

Joanna Cieślewicz\*

## ZRÓŻNICOWANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH OSADÓW DENNYCH PIĘCIU JEZIOR POJEZIERZA IŁAWSKIEGO (CZĘŚĆ I)

## THE DIFFERENTIATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF BOTTOM SEDIMENTS FROM FIVE LAKES OF THE IŁAWA LAKE DISTRICT (PART I)

**Słowa kluczowe:** osady denne, jeziora, właściwości fizykochemiczne, barwniki, Pojezierze Iławskie.

**Key words:** bottom sediments, lakes, physicochemical properties, pigments, Iława Lake District.

### Streszczenie

*Celem pracy było porównanie właściwości fizykochemicznych osadów dennych pięciu jezior Pojezierza Iławskiego z uwzględnieniem ich wpływu na zawartość barwników roślinnych. Głównym źródłem materii organicznej osadów w jeziorze Zielone są makrofity, natomiast w pozostałych jeziorach jest to fitoplankton. Dodatkowo jezioro Stęgwica jest zasilane wodami niosącymi rozpuszczone substancje humusowe. Z każdego jeziora zostały pobrane 3 próbki osadów, w których oznaczono podstawowe parametry fizykochemiczne (TOC, IC, TN, pH). Z osadów zostały, przy użyciu acetonu, wyekstrahowane barwniki roślinne oraz produkty ich degradacji. Wykonano widma ekstraktów w zakresie światła widzialnego i na ich podstawie obliczono zawartość barwników w osadach dennych. Badane osady denne różniły się istotnie zawartością całkowitego węgla organicznego, węgla nieorganicznego i azotu ogółem. Zawartość całkowitego węgla organicznego wahała się w zakresie 140,0–443,9 g/kg<sub>sm</sub> osadu, natomiast zawartość azotu ogółem wynosiła od 16,1 do 43,5 g/kg<sub>sm</sub> (jeziora Kolmowo i Zielone, odpowiednio). Osady jezior Jeziorak i Kolmowo charakteryzowały się stosunkowo wysokimi, wynoszącymi ponad 6, wartościami*

---

\* Dr Joanna Cieślewicz – Katedra Chemii Środowiska, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6/8, 85-029 Bydgoszcz; tel.: 52 374 95 42; e-mail: joanna@utp.edu.pl

pH. Zawartość zachowanych barwników w osadach dennych badanych jezior była istotnie zróźnicowana. Najwyższe stężenia barwników stwierdzono w osadach jezior Jeziorak i Kolmowo – średnio 178,7 i 63,1 A/nm·g<sub>mo</sub>, odpowiednio. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że obecność węglanów w osadach dennych i związane z tym wysokie wartości pH osadów sprzyjają zachowywaniu w nich barwników.

### Summary

*The study aimed at comparing the physicochemical properties of lake bottom sediments taking into account their influence on the content of plant pigments. The research covered five lakes situated in the Ława Lake District. Macrophytes are the main source of organic matter in the sediments of Lake Zielone, whereas in the other lakes - it is phytoplankton. Additionally, Lake Stęgnica is supplied with waters carrying dissolved humus substances. Three sediment samples were collected from each lake. The main physicochemical parameters of sediments (TOC, IC, TN, pH) were determined. Plant pigments and products of their degradation were extracted from sediments with the use of acetone. Spectra were obtained for the extracts within the range of the visible light spectrum and the content of pigments in bottom sediments was calculated. The conducted research revealed that bottom sediments differed significantly in their content of total organic and inorganic carbon, and total nitrogen. The content of total organic carbon fluctuated within the range of 140.0–443.9 g/kg<sub>dw</sub>, whereas the concentration of total nitrogen ranged from 16.1 to 43.5 g/kg<sub>dw</sub> (Lakes Kolmowo and Zielone, respectively). Sediments of Lakes Jeziorak and Kolmowo were characterised by relatively high pH values – above 6. The content of pigments preserved in bottom sediments of the studied lakes was significantly heterogeneous. The highest concentrations of pigments were recorded in sediments of Lakes Jeziorak and Kolmowo – on average 178.7 and 63.1 A/nm·g<sub>om</sub>, respectively. Based on the obtained results it was found that the presence of carbonates in bottom sediments and associated with this high pH values favor the preservation of sedimentary pigments.*

## 1. WPROWADZENIE

Głównym źródłem materii organicznej osadów dennych jest detrytus pochodzący zarówno z rozkładu roślin wodnych, jak i zasiedlających łąd wokół jeziora. Właściwości „wyjściowej” materii organicznej są modyfikowane podczas transportu do jeziora i opadania w słupie wody oraz po depozycji na dnie. Tempo i charakter zachodzących zmian zależy od właściwości chemicznych materiału organicznego oraz warunków panujących w jeziorach. Rozkład materii organicznej pochodzenia glonowego przebiega bardzo szybko, bogaty bowiem w białko fitoplankton charakteryzują niskie wartości stosunku C/N (4–10 [Meyers i Ishiwatri 1995]). Makrofity czy naczyniowe rośliny łądowe, które są bogate w celulozę,

charakteryzują znacznie większe wartości tego stosunku i mniejsza podatność na rozkład [Meyers i Lallier-Vergés 1999].

