

Jacek Kubiak¹, Sylwia Machula¹,
Katarzyna Stepanowska¹, Marcin Biernaczyk¹

WPŁYW ZAWARTOŚCI GLINU NA BIOCENOZĘ WÓD JEZIOR O ZLEWNIACH SŁABO ZURBANIZOWANYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań zawartości glinu w wodach największych jezior w zlewni rzeki Tywy. Badano ogólną zawartość glinu oraz jego formy: rozpuszczonej i nierozpuszczonej. Zawartość glinu ogólnego w tych wodach zmieniała się od 5,3 do 98,9 µg/l, glinu rozpuszczonego od 3,0 do 57,0 oraz jego formy nierozpuszczonej od 1,0 do 54,9 µg/l. Średnie zawartości glinu w wodach badanych jezior wynosiły: jezioro Dłużec – 42,9, jezioro Strzeszowskie – 39,2, jezioro Dołgie – 45,7, jezioro Swobnickie – 41,4 µg/l. Glin występował przeważnie w rozpuszczonej formie. Największe ilości wystąpiły jesienią i wiosną, najmniejsze latem i zimą. Tendencja ta dotyczyła całkowitej zawartości glinu oraz jego formy nierozpuszczonej. Rozpuszczona forma glinu w wodach badanych jezior w największych ilościach występowała zimą (średnio – 17,4 µg/l), w najmniejszych wiosną (14,0 µg/l). Oznaczone stężenia glinu są typowe dla niezanieczyszczonych wód powierzchniowych, a przy stwierdzonym w badanych wodach odczynie oraz zawartościach siarczanów, węglanów i chlorków nie były one toksyczne dla biocenoz.

Słowa kluczowe: jeziora, woda, glin, jezioro Dłużec, jezioro Długie, jezioro Strzeszowskie, jezioro Dołgie.

WPROWADZENIE

Ostatnio wzrosło zainteresowanie toksycznością glinu, jest on mikroskładnikiem coraz częściej badanym w wodach naturalnych; bardzo rozpowszechnionym w litosferze, do wód dostaje się w wyniku hydrolytycznego rozkładu minerałów glinokrzemianowych oraz z zanieczyszczeniami.

Glin jest drugim po żelazie metalem o dużym znaczeniu gospodarczym. Metal ten oraz jego związki mają szerokie zastosowanie np. sole glinu używane są w trakcie uzdatniania wody dla celów spożywczych [Srinivasan i Viraraghavan; 2002], powszechnie używane są one również w rekultywacji jezior [Gawrońska i in. 2007] i oczyszczaniu ścieków.

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Zakład Hydrochemii i Biologicznych Zasobów Wód, ul. Kazimierza Królewicza 4, 71-550 Szczecin, e-mail: jkubiak@zut.edu.pl, smachula@zut.edu.pl, greyseal@o2.pl, mbiernaczyk@zut.edu.pl

Ze względu na właściwości amfoteryczne, podstawową przyczyną pojawiania się glinu w wodach naturalnych w zwiększonym stężeniu jest występowanie skrajnie kwaśnego lub zasadowego odczynu środowiska. Odczyn taki może występować w warunkach naturalnych lub w wyniku antropopresji. W zwykłych, mało zmineralizowanych wodach o odczynie zbliżonym do obojętnego, stężenie glinu zawiera się na ogół w przedziale od kilku do kilkudziesięciu $\mu\text{g/l}$ [Macioszczyk i Dobrzyński 2007]. Naturalna, znaczna zawartość glinu w skorupie ziemskiej (7,8% ogólnej masy pierwiastków) oraz podatność na działanie czynników zewnętrznych i liczne reakcje zachodzące w środowisku, znajdują swoje odzwierciedlenie w formach jego występowania, warunkujących stopień biodostępności i mobilności glinu w ekosystemach wodnych [Stutter i in. 2001; Drabek i in. 2005; Gworek 2006].

Znaczącym źródłem glinu dla wód powierzchniowych jest jego wypłukiwanie z gleb. Opady kwaśnych deszczy, jak i wprowadzane do gleby nawozy amonowe powodują jej silne zakwaszenie, następuje przyspieszenie procesów rozkładu pierwotnych i wtórnych minerałów, na skutek czego w roztworze glebowym wzrasta ilość glinu. Powstałe na skutek spadku pH, łatwo rozpuszczalne formy glinu mogą być wypłukiwane z gleby i trafiać do środowisk wodnych; gdzie występują głównie w postaci kompleksów siarczanowych, a także wodorotlenowych i fluorkowych. Uważa się, że glin nie należy do pierwiastków niezbędnych w biosyntezie, jest jednym z głównych czynników powodujących spadek liczebności wielu organizmów. Wzrost koncentracji glinu w zakwaszonych wodach jest przyczyną zmniejszenia się liczebności bezkręgowców; do szczególnie wrażliwych należą ślimaki, małże i skorupiaki. Badania jezior południowej Skandynawii w latach 50-tych XX w. pozwoliła na powiązanie zmniejszenia się populacji ryb z występowaniem tzw. kwaśnych deszczy, które powodował zwiększenie mobilności jonów glinu, uwalnianego z zakwaszonych gleb [Zioła i in. 2007]. Wysokie stężenie glinu są także przyczyną śnięcia ryb; odkłada się on w skrzelach i zaburza dostawę tlenu, zaburza również osmoregulację powodując zmniejszenie wymiany jonowej poprzez skrzela. Szczególnie wrażliwymi na podwyższone stężenia glinu gatunkami ryb są łosoś, pstrąg, okoń, karp i sum.

