

Józef ANTONOWICZ¹

ÓŁÓW I KADM W MIKROWARSTWIE POWIERZCHNIOWEJ WODY PŁYTKIEGO JEZIORA DOŁGIE WIELKIE

LEAD AND CADMIUM IN SURFACE MICROLAYERS OF SHALLOW LAKE DOŁGIE WIELKIE

Abstrakt: Próbki mikrowarstwy powierzchniowej wody pobierano z lagunowego jeziora Dołgie Wielkie w cyklu kwartalnym w latach 2000-2004. Na jeziorze usytuowano trzy stanowiska badawcze reprezentujące część wschodnią, zachodnią i środkową. Próbki wody pobierano trzema sposobami: techniką szklanej płyty (SM) zbierano mikrowarstwę powierzchniową wody o grubości około 0,1 mm. Technika siatki Garretta (GM) pobierano mikrowarstwę powierzchniową o grubości około 0,25 mm, licząc od powierzchni, natomiast warstwę wody podpowierzchniowej (SUB) pobierano z głębokości 15 cm. W pozyskanych próbkach oznaczono stężenie kadmu i ołowiu metodami spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem elektromagnetycznym.

Słowa kluczowe: mikrowarstwa powierzchniowa, metale ciężkie, jezioro

Mikrowarstwa powierzchniowa stanowi interfazę występującą na powierzchni każdego zbiornika wodnego. Stanowi ona strefę wymiany między hydrosferą i atmosferą. Warstwa ta reprezentuje znikomą część środowiska wodnego, tworząc specyficzny ekoton na granicy tej strefy wymiany. Jest ona środowiskiem szczególnym pod względem chemicznym i fizycznym w porównaniu do wody podpowierzchniowej [1]. Cechą charakterystyczną tego ekotonu jest jego zdolność do kumulowania substancji chemicznych oraz mikroorganizmów w ilościach często znacznie większych niż obserwuje się w warstwie wody podpowierzchniowej [2, 3]. Mikrowarstwa powierzchniowa odgrywa ważną rolę w wymianie gazowej i transporcie różnych substancji z kolumny wody do atmosfery i na odwrót. Rozpuszczone substancje chemiczne i materia nierozpuszczona oraz mikroorganizmy są transportowane do tej unikatowej strefy przez dyfuzję prostą, unoszenie m.in. przez ruchy konwekcyjne z osadów dennych oraz wody podpowierzchniowej. W tym samym czasie mikrowarstwa powierzchniowa jest zasilana przez opad atmosferyczny w pyły i aerozole. Prowadzi to do akumulacji substancji chemicznych i mikroorganizmów w mikrowarstwie powierzchniowej wody [4].

Celem pracy było porównanie zdolności do kumulowania kadmu i ołowiu w mikrowarstwach powierzchniowych wody lagunowego bałtyckiego jeziora Dołgie Wielkie.

Materiały i metody

Badania prowadzono w lagunowym jeziorze Dołgie Wielkie usytuowanym na terenie Słowińskiego Parku Narodowego. Badane jezioro o powierzchni 156,4 ha i średniej głębokością 1,4 m zlokalizowane jest w zlewni typowo leśnej, która stanowi naturalną otulinę tego zbiornika wodnego [5]. Próbki wody do badań w jeziorze Dołgie Wielkie pobierano w cyklu kwartalnym w latach 2000-2004 roku na trzech stanowiskach

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

badawczych: stanowisko 1 usytuowano we wschodniej części jeziora, stanowisko 2 w środkowej części, natomiast stanowisko 3 w części zachodniej.

