

Zawartość metali ciężkich w wybranych elementach ekosystemu jeziora Dąbie (NW Polska)

Stanisław Piotrowski*

Content of heavy metals in selected elements of the Dąbie Lake ecosystem (NW Poland)

Summary. This paper constitutes an attempt to estimate the resources of selected heavy metals: Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Co accumulated in the mollusc shells (biocenosis and thanatocenosis), in water and in a superficial 15 centimetre thick layer of the Dąbie Lake sediments. Altogether in the selected elements of the Dąbie Lake ecosystem the total resources of Cu, Zn, Cd, Hg, Pb and Co have been estimated at 4 596,496 tons. The major mass of these metals is accumulated in a superficial layer of the sediments. In many studies, especially those related to the environment monitoring, the sediment investigations were often neglected or treated as a subject of minor importance. The basic analyses dealt first and foremost with the chemical mechanism of the water. The fact that in water ecosystems the major mass of these elements is concentrated in the sediments, if proved using the example of selected heavy metals, should induce the persons dealing with water region monitoring to carry out more comprehensive investigations covering various elements of a given ecosystem.

W prowadzonych badaniach szczególną rolę poświęcono obecności w ekosystemie jeziora Dąbie następujących metali ciężkich: miedzi, cynku, kadmu, rtęci, ołowiu i kobaltu. Pięć pierwszych jest zaliczanych do grupy pierwiastków o bardzo wysokim, a kobalt o średnim stopniu potencjalnego zagrożenia. Ponad 90% całej zawartości kadmu, miedzi, rtęci, ołowiu i cynku oraz ok. 30% kobaltu w osadach rzek i zbiorników wodnych okręgów przemysłowych pochodzi z zanieczyszczeń antropogenicznych (Kabata-Pendias & Pendias, 1993). Badane metale ciężkie w środowisku wodnym są wysoce podatne na bioakumulację (Kabata-Pendias & Pendias, 1979, 1993). Osady denne rzek i jezior są najlepszym wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi. Powodem tego są duże zdolności sorpcyjne uwodnionych tlenków Fe i Mn tworzących otoczki na minerałach ilastych oraz materii organicznej, a więc podstawowych składników osadów dennych (Förstner i in., 1990).

Całkowita zawartość danego metalu ciężkiego w osadzie i w wodzie nie może służyć, jako kryterium oceny jakości, czy potencjalnej toksyczności, bowiem różne formy chemiczne danego metalu zachowują się odmiennie w swych cyklach biogeochemicznych (Martin i in., 1987). Największa część wprowadzonych do środowiska wodnego metali ciężkich trafia do osadów dennych (Tessier & Campbell, 1987). W wodach naturalnych metale podlegają procesom współdziałania różnych form metali i w efekcie dochodzi do ich rozdzielania na poszczególne podsystemy (Salomons & Förstner, 1984). Mobilność metali ciężkich w danym ekosystemie, ich toksyczność i bioprzyswajalność zależy od ich form występowania w osadzie.

Materiał i metoda

Próbki osadów dennych pobrano próbnikiem typu Van Veen na przełomie lipca i sierpnia w latach 1988 i 1992 (ryc. 1). Stosowany próbnik umożliwiał pobranie próbek z powie-

rzchni 25,5 x 25,5 cm ($=0,065 \text{ m}^2$) i o miąższości 15 cm. Do badań geochemicznych wytypowano próby pobrane w roku 1992; stanowiska 1–10. Próbki wody powierzchniowej pobrano w lipcu 1992 r. (stanowiska 1, 3, 5, 7, 10). Badania dotyczące mięczaków przeprowadzono w 1988 r. i koncentrowały się one na występowaniu *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771). Dla 22 pobranych próbek osadów dennych wydzielono frakcje powyżej 2 mm i na podstawie jej analizy określono masę muszli mięczaków — tanatocenoza. Oznaczenia zawartości metali ciężkich dokonano na spektrometrze plazmowym firmy BAIRD (Holandia). Rtęć oznaczono metodą generacji wodorów (metoda zimnych par). Zawartość metali ciężkich: Hg, Pb, Zn, Cu, Co i Cd wykonano dla 27 próbek muszli mięczaków, 5 próbek wody, 10 próbek osadów dennych (frakcja <2 mm).

