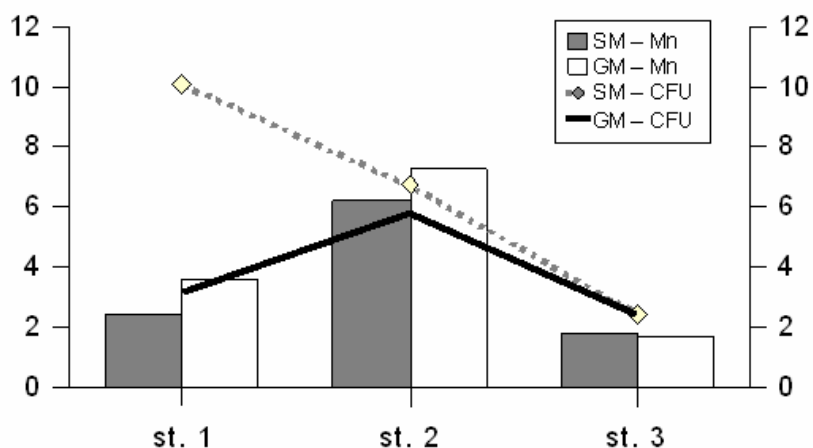
Celem pracy było porównanie zdolności do kumulowania mikrowarstw powierzchniowych wody jeziora Gardno w kadmu i mangan w trzech rejonach jeziora, charakteryzujących się różnym stopniem wymieszania wody słodkiej z morską.

Materiały i metody

Obiektem badań było estuariowe jezioro Gardno, które cechuje się powierzchnią 2468 ha, niewielką głębokością średnią 1,3 m i maksymalną 2,6 m oraz słonawymi wodami [4]. Współrzędne geograficzne jeziora wynoszą: szerokość geograficzna 53°39,4', długość geograficzna 17°07,1'. Na jeziorze usytuowano trzy stanowiska badawcze (rys. 1). Pierwsze u ujścia rzeki Łupawy do jeziora, gdzie wody jeziora wykazują cechy lądowe, drugie w części środkowej, a trzecie w pobliżu kanału łączącego jezioro z Morzem Bałtyckim. Na stanowisku trzecim obserwowano największe stężenie jonów chlorkowych ze względu na

¹ Zakład Chemii Środowiskowej, Akademia Pomorska, ul. adm. K. Arciszewskiego 22, 76-200 Słupsk, email: antonowicz@apsl.edu.pl

silne mieszanie się wód morskich z jeziornymi podczas silnych wiatrów i sztormów, powodujących wlewanie się wód Morza Bałtyckiego do jeziora.



Rys. 1. Współczynniki wzbogacenia mikrowarstwy powierzchniowej SM i GM w bakterie heterotroficzne [21] i mangan w jeziorze Gardno

Fig. 1. Enrichment factors of surface microlayer enrichment SM and GM in heterotrophic bacteria [21] and manganese in Lake Gardno

Próbki wody do analiz pobierano przez 4 lata od 1998 do 2002, w cyklu kwartalnym, trzema metodami:

- techniką szklanej płyty (SM) [5] zbierano wodę powierzchniową o grubości około $(100 \pm 20) \mu\text{m}$. Płytę zanurzano w wodzie i po ustabilizowaniu się powierzchni wody wyjmowano ją z prędkością około $15 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$;
- techniką siatki Garretta (GM) [6] pobierano mikrowarstwę powierzchniową o grubości $(240 \pm 50) \mu\text{m}$. Siatkę zanurzano w wodzie podobnie jak płytę szklaną i następnie wycieraczką ściągano wodę do pojemnika;
- wodę podpowierzchniową (PW) pobierano do szklanego pojemnika na głębokości 15 cm od lustra wody. Próbki wody podpowierzchniowej pobierano jako próbkę porównawczą dla mikrowarstw pobranych poprzednimi metodami.

Analiza chemiczna i statystyczna

Zmineralizowane próbki wody oznaczano za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej Carl - Zeiss Jena AAS3. Analizę wykonywano w płomieniu acetylenowo-tlenowym przy długości fali $\lambda = 279,5 \text{ nm}$ dla manganu [7]. Do oznaczeń kadmu stosowano przystawkę z atomizerem elektromagnetycznym EA3 i automatycznym podajnikiem próbek [8]. Analizę wykonywano przy długości fali $\lambda = 228,8 \text{ nm}$.