W wodach powierzchniowych jonów Al^{+3} jest zwykle mało i w przedziale pH 5,0–9,0 (formy trudno rozpuszczalne) są to stężenia w zakresie 0,001–1,0 mg/dm^3 . Obniżenie pH poniżej 5,0 powoduje wzrost stężenia jonów glinu nawet do 100 mg/dm^3 [Zioła i in. 2007]. Ogólnie spotykane stężenia glinu w wodach powierzchniowych wynoszą od 60 do 300 $\mu\text{g/l}$, zaś wody rzeczne charakteryzują się przeciętną zawartością glinu na poziomie 64 $\mu\text{g/l}$ [Kabata-Pendias i Pendias 1999].

Glin w roztworach wodnych wykazuje właściwości amfoteryczne i może tworzyć zarówno kationowe, jak i anionowe kompleksy, organiczne i nieorganiczne, z tendencją do polimeryzacji [Zioła i Sobczyński 2005; Zioła i in. 2007]. Czynnikiem determinującym rodzaj kompleksu jest odczyn (pH) wody, temperatura, stężenie ligandów oraz siła jonowa roztworu, podstawowe znaczenie ma jednak odczyn. W zależności od formy połączeń kompleksowych, powstałe związki glinu wykazują zróżnicowane działanie toksyczne na organizmy żywe [Boudot i in. 1994;

Bi i in. 2001; Berthon 2002; Gauibaud i Gauthier 2003; Wauer i in. 2004]; za formę toksyczną przyjmuje się glin nieorganiczny monomeryczny, w połączeniu z fluorkami, fosforanami, a głównie z siarczanami [Driscoll i Schecher 1990; Gauibaud i Gauthier 2005]. Należy podkreślić, że mimo oznaczonych nawet niskich stężeń glinu ogólnego w wodach, dopiero zdefiniowanie ilościowe i jakościowe jego form specyjalnych, (zwłaszcza toksycznej formy monomerycznej nieorganicznej), umożliwi ocenę faktycznego stopnia zagrożenia dla ekosystemu wodnego ze strony występującego glinu. Jednakże przy odczynie słabo kwaśnym i słabo alkalicznym i małych zawartościach siarczanów można ocenić niekorzystny wpływ występujących w wodach naturalnych stężeń aluminium na biocenozę, bez prowadzenia takich analiz [Zioła i Sobczyński 2005; Zioła i in. 2007].

Specjacja glinu jest bardzo złożona i wysoce zależna od odczynu, ewidentnym jest że rozpuszczalność glinu jest bardzo niska w niekwaśnym środowisku. Glin w glebach i osadach dennych jest skompleksowany przez związki organiczne oraz przez fluorki i siarczany. Skutkiem tego, glin występuje w wodach w bardzo niskich stężeniach. W wodach podziemnych na poziomie około 0,4 mg/l, ponieważ w glebie podstawową jego formą jest nierozpuszczalny w wodzie wodorotlenek. Zmniejszenie pH w glebach np. poprzez opady „kwaśnych deszczy” rozpuszcza minerały w glebie a produkty tych reakcji przedostają się do wód powodując wzrost stężenia glinu w rzekach i jeziorach. Uwalniają się wówczas labilne (nieorganiczne) frakcje monomeryczne oraz proste nieorganiczne kompleksy, które są najbardziej toksyczne [Wetzel 2001].

Podwyższone stężenia aluminium pojawiają się w wodach naturalnych cechujących się odczynem kwaśnym; przy wartości pH poniżej 4,5 rozpuszczalność związków tego metalu gwałtownie wzrasta, stężenie może osiągnąć poziom nawet powyżej 5 mg/l. W zakresie pH zwykle występującym w jeziorach glin jest słabo rozpuszczalny. Stężenia rozpuszczonego glinu w wodach o obojętnym odczynie jest zwykle poniżej 10 µg/l, jednakże całkowita zawartość glinu jest wówczas wyższa gdyż jego część występuje w kompleksach organicznych i formach koloidalnych. Glin jest toksyczny w wodach słabo zbuforowanych i o odczynie kwaśnym; wtedy efekt toksyczny dla ryb występuje już przy stężeniu 0,1 mg/l, przede wszystkim przy wartości pH 5,0–5,5 [Wetzel, 2001]. Innym niż pH ważnym czynnikiem określającym zawartość w wodach rozpuszczalnego glinu jest ilość rozpuszczonej materii organicznej (DOM). W Norwegii badania 1000 jezior wykazały że jeżeli w wodzie pH i stężenia DOM spadają, wzrasta ilość rozpuszczonego glinu [Kalff 2002].