Charakterystyka obszaru badań

Jezioro Dąbie jest położone w Dolinie Dolnej Odry (NW Polska), w rejonie ujściowym Odry i w bezpośrednim sąsiedztwie aglomeracji szczecińskiej. Współrzędne geograficzne środka jeziora wynoszą: $\phi=53^{\circ} 28'$; $\lambda=14^{\circ} 40'$. Głównym źródłem wód zasilających ten akwen jest Regalica (nazwa określająca ujściowy odcinek Odry Wschodniej do jeziora Dąbie). Jezioro należy do zbiorników płytkich, polimiktycznych. 52,3% powierzchni jeziora zajmuje obszar o głębokości 2–3 m. Płycizna przybrzeżna (0–2 m) zajmuje pas o przeciętnej szerokości 100–200 m, a jej powierzchnia wynosi 26%. W jej składzie wyróżniono również obszar zajęty przez roślinność wodną, który stanowi 5,4% powierzchni akwenu. Rejony jeziora, w których głęb. jest większa od 3 m stanowią 21,7% jego powierzchni. Jest to jezioro przepływowe, bardzo intensywnie przepłukiwane przez wody Regalicy. Stanowi jednocześnie przejściowy zbiornik akumulacyjny ogromnej części wód Odry. Charakteryzuje się niezwykle intensywną wymianą wód rzecznych, przeszło pięćdziesięciokrotną w ciągu roku. (Majewski, 1972; Mikulski, 1970). Jezioro Dąbie ma dobre połączenia z wodami Regalicy i Odry Zachodniej za pośrednictwem wielu odnóg i kanałów.

Wyniki badań

Woda. W wodach jeziora Dąbie zawartości Zn, Cu i Pb są mniejsze od wartości dopuszczalnych w Polsce dla wód płynących (Normy ..., 1991; tab. 1). Koncentracja Cd mieści się w normach opisujących pierwszą, a zawartości Hg drugą klasę czystości wód powierzchniowych (tab. 2). W południowej części jeziora, przy ujściu Regalicy, obserwuje się podwyższoną koncentrację Hg w granicach dopuszczalnych dla trzeciej klasy czystości wód. Koncentracja Co, która nie jest objęta normą, jest poniżej granicy wykrywalności zastosowanej metody analitycznej, tj. poniżej 0,001 mg/l.

Mięczaki. W stosunku do lat 50. (Wiktor, 1962) na uwagę zasługuje pojawienie się w środkowej, mulistej części jeziora mięczaków, głównie *Dreissena polymorpha*, której liczebność ocenia się na $31,654 \pm 10,138$ mld osobników (Piotrowski, 1992a). W składzie brzegowych odsypów muszlowych akumulowanych na plażach jeziora Dąbie dominują

*Uniwersytet Szczeciński, Instytut Nauk o Morzu, Muzeum Geologiczne, ul. Jedności Narodowej 22a, 70-453 Szczecin

Tab. 1. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w wodach powierzchniowych (mg/l); kobalt nie objęty normą (Dz.U. Nr 116, 1991 r.)

	Klasa czystości		
	I	II	III
Zn	wszystkie klasy 0,2 i poniżej		
Cu	wszystkie klasy 0,05 i poniżej		
Pb	wszystkie klasy 0,05 i poniżej		
Cd	<0,005	<0,03	<0,1
Hg	<0,001	<0,005	<0,01

Tab. 2. Parametry statystyczne rozkładów koncentracji (mg/l) metali ciężkich w wodzie powierzchniowej jeziora Dąbie w dniu 22.07.1992 r.

	Cu	Pb	Zn	Hg	Cd
\bar{x}	0,028	0,013	0,009	0,004	<0,001
PU= $\bar{x}\pm$	0,002	0,002	0,003	0,002	
s	0,002	0,002	0,004	0,003	
v	7,5	18,3	45,5	66,1	
Zakres	0,026–0,031	0,01–0,015	0,004–0,014	0,001–0,008	<0,001–0,001

\bar{x} — wartość średnia; PU — przedział ufności dla wartości średniej na poziomie istotności 0,05; s — standardowe odchylenie; v — współczynnik zmienności; zakres — x_{\min} , x_{\max}

muszle *Dreissena polymorpha* stanowiące od 51,9 do 59,4% odsypów. Subdominantem są muszle *Viviparus viviparus*, których udział w materiale muszlowym waha się od 1,9 do 36,9%. Udział pozostałych 26. wydzielonych gatunków mięczaków jest podrzędny (Piotrowski, 1994). W składzie frakcji powyżej 2 mm mułof spropelowych dominują muszle mięczaków reprezentowane głównie przez muszle *Dreissena polymorpha* — 57%. Udział pozostałych mięczaków oraz fragmentów muszli mięcza-

Tab. 3. Parametry statystyczne rozkładów koncentracji metali ciężkich (ppm) w muszlach *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771); osobniki nie sortowane