Analizę wariancji wraz z testem Tukeya, której celem było porównanie warstwy wody podpowierzchniowej między trzema stanowiskami pobierania próbek z jeziora Gardno, wykonano w programie Statistica [9]. Zdolność kumulacyjną badanych mikrowarstw

powierzchniowej wody w odniesieniu do kadmu i manganu analizowano, używając współczynników wzbogacenia (EF), które obliczano z 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 [1, 10].

Wyniki oraz ich omówienie i analiza

Jezioro Gardno, łącząc się z Morzem Bałtyckim, okresowo zasilane jest wodami morskimi, w związku z czym można w nim wyróżnić trzy strefy o różnym zasoleniu. W pierwszej strefie (st. 1) dominują wody słodkie, które charakteryzują się najniższym stężeniem jonów Cl^- . W strefie środkowej (st. 2) stężenie tych jonów jest pośrednie, a największe ich stężenie obserwowano w trzeciej strefie (st. 3), będącej pod największym wpływem wody morskiej [1].

Tabela 1

Stężenie kadmu [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] w wodach jeziora Gardno; średnia arytmetyczna (X), rozstęp (R), odchylenie standardowe (SD), współczynnik zmienności (CV), współczynnik wzbogacenia (EF), analiza wariancji ANOVA oraz test Tukeya obliczony dla warstwy PW, porównujący stanowiska pobrania próbek

Table 1

Cadmium concentration [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] in waters of Lake Gardno; arithmetic mean (X), range (R), standard deviation (SD), coefficient of variation (CV), enrichment factor (EF), analysis of variance ANOVA and Tukey's test calculated for the PW layers, comparing sampling stations

	X	R	SD	CV [%]	EF
1SM	2,75	11,93	3,51	127,4	3,11
1GM	3,25	10,42	2,88	88,4	4,15
1PW	0,82	0,89	0,28	33,4	
2SM	1,65	1,67	0,47	28,7	6,82
2GM	1,35	1,88	0,48	35,7	4,52
2PW	0,42	0,88	0,27	63,3	
3SM	2,13	1,65	0,55	26,1	4,73
3GM	2,16	3,46	1,12	51,6	5,49
3PW	0,68	0,78	0,30	45,1	

ANOVA (PW)	$df = 33, F = 6,30, p < 0,01$	**
Test Tukeya	* (st. 2 - st. 1) ; ** (st. 2 - st. 3)	

W tabeli 1 przedstawiono średnie stężenia kadmu w badanych warstwach wody jeziora Gardno, a w tabeli 2 - stężenia manganu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zawartość obydwóch pierwiastków była większa w mikrowarstwach powierzchniowej wody niż w warstwie wody podpowierzchniowej (tabela 1 i 2). Sytuacja taka zgodna jest z wynikami badań prowadzonych [11-16] zarówno w wodach morskich, jak i w wodach słodkich. Wynika to prawdopodobnie z większych zdolności absorpcyjnych i wiążących zawartych w mikrowarstwie powierzchniowej substancji chemicznych i mikroorganizmów.

Tabela 2

Stężenie manganu [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] w wodach jeziora Gardno; średnia arytmetyczna (X), rozstęp (R), odchylenie standardowe (SD), współczynnik zmienności (CV), współczynnik wzbogacenia (EF), analiza wariancji ANOVA oraz test Tukeya obliczony dla warstwy PW porównujący stanowiska pobrania próbek

Table 2

Manganese concentration [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] in waters of Lake Gardno; arithmetic mean (X), range (R), standard deviation (SD), coefficient of variation (CV), enrichment factor (EF), analysis of variance ANOVA and Tukey's test calculated for the PW layers, comparing sampling stations

	X	R	SD	CV [%]	EF
1SM	101,94	291,52	77,95	76,5	2,41
1GM	151,90	282,70	92,13	60,7	3,61
1PW	82,77	231,94	79,25	95,8	
2SM	144,67	331,25	88,30	61,0	6,20
2GM	198,50	887,76	233,61	117,7	7,25
2PW	76,33	254,13	72,88	95,5	
3SM	329,41	1119,85	296,70	90,1	1,86
3GM	298,86	883,83	244,67	81,9	1,71
3PW	174,10	219,85	59,51	34,2	

ANOVA (PW)	df = 33, F = 7,11, p < 0,01	**
Test Tukeya	st. 3 - st. 1 i st. 3 - st. 2	**