Wodę do analiz pobierano trzema metodami:

- a) techniką szklanej płyty (SM) [6] zbierano wodę powierzchniową grubości około $100 \pm 20 \mu\text{m}$. Płytę zanurzano w wodzie i po ustabilizowaniu się powierzchni wody wyjmowano ją z prędkością od 5 do 20 cm s^{-1} ,
- b) techniką siatki Garretta (GM) [7] 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,
- c) wodę podpowierzchniową (PW) pobierano na głębokości 15 cm od lustra wody. Próbkę 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. Do oznaczeń ołowiu i kadmu stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej wyposażony w atomizer elektromagnetyczny EA3 i automatyczny podajnik próbek [8]. Program pracy elektromagnetycznego atomizera ustalano zgodnie ze wskazówkami zawartymi w instrukcji użytkownika [9] i wbudowanymi danymi w komputer pokładowy aparatu. W każdym przypadku przygotowywano odpowiednie skale wzorców i uwzględniano poprawkę na próbę zerową.

Analizę wariancji, której celem było porównanie warstwy wody podpowierzchniowej między trzema stanowiskami pobierania próbek pobranych z jeziora Dołgie Wielkie, wykonano za pomocą programu Statistica [10]. W celu porównania dwóch badanych środowisk: wody z mikrowarstwy powierzchniowej i wody podpowierzchniowej użyto współczynników wzbogacenia (EF), które obliczano ze 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, 11].

Wyniki i ich omówienie

Jezioro Dołgie Wielkie charakteryzowało się wodą o średnim stężeniu kadmu $0,55 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Największą jego zawartość zaobserwowano na stanowisku środkowym i była ona większa o 45% niż na pozostałych stanowiskach badawczych (tab. 1). Mimo tej różnicy, duża zmienność tej cechy spowodowała (duże wartości CV), że test ANOVA nie wykazał różnic między stanowiskami.

Średni współczynnik wzbogacenia EF obliczony dla jeziora Dołgie Wielkie wynosił odpowiednio 4,09 dla mikrowarstwy SM i 2,99 dla mikrowarstwy GM. Na stanowisku pierwszym EF_{SM} był największy (5,04), o 71% większy niż na stanowisku drugim (tab. 1). Natomiast współczynnik wzbogacenia dla mikrowarstwy GM w jeziorze Dołgie Wielkie był podobny na wszystkich stanowiskach. Średnie stężenie ołowiu w wodzie podpowierzchniowej Jeziora Dołgie Wielkie wynosiło $2,32 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i było podobne na wszystkich stanowiskach. Nie stwierdzono w tym jeziorze statystycznie istotnych różnic

między stanowiskami (tab. 2). Zawartość ołowiu w mikrowarstwach SM i GM badanych jezior zawsze była większa niż w wodzie podpowierzchniowej.

Tabela 1
Stężenia średnie kadmu [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] w jeziorze Dołgie Wielkie; średnia arytmetyczna (X), rozstęp (R), odchylenie standardowe (SD), współczynnik zmienności (CV), współczynnik wzbogacenia (EF), analiza wariancji ANOVA obliczona dla warstwy PW porównująca stanowiska pobierania próbek

Table 1
Cadmium concentration [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] in waters of Lake Dołgie Wielkie; 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	1,65	4,59	1,25	75,9	5,04
1GM	1,15	2,64	0,75	64,7	2,91
1PW	0,46	0,83	0,28	60,2	
2SM	1,58	3,10	1,01	63,6	2,94
2GM	1,35	2,86	0,95	70,1	2,83
2PW	0,69	2,28	0,58	83,8	
3SM	1,35	2,45	0,68	50,4	4,28
3GM	1,19	2,58	0,86	72,7	3,22
3PW	0,49	1,16	0,32	66,5	
wartości uśrednione dla całego jeziora:					
	SM			X	EF
				1,53	4,09
	GM			1,23	2,99
	PW			0,55	
ANOVA (PW)		df = 45, F = 1,46, p > 0,05			ns

Tabela 2
Stężenia średnie ołowiu [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] w jeziorze Dołgie Wielkie; średnia arytmetyczna (X), rozstęp (R), odchylenie standardowe (SD), współczynnik zmienności (CV), współczynnik wzbogacenia (EF), analiza wariancji ANOVA obliczona dla warstwy PW porównująca stanowiska pobierania próbek