W wodach jeziornych podwyższone koncentracje glinu powodują spadek liczebności ryb i płazów; reakcja tego metalu z białkami w skrzelach wywołują bowiem utrudnienia w wymianie jonowej i w oddychaniu [Wetzel 2001]. Podwyższone stężenia ograniczają wzrost słodkowodnych ryb kostnoszkieletowych. Aluminium ulega bio-koncentracji, jego zawartość w fitoplanktonie morskim wynosi ok. 40–400 ppm s.m, co powoduje że współczynnik biokoncentracji wynosi od 10^4 do 10^5 w porównaniu z wodą [Kalff 2002].

Celem niniejszego opracowania było określenie zawartości glinu w wodach największych jezior zlewni rzeki Tywy. Uzyskane dane mogą posłużyć dla zobrazowania typowych stężeń glinu występujących w wodach niezanieczyszczonych.

CHARAKTERYSTYKA BADANYCH JEZIOR

Rzeka Tywa jest prawym dopływem Odry Wschodniej, długości blisko 47,9 km i o powierzchni zlewni 264,5 km². Zlewnia rzeki Tywy położona jest na Pojezierzu Zachodniopomorskim na obszarze Pojezierza Myśliborskiego (zespół jezior chojeńsko-moryński), Równiny Wełtyńskiej i Doliny Dolnej Odry [Kondracki 2000, Raczyńska 1999]. Obszar zlewni rzeki Tywy charakteryzuje się dość znacznym zróżnicowaniem pod względem hipsometrycznym. Najważniejsze formy geomorfologiczne, utworzone zostały w czasie postępu lodowca w stadium pomorskim. Strefami wzniesionymi najwyżej są tutaj wierzchołki moren czołowych, gdzie teren wznosi się na wysokość przekraczającą 100 m n.p.m. Średnia wysokość zlewni Tywy wynosi 57 m n.p.m. Spad podłużny Tywy od źródeł do jej ujścia wynosi 2,2‰, natomiast spad średni powierzchni zlewni wynosi 18,0‰ [Duda i in. 1991, Raczyńska 1999]. Przepływ miarodajny SNQ obliczony dla przekroju ujściowego rzeki wynosi 0,71 m³/s [Duda i in. 1991]. Zlewnia Tywy wchodzi w skład obszaru, w którym udział zasilania podziemnego oraz z jezior oceniany jest na więcej niż 60% całkowitego odpływu. Średni odpływ jednostkowy zlewni Tywy określony z lat 1961–1985 wynosi 3,41 l/s/km² [Duda i in. 1991]. Jeziora są elementem dominującym (2,8%) w krajobrazie szczególnie w odcinku środkowym rzeki co jest związane z położeniem zlewni Tywy w strefie wielkiej moreny czołowej bałtyckiej [Raczyńska 1999]. Litologia utworów powierzchniowych zlewni badanych jezior związana jest przede wszystkim z materiałem skalnym pozostawionym po ostatnim zlodowaceniu. Dorzecze Tywy zbudowane jest z glin zwałowych, jedynie w dolnej części pokryte jest piaskami lodowcowymi. Drugim pod względem częstotliwości występowania utworem powierzchniowym są piaski gliniaste. Mniejsze powierzchnie zajmują trzy dalsze typy utworów: piaski zalegające na glinie, piaski i żwir oraz holocenijskie aluwia [Raczyńska 1999]. Zlewnię Tywy zajmują głównie gleby bielicowe (około 67% powierzchni całej zlewni) rozmieszczone głównie w środkowej i ujściowej części zlewni. W górnej części zlewni występują gleby brunatne lekkie i średnie (około 27%). Pozostałą powierzchnię zajmują gleby bagienne, torfowe wytworzone z torfowisk niskich (3,2%), położone głównie w ujściowej części zlewni [Duda i in. 1991].

W zlewni rzeki znajduje się 30 jezior; największymi (o powierzchni powyżej 50 ha) są badane jeziora: Strzeszowskie, Dołgie (Dłużyna), Długie (Swobnickie) oraz Dłużec; są to jeziora śródlądne, wykorzystywane w turystyce i rekreacji, w ich obrębie prowadzona jest gospodarka rybacka [Kubiak i in. 2009]. Położone są one w zachodniej części Pojezierza Myśliborskiego; w granicach zespołu jezior chojeńsko-moryńskiego [Piskorski 1979, Kondracki 2000, Kubiak 2003]. Badane jeziora są

zróznicowane pod względem dynamiki mas wodnych: Jezioro Strzeszowskie jest zbiornikiem eumiktycznym, jezioro Dłużec k. Bani wykazuje cechy tachymiksji, okresowo jednak charakteryzują się układami typowymi dla zbiorników eumiktycznych; jezioro Dołgie cechuje tachymiksja; jezioro Długie (Swobnickie) natomiast jest zbiornikiem polimiktyczne. Układy tlenowe w omawianych jeziorach wskazują na ich wysoki poziom trofii [Kubiak i in. 2009]. Występujące w omawianych akwenach fitocenozy świadczą o niewielkim stopniu ich zanieczyszczenia.