Analizując stężenie kadmu i manganu w badanych warstwach wody powierzchniowej jeziora Gardno w zależności od stanowiska, należy stwierdzić, że stężenie kadmu było najniższe zarówno w mikrowarstwach, jak i wodzie podpowierzchniowej w strefie środkowej jeziora (st. 2). W przypadku tego metalu wyraźnie uwidacznia się korelacja między jego koncentracją w wodzie podpowierzchniowej a koncentracją w mikrowarstwach, co sugeruje, że kadm w omawianym jeziorze migruje do mikrowarstwy powierzchniowej głównie z toni wodnej, do której dostaje się prawdopodobnie z osadów dennych. Takiej zależności nie obserwowano w przypadku manganu. Koncentracja tego metalu w mikrowarstwach wzrastała w miarę wzrostu zasolenia wody. Natomiast w wodzie podpowierzchniowej stężenie tego metalu, podobnie jak kadmu, było najniższe w strefie środkowej (st. 2).

Wyznaczone współczynniki wzbogacenia (tabele 1 i 2) pozwalają określić zdolność kumulacyjną badanych mikrowarstw powierzchniowej wody jeziornej w stosunku do kadmu i manganu. Uzyskane średnie współczynniki wzbogacenia dla kadmu wzrastały wraz ze zwiększającym się stężeniem jonów chlorkowych (tab. 1). Szczególnie wyraźnie jest to widoczne w mikrowarstwie GM, dla której wartość EF wzrasta od 4,15 (st. 1) do 5,49 (st. 3). Z przeglądu literaturowego dotyczącego badań mikrowarstwy wynika, że współczynniki wzbogacenia mikrowarstwy powierzchniowej wody morskiej dla większości metali są większe niż obserwowane w jeziorach o wodach słodkich [17]. Dlatego też można sądzić, że zmieniające się zasolenie wpływało na kumulację kadmu, szczególnie w mikrowarstwie GM. Duży współczynnik wzbogacenia kadmu w warstwie SM na st. 2 koreluje z wysokim współczynnikiem obserwowanym w tym miejscu dla manganu. W przypadku obu mikrowarstw analizowanych pod względem zawartości manganu obserwuje się najwyższy współczynnik wzbogacenia w strefie środkowej jeziora (SM = 6,20 i GM = 7,25), a najniższy w strefie o największych cechach morskich (st. 3).

Prawdopodobnie ważnym czynnikiem wpływającym na kumulację kadmu i manganu w mikrowarstwie powierzchniowej jeziora Gardno jest zasolenie oraz towarzysząca temu obecność różnych grup mikroorganizmów o różnych preferencjach do zasolenia. W przypadku manganu małe wzbogacenie warstwy SM w stosunku do GM w jeziorze Gardno można wiązać z wpływem wody morskiej i zachowaniem mikroorganizmów. Wpływ ten jest wyraźnie widoczny w przypadku mikrowarstwy GM. Współczynniki wzbogacenia w tej mikrowarstwie korelują ze współczynnikami wzbogacenia dotyczącymi liczebności bakterii heterotroficznych (CFU) (rys. 1). Na stanowisku drugim tego jeziora obserwowano wyjątkowo wysokie współczynniki wzbogacenia zarówno dla Mn, jak i CFU (odpowiednio $EF_{GM} = 7,25$ i $EF_{GM} = 5,82$), mimo że stężenie manganu w wodzie podpowierzchniowej na tym stanowisku jest mniejsze niż na stanowiskach 1 i 3. Jednocześnie liczebność bakterii heterotroficznych, mimo że jest najmniejsza w tym rejonie, wykazuje również wysokie współczynniki wzbogacenia w tej mikrowarstwie. W tym przypadku mangan, jako pierwiastek niezbędny do życia, prawdopodobnie stymuluje liczebność bakterii w mikrowarstwie powierzchniowej tego jeziora. Być może przyczyną dużej liczby bakterii heterotroficznych w mikrowarstwie SM na stanowisku 1 jest większe stężenie substancji biogennej [18] kumulujących się w tej mikrowarstwie niż w mikrowarstwie GM, stąd na stanowisku 1 zmiany wartości CFU i Mn nie pokrywają się. W literaturze [19-21] znane są przykłady, gdzie liczebność bakterii heterotroficznych zależy od stężenia metali ciężkich rozpuszczonych w wodzie będącej środowiskiem życia tych organizmów.

Wnioski

Kadm i mangan wykazują zdolność do kumulowania się w mikrowarstwach powierzchniowych jeziora Gardno w ilościach znacznie większych niż występują w wodzie podpowierzchniowej. Stężenie kadmu w mikrowarstwach powierzchniowych tego jeziora zależy głównie od jego stężenia w wodzie podpowierzchniowej. Zdolność do wzbogacania mikrowarstwy powierzchniowej w przypadku kadmu zależy od mieszania się wody morskiej z wodą słodką. Natomiast w przypadku manganu prawdopodobnie czynnikiem stymulującym wzbogacenie oprócz wody morskiej były bakterie heterotroficzne.