	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	Co
\bar{x}	120,1	6,0	0,23	15,07	0,088	brak
PU= $\bar{x}\pm$	6,3	3,2	0,07	1,48	0,008	
s	5,6	2,8	0,06	1,31	0,007	
v	4,7	47,5	25,1	8,7	7,5	
Zakres	113,7–124,0	2,9–8,5	0,2–0,3	13,6–16,1	0,082–0,095	

Tab. 4. Parametry statystyczne rozkładów koncentracji metali ciężkich (ppm) w muszlach *Viviparus viviparus* (L, 1758); osobniki nie sortowane

	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	Co
\bar{x}	123,3	6,6	0,2	14,03	0,059	brak
PU= $\bar{x}\pm$	5,7	0,6	0	1,21	0,006	
s	5,0	0,5	0	1,07	0,005	
v	4,1	7,6	0	7,6	7,6	
Zakres	120,1–129,1	6,1–7,1	0,2–0,2	12,8–14,7	0,055–0,064	

ków wynosi łącznie 20,6%.

Trzecim składnikiem wydzielonej frakcji są szczątki roślinne — 18,1%. Średnia gęstość powierzchniowa pustych muszli mięczaków (tanatocenoza) wynosi 0,62 kg/m², w tym 0,51 kg/m² stanowią muszle *Dreissena polymorpha*. Rozmieszczenie pustych muszli mięczaków jest bardzo nierównomierne. Główna ich masa koncentruje się we wschodniej i północnej części jeziora, gdzie procesy hydrologiczne powodują ich akumulację. Również duży udział muszli wśród osadów dennych obserwuje się w ujściu Regalicy, co wyraźnie wskazuje o ich częściowej dostawie z wodami tej rzeki (ryc. 2). Tak więc tanatocenoza mięczaków j. Dąbie reprezentuje mieszaną asocjację, na którą składają się w głównej części muszle autochtoniczne i w mniejszej ilości muszle allochtoniczne (Piotrowski, 1994). Muszle *Dreissena polymorpha* są zbudowane z dwóch podstawowych składników: węgla wapnia, występującego w postaci aragonitu oraz materii organicznej (konchioliny). W suchej masie muszli średnia zawartość węgla wapnia wynosi 93,4%, a materii organicznej 2,5% (Piotrowski, 1992b; Piotrowski & Ochman, 1993). Zestawiając zawartość metali ciężkich w muszlach *Dreissena polymorpha* i *Viviparus viviparus* z jeziora Dąbie można zauważyć, że koncentracja miedzi, cynku, kadmu i ołowiu jest w obu gatunkach zbliżona, natomiast zawartość rtęci w muszlach *Viviparus viviparus* jest niższa (tab. 3, 4).

Osady dennie. Osady dennie jeziora Dąbie tworzą półpłynne czarne muły spropelowe, które w stanie wysuszonym przyjmują barwę khaki. Pod względem granulometrycznym muły spropelowe reprezentowane są przez mułki ilaste (próbki nr 1, 4, 5, 10) oraz mułki piaszczysto-ilaste (próbki nr 2, 3, 7, 8, 9). Ponadto lokalnie stwierdza się występowanie utworów piaszczystych (próbka nr 6). Najniższe koncentracje metali ciężkich obserwuje się w osadach piaszczystych poza-

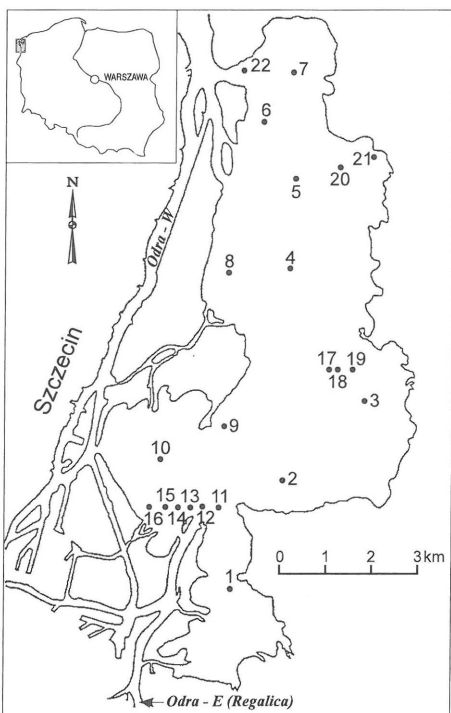
**Ryc. 1.** Jezioro Dąbie; lokalizacja miejsc pobrania osadów dennych i wody powierzchniowej (objaśnienia w tekście)

Fig. 1. The Dąbie Lake; localization of the sediment and superficial water sampling (further explained in the text)