Badane jeziora charakteryzują się zbliżonym zagospodarowaniem zlewni, w przeważającej (>60%) części zlewnie całkowite są użytkowane rolniczo, w mniejszej części na ich obszarze znajdują się lasy (od 22,8% do 26,2%, jedynie w przypadku j. Strzeszowskiego 15,7%). Zlewnie bezpośrednie jeziora Dołgie oraz Swobnickiego mają charakter leśno-rolniczy, zlewnie jezior Strzeszowskiego i Dłużec są rolniczo-leśne z zabudową. Badane akweny są zbiornikami przepływowymi, cechuje je wskaźnik jeziorności zlewni wynoszącym w przypadku jeziora Strzeszowskiego 11,3%, jeziora Dołgie 10,1%, jeziora Swobnickiego 33,3% oraz jeziora Dłużec 6,8%. Położenie badanych jezior, cechy morfometryczne oraz sposób użytkowania zlewni badanych jezior, przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Analizując wskaźniki morfometryczne badanych jezior należy stwierdzić, że: akweny te są płytkie, o powierzchni wyraźnie większej od średniej dla Pojezierza Pomorskiego (30,8 ha), linia brzegowa tych zbiorników jest przeciętnie rozwinięta.

Tabela. 1. Wskaźniki morfometryczne badanych jezior

Lp.	Wskaźnik	Strzeszowskie	Dołgie	Swobnica	Dłużec
1	Szerokość geograficzna	52°59,6'	53°00,5'	53°03,7'	53°07,3'
2	Długość geograficzna	14°36,9'	14°37,3'	14°38,6'	14°39,4'
3	Długość maksymalna (m)	1900	1850	3880	2400
4	Szerokość maksymalna (m)	1150	450	1190	500
5	Szerokość średnia (m)	670	304	882	355
6	Wskaźnik wydłużenie	1,6	4,1	3,2	4,8
7	Maks. efektywna długość (m)	1900	1760	3900	2200
8	Maks. efektywna szerokość (m)	1150	450	1200	600
9	Rozwinięcie linii brzegowej	1,44	1,64	1,40	1,79
10	Dł. linii brzegowej (m)	5750	4350	9200	5875
11	Wsk. rozwoju linii brzegowej	1,44	1,64	1,37	1,79
12	Pow. zwierciadła wody (ha)	127,2	56,3	343,4	85,2
13	Objętość (tys. m ³)	9499,0	1760,0	14485,0	5228,0
14	Głębokość maksymalna (m)	14,2	6,6	6,8	10,4
16	Głębokość średnia (m)	7,4	3,1	4,2	6,1
17	Wskaźnik głębokości	0,52	0,47	0,62	0,58
18	Wskaźnik odsłonięcia	17,2	18,2	81,8	14,0

Tabela 2. Sposób użytkowania zlewni badanych jezior

Jezioro	Swobnica				Dłużec				Strzeszowskie				Dłużyna			
	zlewnia bezpośrednia		zlewnia całkowita		zlewnia bezpośrednia		zlewnia całkowita		zlewnia bezpośrednia		zlewnia całkowita		zlewnia bezpośrednia		zlewnia całkowita	
	km ²	%	km ²	%	km ²	%	km ²	%	km ²	%	km ²	%	km ²	%	km ²	%
Lasy	3,9	34,1	26,8	26,0	0,5	4,3	28,4	22,8	0,1	2,2	1,8	15,7	4,7	59,5	12,9	23,2
Uzytki ziel.	-	-	5,4	5,3	0,4	3,2	7,0	5,6	0,5	10,4	0,5	4,6	0,2	2,0	4,6	8,3
Wody	3,4	30,4	5,1	5,0	1,0	7,9	6,1	4,9	1,3	25,6	1,4	12,7	0,6	7,6	0,9	1,6
Grunty orne	3,8	33,3	62,7	60,9	9,5	79,5	79,1	63,4	2,6	52,6	6,8	60,8	2,4	29,9	36,1	65,2
Inne	0,3	2,2	2,9	2,8	0,6	5,1	4,1	3,3	0,5	9,2	0,7	6,2	0,1	1,0	1,0	1,7
Ogółem	11,3	100,0	102,9	100,0	12,0	100,0	124,7	100,0	5,0	100,0	11,3	100,0	7,9	100,0	55,4	100,0

Zbiorniki te charakteryzują się średnią (j. Strzeszowskie, j. Dołgie) lub ponadprzeciętną długością, posiadają średnio rozwiniętą linię brzegową. Wskaźnik odsłoneńca sugeruje, że jeziora Swobnickie jest bardzo podatne na oddziaływanie czynników zewnętrznych (tab. 1) [Choiński, 2007]

Zgodnie z typologią rybacką jeziora Dłużec i Strzeszowskie są typu sandaczowego, dwa pozostałe są typu linowo-szczupakowego.

METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono we wszystkich porach roku, od kwietnia 2008 do lutego 2010 r. Próbkę wody pobierano w przekroju pionowym w najgłębszych miejscach jezior. Do określenia zawartości glinu stosowano metodę spektrometrii ICP z detektorem masowym, używając aparatu Elan-DRC firmy Perkin Elmer. W pobranych próbkach oznaczano całkowitą zawartość metalu (w niesączonej próbce wody) oraz zawartość jego formy rozpuszczonej (w sączonej próbce wody; sączek z włókna szklanego o szerokości porów 0,5 µm). Zawartość formy nierozpuszczonej obliczano z różnicy dwu wymienionych form. Filtracja próbek wody przez filtr membranowy usuwa glin zawarty w zawieszynie, nie usuwa natomiast formy koloidalnej i rozpuszczonej [Srinivasan i Viraraghavan; 2002].

Równolegle badano inne wskaźniki hydrochemiczne. Zawartość siarczanów określano turbidymetrycznie (z BaCl₂), natomiast węglanowość metodą miareczkową z 0,1 N HCl. Odczyn wody określono potencjometrycznie. Stosowane metody pomiarów są zalecane w badaniach hydrochemicznych [Statdard Methods 2005]. Nie prowadzono standaryzacji danych celem określenia zawartości form kompleksów glinowo-siarczanowych w ogólnej zawartości glinu w badanych wodach. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej celem określenia zróżnicowania przestrzennego oraz sezonowego w występowaniu glinu w wodach badanych jezior [StatSoft, Inc. 2011. STATISTICA, ver. 10. www.statsoft.com].

OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

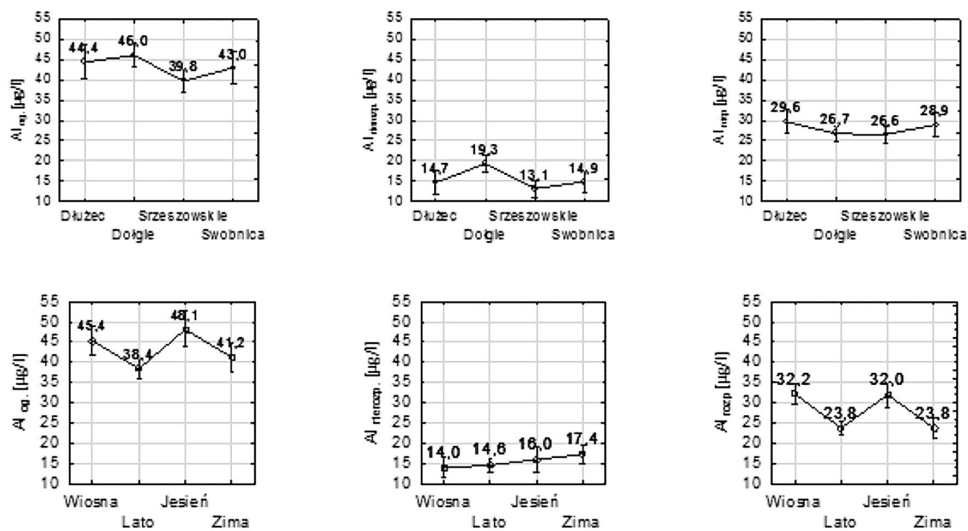
Stężenia glinu w wodach badanych jezior wahało się w od 18,0 do 80,0 $\mu\text{g/l}$, najczęściej w przedziale 20–40 $\mu\text{g/l}$ (42% pomiarów), natomiast w rzece Tywie ogólna zawartość glinu zmieniała się od 20,0 do 89,5 $\mu\text{g/l}$ (tab. 4). Najwięcej glinu było w wodach jeziora Dołgie (średnio 45,7 $\mu\text{g/l}$), a niewielkie zróżnicowanie występowało pomiędzy jeziorami: Swobnica (42,1 $\mu\text{g/l}$), Strzeszowskim (39,2) i Dłużec (42,9) (tab. 1). Niewielkie zróżnicowanie zawartości glinu w wodach poszczególnych jezior wynikało zapewne ze zbliżonej budowy geologicznej zlewni tych jezior [Mikołajski 1964].