Literatura

- [1] Trojanowski J., Trojanowska C. i Antonowicz J.: *Ecohydrol. & Hydrobiol.*, 2001, **1**(4), 457-453.
- [2] Antonowicz J.: *Daily changes in concentrations of selected heavy metals in relation to chlorophyll content in surface water microlayer of lake Gardno*. *Ecol. Chem. Eng. S*, 2008, **15**(4), 473-482.
- [3] Norkrans B.: *Adv. Microb. Ecol.*, 1980, **4**, 51-85.
- [4] Lipczyński W. (red.): *Związek miast i gmin dorzecza rzeki Słupi i Łupawy. Zasoby przyrodnicze Dorzecza Słupi i Łupawy*. WFOŚiGW w Gdańsku, Słupsk 2002.
- [5] Harvey G. i Burzell L.: *Limnol. Oceanogr.*, 1972, **17**, 156-157.
- [6] Garrett W.: *Limnol. Oceanogr.*, 1965, **10**, 602-605.
- [7] *Spektrofotometr absorpcji atomowej AAS3*. Instrukcja użytkownika. Carl Zeiss Jena 1984.
- [8] *Elektromagnetyczny atomizer ETA*. Instrukcja użytkownika. Carl Zeiss Jena 1984.
- [9] Stanisław A.: *Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA_PL na przykładach z medycyny*. StatSoft Polska Sp. z o.o., Kraków 1998.
- [10] Guitart C., Garcia-Flor N., Dachs J., Bayona J. i Albaigas J.: *Mar. Pollut. Bull.*, 2004, **48**, 961-968.
- [11] Elzerman A.W. i Armstrong D.E.: *Limnol. Oceanogr.*, 1979, **24**, 133-144.
- [12] Brüggemann L., Bernard P. i van Grieken R.: *Mar. Chem.*, 1992, **38**, 303-323.
- [13] Hong H. i Lin J.: *Acta Oceanol. Sin.*, 1990, **9**, 81-90.

- [14] Migon C. i Nicolas E.: *Mar. Pollut. Bull.*, 1998, **36**, 273-277.
- [15] Grotti M., Soggia F., Abelmoschi M., Rivaro P., Magi E. i Frache L.: *Mar. Chem.*, 2001, **76**, 189-209.
- [16] Hardy J., Crecelius E., Antrim L., Kiesser S. i Broadhurst V.: *Mar. Chem.*, 1990, **28**, 333-351.
- [17] Antonowicz J. i Trojanowski J.: *Accumulation of zinc and copper in surface water microlayers and in subsurface water of inland lake Jasień*. *Ecol. Chem. Eng.* (przesłane do publikacji).
- [18] Mudryk Z., Trojanowski J., Antonowicz J. i Skórczewski P.: *Polish J. Environ. Stud.*, 2002, **12**(2), 199-206.
- [19] Mudryk Z., Donderski W., Skórczewski P. i Walczak M.: *Oceanolog. Stud.*, 2000, **29**, 89-99.
- [20] Rumbold D. i Snedaker S.: *Mar. Environ. Res.*, 1999, **47**, 457-472.
- [21] Antonowicz J., Mudryk Z., Trojanowski J. i Dwulit M.: *Concentrations of heavy metals and bacterial numbers and productivity in surface and subsurface water layers in coastal lake Dołgie Wielkie*. *Ecol. Chem. Eng.* (przesłane do publikacji).

CADMIUM AND MANGANESE IN SURFACE MICROLAYER AND IN SUBSURFACE WATER OF ESTUARINE LAKE GARDNO

Abstract: In order to investigate the effect of salinity level on the concentration of cadmium and manganese in the surface microlayer, several samples were collected from an estuarine lake Gardno in a quarterly cycle over the period of four years. Three testing stations were established in locations typical of this lake. In the lake, one can distinguish three areas with various levels of salinity, with a sampling site for each of these areas. The volume of water taken as samples varied, depending on the techniques used. During the experiment, surface microlayer samples of ca 0.1 and 0.25 mm were obtained. The subsurface water was obtained at the depth of 15 cm. The collected samples were analysed with an atomic spectrometer in order to determine the concentration of cadmium and manganese.

Keywords: surface microlayer, heavy metals, estuarine lake