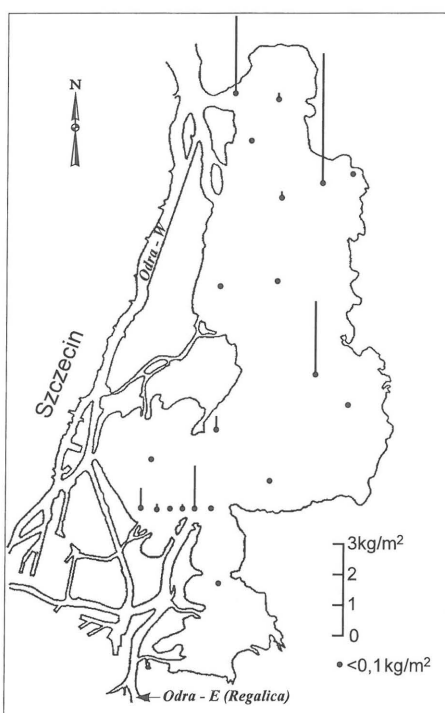
**Ryc. 2.** Gęstość powierzchniowa masy muszli mięczaków (tanatocenoza) w jeziorze Dąbie

Fig. 2. Superficial density of the mollusca shell mass in the Dąbie Lake (thanatocenoza)

Tab. 5. Parametry statystyczne rozkładów koncentracji metali ciężkich (ppm) w osadach dennych jeziora Dąbie; frakcja poniżej 2 mm

	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	Co
\bar{x}	119	1122	11,54	200	1,110	98
PU= $\bar{x}\pm$	34,0	436,6	4,10	63,3	0,359	29,5
s	59,0	704,3	6,57	100,6	0,580	47,6
v	48,8	62,8	57,0	50,3	52,2	48,5
Zakres	10–190	10–2150	0,2–19,3	10–290	0,091–1,648	0–150

Tab. 6. Współczynniki koncentracji metali ciężkich w osadach dennych (objaśnienia w tekście)

	Cd	Zn	Pb	Co	Hg	Cu
a	38,5	14,0	10,0	4,9	2,8	2,1
b	7,2	2,6	3,2	16,3	3,6	2,7

Tab. 7. Zasoby metali ciężkich (kg) w wybranych elementach ekosystemu jeziora Dąbie

Metale ciężkie	Muszle		Woda	Osady dennie	Ogółem
	Mięczaków Tc	<i>Dreissena polymorpha</i> Bc			
Cu	4 158	1 666	4 200	351 359	361 383
Zn	210	83	1 350	3312 817	3314 460
Cd	8	3	<150	34 073	34 234
Hg	3	1	600	3 267	3 871
Pb	513	209	1 950	590 520	593 194
Co	0	0	0	289 354	289 354

Tc — tanatocenoza; Bc — biocenoza

wionych minerałów ilastych i materii organicznej. Również w północnej części jeziora, odciętej od głównego nurtu przebiegającego przez ten akwen, a tym samym mniej narażonej na dopływ metali ciężkich, obserwuje się ich niższe zawartości. W pozostałych próbkach osadów dennych stwierdza się podobne koncentracje analizowanych metali (Piotrowski, 1994; tab. 5).

Współczynniki wzbogacenia metali ciężkich w osadach dennych j. Dąbie obliczone zarówno w stosunku do wartości klarkowych w łupkach ilastych uwzględniając dane wg Winoegradowa (1962, tab. 6a), jak i przy przyjęciu średnich koncentracji tych metali w osadach dennych Odry (dane wg Lis & Pasieczna, 1995, tab. 6b). Biorąc pod uwagę te drugie z obliczonych współczynników koncentracji w osadach dennych j. Dąbie stwierdza się duże nagromadzenie zwłaszcza kobaltu i kadmu.

Koncentracja analizowanych metali ciężkich zależy od frakcji osadów dennych. Przeważnie obserwuje się najwyższe zawartości tych metali w klasie ziarnowej <0,063 mm, nieznacznie tylko niższe we frakcji 0,25–0,125 mm i wyraźnie najniższe we frakcji 0,125–0,063 mm (Piotrowski, 1994).

Zasoby. Średnie zasoby suchej masy muszli żyjących osobników *Dreissena polymorpha* oszacowano na 13,871 tys. t, co w przeliczeniu na CaCO₃ daje 12,991 tys. t. Zasoby materii organicznej (konchioliny) wchodzącej w skład muszli oszacowano na 0,331 tys. t. Zasoby metali ciężkich w muszlach żyjących osobników racicznicy zmiennej (*Dreissena polymorpha*) przedstawiono w tabeli 7.