W ogólnej zawartości glinu przeważała forma rozpuszczona; zwykle (33% pomiarów) były to stężenia z przedziału 30–40 $\mu\text{g/l}$, stężenia te były słabo zróżnicowane pomiędzy jeziorami (średnio od 25,7 do 28,1 $\mu\text{g/l}$). Najwięcej tej formy glinu było w wodach jeziora Dłużec, najmniej w wodach jeziora Strzeszowskiego; z badanych zbiorników są one najwyżej i najniżej położone w zlewni rzeki Tywy. W badanych wodach najmniej było glinu w formie nierozpuszczonej; jej stężenia zawierały się w przedziale 1,8–46,6 $\mu\text{g/l}$, najczęściej (42,7% pomiarów) były to stężenia z przedziału 10–20 $\mu\text{g/l}$. Najzasobniejsze w tę formę glinu były wody jeziora Dołgie (średni 18,7 $\mu\text{g/l}$), w pozostałych trzech akwenach stwierdzano stężenia zbliżone (średnio 14,4–15,1 $\mu\text{g/l}$) (tab. 3, rys. 1).

Badano również statystycznie zmienność sezonową poszczególnych oznaczanych form glinu. Stwierdzono zróżnicowania sezonowe w występowaniu glinu w badanych wodach. Największe ilości oznaczanego metalu wystąpiły jesienią i wiosną, najmniejsze latem i zimą. Tendencja ta dotyczyła całkowitej zawartości glinu oraz jego formy

Tabela 3. Zawartość oznaczanych form glinu w wodach badanych jezior (wybrane wskaźniki statystyczne)

Jezioro	Forma	N	Średnia	Mediana	Min.	Max.	Odch. std	Wsp. zm.	Przedz. max. frekw.	
									przedział	frekw.
Swobnica	Al _{Og.}	44	42,1	41,2	20,1	76,2	14,4	37,3	20-30	31,8
	Al _{Rozp.}	44	27,7	23,8	11,0	52,8	10,7	39,0	15-20	31,8
	Al _{Nrozp.}	44	15,1	10,4	1,8	42,5	10,4	81,4	0-10	54,0
Strzeszowskie	Al _{Og.}	83	39,2	35,7	18,5	80,0	14,1	36,3	30-40	30,1
	Al _{Rozp.}	83	25,7	24,7	12,3	53,4	8,9	34,8	15-20	30,1
	Al _{Nrozp.}	83	14,4	11,6	2,6	62,6	10,2	70,8	5-10	36,1
Dołgie	Al _{Og.}	90	45,7	44,0	18,0	78,9	13,0	40,1	20-40	44,4
	Al _{Rozp.}	90	26,5	23,6	12,0	55,7	10,2	44,2	20-30	45,6
	Al _{Nrozp.}	90	18,7	14,4	4,5	46,6	9,5	70,5	10-20	38,9
Dłużec	Al _{Og.}	42	42,9	40,8	23,4	76,2	13,5	31,5	30-40	31,0
	Al _{Rozp.}	42	28,1	24,6	11,1	57,0	10,7	38,0	20-30	52,4
	Al _{Nrozp.}	42	14,8	12,9	2,4	43,5	8,3	56,1	10-15	40,5



Rys. 1. Wahania zawartości oznaczanych form glinu w wodach badanych jezior oraz w poszczególnych porach roku

Tabela 4. Zawartość oznaczanych form glinu w wodach badanych jezior w poszczególnych porach roku (wybrane wskaźniki statystyczne)

Pora roku	Forma	N	Średnia	Mediana	Min.	Max.	Odch. std	Wsp. zmn.	Przedz. max. frekw.	
									przedział	frekw.
Lato	Al _{Og}	106	40,0	37,0	11,0	80,0	14,5	44,6	20-40	51,8
	Al _{Rozp.}	106	24,6	22,7	18,0	55,5	9,3	38,1	10-20	38,5
	Al _{Nrozp.}	106	15,8	12,6	2,4	62,6	9,9	72,5	10-20	40,5
Zima	Al _{Og}	60	40,2	37,2	24,2	70,7	11,8	29,3	30-40	41,7
	Al _{Rozp.}	60	22,5	20,4	15,6	52,1	6,9	30,6	20-25	40,5
	Al _{Nrozp.}	60	17,6	13,9	5,8	42,5	10,1	57,5	5-10	33,3
Jesień	Al _{Og}	36	42,3	47,1	29,4	75,9	10,7	23,3	50-60	36,1
	Al _{Rozp.}	36	31,7	31,4	20,4	45,6	6,0	24,3	30-40	52,8
	Al _{Nrozp.}	36	15,5	15,8	3,6	46,6	9,4	65,7	20-30	30,5
Wiosna	Al _{Og}	57	46,7	48,0	22,5	76,2	14,5	32,6	30-50	36,8
	Al _{Rozp.}	57	31,8	27,7	11,1	57,0	12,4	38,3	20-30	36,8
	Al _{Nrozp.}	57	15,5	12,0	1,8	43,9	9,9	77,9	0-10	35,1
Rok	Al _{Og}	259	42,2	38,5	18,0	80,0	13,5	32,0	20-40	42,0
	Al _{Rozp.}	259	26,4	24,0	11,0	57,0	9,8	37,0	30-40	33,0
	Al _{Nrozp.}	259	15,8	13,0	1,8	46,6	9,4	59,6	10-20	42,7