Table 2
Lead concentration [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] in waters of Lake Dołgie Wielkie; 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	3,54	7,26	1,73	49,2	1,87
1GM	4,13	8,29	1,97	47,7	2,64
1PW	2,47	5,15	1,35	54,6	
2SM	4,79	13,50	3,39	70,7	2,25
2GM	4,48	13,70	3,28	73,1	2,12
2PW	2,29	4,41	1,19	52,2	
3SM	3,90	6,71	1,85	47,3	1,92
3GM	4,19	12,54	2,88	68,8	2,60
3PW	2,19	4,09	1,05	48,1	
wartości uśrednione dla całego jeziora:					
	SM			X	EF
				4,08	2,01
	GM			4,27	2,45
	PW			2,32	
ANOVA (PW)		df = 45, F = 0,21, p > 0,05			ns

W jeziorze Dołgie Wielkie średni współczynnik wzbogacenia dla mikrowarstwy powierzchniowej SM wyniósł 2,01 i był mniejszy niż ten obserwowany w mikrowarstwie GM (2,45) (tab. 2). W przypadku ołowiu największe współczynniki wzbogacenia obserwowano w warstwie GM na stanowiskach 1 i 3. Interesujące jest, że na stanowisku środkowym, gdzie obserwowano największy współczynnik wzbogacenia w mikrowarstwie $EF_{SM} = 2,25$, stwierdzono najmniejszy współczynnik wzbogacenia $EF_{GM} = 2,12$. Mogło to być spowodowane przemieszczaniem się ołowiu z warstw niższych (GM) do wyższych (SM). Zamieszczone w tabeli 3 współczynniki wzbogacenia potwierdzają możliwość zasilania mikrowarstw powierzchniowych ołowiem z niżej położony partii wody.

Tabela 3
Współczynniki korelacji dla Cd i Pb między mikrowarstwą SM i warstwą PW oraz mikrowarstwą GM i warstwą PW (n = 48, podkreślono współczynniki korelacji statystycznie istotne, $p < 0,05$)

Table 3
Correlation coefficients for Cd and Pb between microlayer SM and the PW layer, and microlayer GM and the PW layer (n = 48, statistically significant correlation coefficients are underlined, $p < 0.05$)

	Cd	Pb
Dołgie W. SM	0,16	<u>0,59</u>
Dołgie W. GM	0,24	<u>0,32</u>

Z literatury [4, 12-14] wynika, że materiał dostaje się do interfazy woda - powietrze z toni wodnej i z atmosfery. Z atmosfery substancje przenikają do powierzchniowych mikrowarstw wody poprzez opady lub w wyniku porywania składników powietrza przez rozpryskujące się fale. Z prac prowadzonych na terenie środkowego Pomorza wynika, że współczynniki korelacji uzyskane dla jezior polskiego Pomorza wskazują na kumulację substancji w mikrowarstwie powierzchniowej pochodzących w głównej mierze z hydrosfery [1, 15]. Tabela 3 przedstawia wyniki korelacji obliczonych dla Cd i Pb uzyskanego w badanym wieloleciu między mikrowarstwami a wodą podpowierzchniową. Jak wyżej wspomniano, statystycznie istotne współczynniki korelacji uzyskane dla ołowiu wskazują, że większość tych związków w mikrowarstwie prawdopodobnie pochodzi z toni wodnej. W przypadku kadmu w jeziorze Dołgie Wielkie nie uzyskano związku korelacyjnego w zawartości tego składnika w wodzie podpowierzchniowej i analizowanych warstwach. Dlatego należy sądzić, że prawdopodobnie jego źródłem są opady atmosferyczne. Możliwość zasilania mikrowarstwy powierzchniowej w kadm potwierdza bardzo duża zawartość tego pierwiastka w opadach atmosferycznych mierzonych w okolicach Trójmiasta i Świnoujścia [16].