Puste muszle mięczaków (tanatocenoza) występują na całym obszarze dna jeziora. Ogółem zasoby suchej masy muszli mięczaków oszacowano na 34,488 tys. t, z czego 28,343 tys. t przypada na muszle *Dreissena polymorpha*, 5,111 tys. t na muszle pozostałych mięczaków, a na fragmenty muszli 1,034 tys. t. W przeliczeniu na CaCO₃ otrzymano ogółem 32,063 tys. t w suchej masie pustych muszli mięczaków. Ogólne zasoby materii organicznej (konchioliny) wynoszą 0,878 tys. t. Zasoby metali ciężkich przedstawiono w tabeli 7.

Zasoby metali ciężkich w wodzie obliczono na podstawie średnich koncentracji tych metali w wodzie przy przyjęciu objętości jeziora wynoszącej 150 mln m³ (tab. 7).

Zasoby metali ciężkich w osadach dennych odnoszą się do objętości powierzchniowej, 15 cm, warstwy w przeliczeniu na suchą masę osadów i przyjęciu w obliczeniach średnich koncentracji tych metali w osadach powierzchniowych (tab. 7).

Ogółem, w wybranych elementach ekosystemu jeziora Dąbie, wyszczególnionych w tab. 7, sumaryczne zasoby: Cu, Zn, Cd, Hg, Pb i Co oszacowano na 4 596,496 t. Główna masa tych metali jest zgromadzona w powierzchniowej warstwie osadów dennych. Wyrażając te wielkości w postaci procentowych udziałów w sumie obliczonych zasobów, okazuje się, że w osadach dennych jest zgromadzone: 100,0% kobaltu; 99,95% cynku; 99,55% ołowiu; 99,53% kadmu; 97,23% miedzi i 84,40% rtęci.

Wnioski

Jezioro Dąbie — będące jeziorem przepływowym o bardzo dużej wymianie wód w ciągu roku — działa niejako jak odstojnik (kolektor), w którym są kumulowane substancje allochtoniczne niesione przez Regalicę. Z tych też powodów jest jeziorem bardzo silnie podatnym na degradację. Niewątpliwie istotnym zagadnieniem jest koncentracja metali ciężkich w ekosystemie jeziora. Wykazano, iż główna ich masa jest skoncentrowana w powierzchniowej warstwie osadów dennych. Dotychczasowe dane wyraźnie wskazują na podwyższoną koncentrację kadmu oraz nieco mniejsze ołowiu i cynku w estuarium Odry. Znajduje to odbicie w podwyższonych koncentracjach tych metali w organizmach planktonowych. Jak na razie nie obserwuje się wyższych koncentracji wymienionych metali w tkankach ryb, narządach i muszlach mięczaków, jednakże dalszy wzrost dostawy metali ciężkich wodami Odry może doprowadzić do naruszenia łańcucha troficznego. Tak więc dalsze prace dotyczące metali ciężkich w estuarium Odry powinny się koncentrować wokół zagadnień form wiązania tych elementów w osadach dennych, zwłaszcza w aspekcie ich labilności i biodostępności.

Literatura

- FÖRSTNER U., AHLF W., CALMANO W. & KERSTEN M. 1990 — [In:] D. Helling et al. (eds.) Sediments and Environmental Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1979 — Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. PWN.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1993 — Biogeochemia pierwiastków śladowych. Ibidem.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995 — Atlas geochemiczny Polski. Państw. Inst. Geol.
- MAJEWSKI A. 1972 — Pr. PIHM, 105: 3–40.
- MARTIN J.M., NIREL P. & THOMAS A.J. 1987 — Marine Chemistry, 22: 313–341.
- MIKULSKI Z. 1970 — Pr. PIHM, 98: 25–45.
- Normy i Ustawy** Rozporządzenie Ministra OŚZNiL w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub ziemi. Dz. U. Nr 116, poz. 503. 1991.
- PIOTROWSKI S. 1992a — Zesz. Nauk. USzczec., 86, Marine Sc., 1: 87–104.
- PIOTROWSKI S. 1992b — Meereswissenschaftliche Berichte, Mar. Sc. Rep., 4: 118–119.
- PIOTROWSKI S. & OCHMAN T. 1993 — Fol. Malacologica, 5: 119–130.
- SALOMONS W. & FÖRSTNER U. 1984 — Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin.
- TESSIER A. & CAMPBELL P.G.C. 1987 — Hydrobiol., 149: 43–52.
- WIKTOR J. 1962 — Pr. Mors. Inst. Ryb., cz. II, 11/A: 81–112.
- WINOGRADOW A. P. 1962 — Geochemia, 7: 555.