Integralnym składnikiem materii organicznej są barwniki roślinne. Do głównych ich źródeł w jeziorach zaliczyć należy zespoły glonów planktonowych i bentosowych, populacje fototroficznych bakterii oraz makrofity [Carpenter i in. 1986; Overmann i in. 1993; Leavitt i Hodgson 2001]. Barwniki łatwo podlegają procesom degradacji, które mogą zachodzić zarówno w słupie wody, jak i po depozycji w osadach. W zbiornikach płytkich materiał organiczny jest szybciej deponowany w osadach dennych i dzięki temu przez krótszy czas wystawiony jest na procesy utleniania zachodzące w wodzie, jednak w takich zbiornikach osady denne często podlegają resuspensji, co ponownie ekspozuje cząstki materii organicznej na utlenianie. W jeziorach głębokich materiał biologiczny jest dłużej wystawiony na rozkład podczas opadania [Robbins i Edgington 1975], jednak niższe stężenia tlenu w osadach tych jezior i związana z tym mniejsza liczba organizmów bentosowych, które wykorzystują materię organiczną jako pokarm, a mieszając osady powodują ich resuspensję, sprzyja zachowywaniu barwników [Meyers i Ishiwatari 1993]. Szybkość i kierunek zachodzących procesów degradacyjnych zależy od wielu czynników, takich jak zakwaszenie, pochodzenie barwników, ilość światła, stężenie tlenu, głębokość wody czy intensywność wyjadania przez zooplankton, ale też od stabilności samym barwników [Carpenter i in. 1986; Guilizzoni i in. 1992; Lami i in. 2000; Leavitt i Hodgson 2001].

Celem pracy było porównanie właściwości fizykochemicznych jeziornych osadów dennych pięciu jezior z uwzględnieniem wpływu tych właściwości na zawartość barwników roślinnych.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Badane jeziora położone są na terenie Pojezierza Iławskiego, które stanowi zachodnią część Pojezierza Mazurskiego. Charakteryzowane jeziora, to zbiorniki eutroficzne, płytkie i polimiktyczne, o niewielkiej powierzchni, wyjątek stanowi jezioro Jeziorak, którego powierzchnia wynosi 3219,4 ha. Cztery spośród badanych jezior – Jeziorak, Kolmowo, Silm i Stęgwica – to zbiorniki fitoplanktonowe, jezioro Zielone natomiast należy do grupy jezior makrofitowych. Jeziora fitoplanktonowe charakteryzuje obfitość fitoplanktonu. Ze względu na niewielką przezroczystość wody występowanie makrofitów w tych jeziorach jest ograniczone do strefy przybrzeżnej. W jeziorach makrofitowych natomiast, które charakteryzuje niewielka ilość fitoplanktonu i znaczna przezroczystość wody, do dna dociera wystarczająca ilość światła, umożliwiającą rozwój makrofitów na całej ich powierzchni [Scheffer 1990, 1998]. Podstawowe dane morfometryczne [Jańczak 1997] objętych badaniami jezior przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Podstawowe dane morfometryczne badanych jezior [Jańczak 1997]**Table 1.** Basic morphometric data of analysed lakes [Jańczak 1997]

Jezioro	Powierzchnia, ha	Objętość, w tys. m <sup>3</sup>	Głębokość maksymalna, m	Głębokość średnia, m	Maksymalna długość, m	Maksymalna szerokość, m	Długość linii brzegowej, m
Jeziorak	3219,4	141 594,2	12,0	4,1	27 450	2350	117 700
Stęgwica	39,7	476,4	1,7	1,2	1880	290	4290
Zielone	20,2	262,6	2,4	1,3	1375	240	3500
Silm	58,8	1199,5	3,7	2,0	1625	800	5275
Kolmowo	43,4	1342,7	5,7	3,1	1050	550	2850

Jezioro Jeziorak jest szóstym pod względem wielkości jeziorem w Polsce. To rynnowy akwen o wyraźnie południkowym położeniu. Linia brzegowa jest bardzo dobrze rozwinięta. W zlewni przeważają utwory sandrowe pokryte lasami [Dobies i Planter 1998].