nierozpuszczonej. Glin w postaci nierozpuszczonej wykazywał niewielką zmienność sezonową; najwięcej było go w zimie (średnio 17,6 $\mu\text{g/l}$), najmniej natomiast wiosną i jesienią (15,5 $\mu\text{g/l}$) (tab. 2). Analizując zmienność sezonową różnych form glinu w wodach jeziornych Srinivasan i Viraraghavan [2002] stwierdzili brak jednoznacznych tendencji w tym zakresie. Zależą one zapewne od warunków hydrochemicznych każdego z jezior (pH, stopień mineralizacji, zawartość materii organicznej). Przeprowadzona analiza statystyczna wyników (ANOVA) pozwoliła zbadać zmienność stężeń poszczególnych badanych form glinu między jeziorami, jak i między poszczególnymi porami roku. Obliczone oczekiwane średnie brzegowe, przedstawione graficznie (rys. 1), potwierdziły tendencje opisane powyżej a wynikające z analizy wskaźników statystycznych zawartych w tabeli 1 i tabeli 2.

Analiza pozwoliła również stwierdzić, że we wszystkich badanych akwenach nie występowało pionowe zróżnicowanie stężeń glinu. Wynikało to zapewne z cech morfologicznych mis (małe głębokości) oraz ze znacznej dynamiki mas wodnych [Kubiak i in. 2009].

Oceniono stężenia siarczanów w badanych wodach oraz wskaźniki pozwalające określić możliwość przekształcenia występującego glinu w formy toksyczne tj. odczyn oraz właściwości buforowe (węglanowość) [Zioła i Sobczyński 2005]. Wody jezior cechowały się niskimi stężeniami siarczanów; zakres zmienności zawierał się pomiędzy wartościami 58,9 i 91,3 $\text{mg SO}_4/\text{l}$. Najmniejszymi stężeniami cechowały się wody jeziora Strzeszowskiego (58,9–71,2), największymi jeziora Dłużec (62,7–91,3 $\text{mg SO}_4/\text{l}$). Badane wody cechowały się średnią węglanowością wynoszącą 3,38 mval/dm^3 , najczęściej (37%) wskaźnik ten mieścił się przedziale 3,0–3,5 mval/dm^3 . Właściwości buforowe wód wszystkich badanych akwenów były zbliżone, typowe dla jezior Pomorza Zach., wody te cechowały się znacznym zbuforowaniem.

Odczyn wód był zmienny w poszczególnych parach roku; wyraźnie wyższy latem i w wodach powierzchniowych (w zakresie 8,5–8,8), a niższy (w zakresie 7,3–7,5) w wodach przydennych i w okresie zimowym. Średnia wartość pH wynosiła 7,70, zakres odczynu wynosił od 7,18 do 8,45, zaś największa frekwencja od 7,40 do 7,60. Wody badanych jezior charakteryzowały niewielkie stężenia chlorków. Średnie stężenie wynosiło 24,0 mg/l , przedział zmienności wynosił od 10,0 do 39,8 mg/l . Najczęściej stwierdzane stężenia chlorków (55% pomiarów) zawierały się w przedziale od 20 do 25 mg/l .

WNIOSKI

Na podstawie wyników pomiarów odczynu i właściwości buforowych oraz występujących stężeń glinu, siarczanów i chlorków można stwierdzić, że występujący glin nie oddziaływał toksycznie na biocenozy badanych wód. Zbadane stężenia glinu były typowe dla niezanieczyszczonych wód powierzchniowych. Ponadto stwierdzono sezonową zmienność występujących stężeń glinu w wodach badanych akwenów.

Największe ilości wystąpiły jesienią i wiosną, najmniejsze latem i zimą. Zależność ta dotyczyła całkowitej zawartości glinu oraz jego formy nierozpuszczonej. Forma rozpuszczona w największych ilościach występowała zimą, a w najmniejszych wiosną.