Podsumowanie

Kadm i ołów kumuluje się w mikrowarstwach powierzchniowych analizowanego jeziora w ilościach większych niż obserwuje się w wodzie podpowierzchniowej. Kadm w największych ilościach kumulował się w mikrowarstwie pobranej techniką szklanej płyty, natomiast ołów techniką siatki Garretta.

Podziękowanie

Serdecznie dziękuję Panu Profesorowi drowi hab. Janu Trojanowskiemu za wszechstronną pomoc w realizacji tej pracy.

Literatura

- [1] Trojanowski J., Trojanowska C. i Antonowicz J.: *Nitrogen and phosphorus in surface microlayers of the lake Gardno*. 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), 473-481.
- [3] Estep K., Maki J., Danos S. i Remson C.: *The retrieval of material from the surface microlayer with screen and plate samples and its implications for partitioning of material within the microlayer*. Freshwater Biol., 1985, **15**, 15-19.
- [4] Norkrans B.: *Surface microlayer in aquatic environments*, Adv. Microb. Ecol., 1980, **4**, 51-85.
- [5] *Przyroda Słowińskiego Parku Narodowego*, H. Piotrowska (red.). WN Bogucki, Poznań-Gdańsk 1997.
- [6] Harvey G. i Burzell L.: *A simple microlayer method for small samples*. Limnol. Oceanogr. 1972, **17**, 156-157.
- [7] Garrett W.: *Collection of slick forming materials from the sea surface*. Limnol. Oceanogr., 1965, **10**, 602-605.
- [8] *Spektrofotometr absorpcji atomowej AAS3*, Instrukcja użytkownika. Carl Zeiss Jena, 1984.
- [9] *Elektromagnetyczny atomizer ETA*, Instrukcja użytkownika. Carl Zeiss Jena, 1984.
- [10] Stanisław A.: *Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA_PL na przykładach z medycyny*. StatSoft Polska Sp. z o.o., Kraków 1998.
- [11] Guitart C., Garcia-Flor N., Dachs J., Bayona J. i Albaigás J.: *Evaluation of sampling devices for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface microlayer coastal waters*. Mar. Pollut. Bull., 2004, **48**, 961-968.
- [12] Estep K. i Remsen C.: *Influence of the surface microlayer on nutrients, chlorophyll and algal diversity of a small eutrophic bog pond*. Hydrobiology., 1985, **121**, 203-213.
- [13] Maki J. i Hermansson M.: *The dynamics of surface microlayers in aquatic environments*. [w:] *The biology of particles in aquatic systems*. Wotton R.S. (red.). Lewis Publishers, 1994, **7**, 161-181.
- [14] Grammatika M. i Zimmerman W.: *Microhydrodynamics of flotation processes in the sea surface layer*. Dynam. Atmos. Oceans., 2001, **34**, 327-348.
- [15] 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. (in press).
- [16] Szefer P. i Szefer K.: *Some metals and their possible sources in rain water of the southern Baltic coast, 1976 and 1978-1980*. Sci. Total Environ., 1986, **57**, 79-89.

LEAD AND CADMIUM IN SURFACE MICROLAYERS OF SHALLOW LAKE DOŁGIE WIELKIE

Abstract: Samples of surface water microlayer were collected from a lagoon lake Dołgie Wielkie on a quarterly basis in the years 2000-2004. Three experimental stations were located on the lake, representing the eastern, western and central part. Water samples were collected by three methods: using a glass plate (SM) the surface water microlayer approx. 0.1 mm thick was sampled. The Garrett mesh (GM) was used to sample the surface microlayer with a thickness of approx. 0.25 mm counting from the surface and the subsurface water layer (SUB) sampled from a depth of 15 cm. In collected samples the concentration of cadmium and lead was determined by atomic spectrometry with electromagnetic excitation.

Keywords: surface microlayer, heavy metals, lake