LITERATURA

1. Berthon G. 2002. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity. *Coordination Chemistry Reviews*, 228: 319–341.
2. Bi S.P., Yang X.D., Zhang F.P., Wang X.L., Zou G.W. 2001. Analytical methodologies for aluminium speciation in environmental and biological review. *Journal Analytical Chemistry*, 370: 984–996.
3. Boudot J.P., Merlet D., Rouiller J., Maitat O. 1994. Validation of an operational procedure for aluminium speciation in soil solutions and surface waters. *The Science of the Total Environment*, 158: 237–252.
4. Choiński A. 2007. *Limnologia fizyczna Polski*. Wyd. Nauk UAM, Poznań, 1–547.
5. Drabek O., Mładkova L., Borůvka L., Szakowa J., Nikodem A. 2005. Comparison of water – soluble and exchangeable forms of Al in acid forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99: 1788–1795.
6. Driscoll C.T., Schecher W.D. 1990. The chemistry of aluminium in the environment. *Environ. Geochem. Health*, 12: 28–49.
7. Duda L., Żygas M., Jezierski G. 1991. Zasoby wód powierzchniowych i przepływy nie naruszalne zlewni rzek województwa szczecińskiego. Zlewnia rzeki Tywy. Maszynopis, AR Szczecin.
8. Gawrońska H., Łopata M., Jaworska B. 2007. The effectiveness of the phosphorus inactivation method in reducing the trophy of lakes of different morphometric and hydrological features *Limnological Review*, 7, 1: 27–34.
9. Guibaud G., Gauthier C. 2003. Study of aluminium concentration and speciation of surface water in four catchments in the Limousin region (France)”. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97: 16–25.
10. Guibaud G., Gauthier C. 2005. Aluminium speciation in the Vienne River on its upstream catchment (Limousin region, France). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99: 1817–1821.
11. Gworek B. 2006. Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 29: 27–38.
12. Kabata-Pendias A., Kabata H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa, 1–398.
13. Kalff J. 2002. *Limnology*. New Jersey: Prentice Hall Ltd.
14. Kondracki J. 2000. *Geografia regionalna Polski*. PWN, Warszawa: 1–441.
15. Kubiak, J. 2003. Największe dimiktyczne jeziora Pomorza Zachodniego. Stan trofii podatność na degradacje oraz warunki siedliskowe ichtiofauny. Szczecin: AR Szczecin. Rozprawy, 214.
16. Kubiak J., Oszkiniś D., Zapert N. 2009. Wstępne dane o warunkach termicznych i tlenowych wód największych jezior zlewni rzeki Tywy. (W): Marszałkowski W (ed.), 2009, *Anthropogenic and natural transformations of lakes*. PTLim, Toruń, vol. 3, 252 s.
17. Macioszczyk A., Dobrzyński D. 2007. *Hydrogeochemia*. PWN, Warszawa, 1–448.
18. Mikołajski 1964. *Geografia województwa Szczecińskiego*. STN, Szczecin, 221 s.

19. Piskorski Cz. 1979. Pojezierze Myśliborskie. Wydawnictwo Poznańskie, Poznań: 1–175.
20. Raczyńska M., 1999, Zróżnicowanie struktury fauny bezkręgowej pod wpływem warunków biotopu rzeki Tywy (w latach 1996–1998). Rozprawa doktorska.
21. Srinivasan P.T., Viraraghavan T. 2002, Characterisation and concentration profile of aluminium during drinking-water treatment. *Water*, 28(1): 99–106.
22. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 2005, Amm. Publ. Health Ass., New York.
23. StatSoft, Inc. 2011. Statistica (data analysis software system), version 10.0. www.statsoft.com.
24. Stutter M., Smart R., Cresser M., Langan S. 2001. Catchment characteristics controlling the mobilization and potential toxicity of aluminum fraction in the catchment of the River Dee, northeast Scotland. *The Science of Total Environment* 281: 121–139.
25. Wauer G., Heckemann H. J., Koschel R. 2004. Analysis of toxic aluminium species in natural waters. *Microchimica Acta*, 146: 149–154.
26. Wetzel, R.G. 2001. *Limnology. Lake and River Ecosystems*. London: Academic Press.
27. Ziola A., Sobczyński T. 2005. The Effect of Water Ionic Composition on Liberation of Aluminium from bottom sediment. *Polish J. Environmental Studies*. Vol. 14, suppl.: 101–104.
28. Ziola A., Frankowski M., Siepak M. 2007. Analiza glinu w próbkach wód powierzchniowych oraz frakcjonowanie glinu w osadach dennych. *Och. Środ. Zasz. Natural.*, 31, 338–347.

THE INFLUENCE OF THE CONTENT OF ALUMINIUM ON THE BIOCENOSIS OF THE WATERS OF LAKES WITH POORLY URBANIZED RECEPTION BASINS

Summary

The article presents the research results of the content of aluminium in the waters of the largest lakes situated in the reception basin of the Tywa river. The general content of aluminium and its form: dissolved and non-dissolved was examined. The general content of aluminium in those waters varied from 5.3 to 98.9 µg/l, while the content of dissolved aluminium varied from 3.0 to 57.0 and its non-dissolved form from 1.0 to 54.0 µg/l. The average concentration of the content of aluminium in the waters of examined lakes was similar; Dłużec lake – 42.9, Strzeszowskie lake – 39.2, Dołgie lake 45.7, Swobnickie lake 41.4 µg/l. The prevailing form of aluminium in the examined bodies of water was the dissolved form. The greatest amounts of that metal in waters of the examined lakes were present in autumn and spring, and the smallest amounts in summer and winter, the tendency concerned the entire content of aluminium and its non-dissolved form. The dissolved form of aluminium in the waters of examined lakes was present in the largest amounts in winter (on average – 17.4 µg/l), in the smallest amounts in spring (14.0 µg/l), this seasonal diversity – was weakly marked. The existing concentration of aluminium is typical of non-polluted surface waters, and with the stated reaction and the content of sulfurs, carbonates and chlorides in the examined waters, they were not toxic to the biocenosis.