Jezioro Stęgwica to zbiornik wyraźnie wydłużony. Jezioro to jest otoczone wysokimi brzegami, tylko w północnej części brzegi są płaskie i podmokłe. Zlewnia zbiornika jest porośnięta lasami, przy północnej części jeziora położonymi na mokradłach. Wzdłuż wschodniego brzegu występują zbiorowiska łągu olszowego, strome zbocza natomiast są porośnięte lasem grądowym. W części południowej jeziora dominuje bór mieszany świerkowy [Dziedzic 1979]. Charakterystyczną cechą jeziora jest intensywnie brunatna barwa wody i osadów spowodowana obecnością substancji humusowych, wprowadzanych do jeziora z wodami dopływu [Jarmuż 1987].

Jezioro Zielone to typowe jezioro rynnowe. Zlewnię jeziora stanowi w przeważającej części las mieszany, jedynie na południowym brzegu występuje łąka. Jezioro ma łagodnie opadające, podmokłe brzegi. Ze względu na niewielką ekspozycję wód jeziora na działanie wiatru, występują dogodne warunki do rozwoju roślinności o liściach pływających. Ponadto stosunkowo duża przezroczystość wody tego jeziora umożliwia rozwój roślinności zanurzonej na całej powierzchni dna.

Jezioro Silm ma kształt wydłużony, w północno-wschodniej części jest rozdzielone na dwie zatoki. Około 90% powierzchni zlewni porasta nizinny las grądowy oraz od strony południowej łąg jesionowo-olchowy. Tylko od północno-zachodniej strony zlewni ciągną się pola uprawne.

Jezioro Kolmowo charakteryzuje kształt lekko wydłużony, z kierunku północno-zachodniego na południowy-wschód. Linia brzegowa jest słabo rozwinięta, brzegi jeziora są płaskie lub łagodnie nachylone. Głównym komponentem zlewni jeziora są łąki i pastwiska oraz w małym stopniu grunty orne.

Próbki osadów dennych pobrano z powierzchniowej warstwy osadów czerpakiem Ekmana, który umożliwia jednorazowe pobranie próbek o znacznej objętości. Próbki pobra-

no w trzech punktach każdego jeziora. Wszystkie próbki podzielono na 2 części, z których jedną zamrożono, drugą natomiast poddano procesowi suszenia.

Sposób dalszego postępowania był następujący:

**Etap I.** Po rozmrożeniu próbki zhomogenizowano, następnie oznaczono ich wilgotność aktualną metodą suszarkową (materiał suszono w temperaturze 105°C do stałej masy). Ze zhomogenizowanych próbek wyekstrahowano barwniki roślinne. Ekstrakcję przeprowadzono 100% acetonem w ciemności oraz w temperaturze 4°C przez 24 h. Następnie próbki odwirowano, a supernatant poddano analizie spektrometrycznej spektrometrem Lambda 20 UV-VIS firmy Perkin-Elmer w zakresie 330–800 nm. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono zawartość barwników w osadach wyrażoną w SPDU (Sedimentary Degradation Pigment Unit) w przeliczeniu na jeden gram suchej masy osadu ( $SPDU/g_{sm}$ , równanie 1) i na jeden gram materii organicznej osadu ( $SPDU/g_{mo}$ , równanie 2).

$$SPDU/g_{sm} = (A_{662} - A_{750}) \cdot 1/A \quad (\text{równanie 1})$$

$$SPDU/g_{mo} = (A_{662} - A_{750}) \cdot 1/B \quad (\text{równanie 2})$$

gdzie:

A – sucha masa próbki (w gramach),

B – zawartość materii organicznej w analizowanej próbce (w gramach).

Wartość SPDU jest obliczana na podstawie pomiaru wartości absorbancji przy długości fali 750 nm (absorbancja linii bazowej) oraz maksimum absorpcji w zakresie od 657 do 666 nm (662 nm jest długością fali, przy której zwykle występuje maksimum absorpcji) [Vallentyne 1955]. W prezentowanych badaniach maksimum absorpcji występowało przy długościach fal mieszczących się w zakresie 664–666 nm.

Dodatkowo zawartość barwników obliczono na podstawie pól powierzchni pod krzywymi absorpcji – PKA [Manual of Lambda 20 1996]. Wyniki przedstawiono w umownych jednostkach absorbancji, w przeliczeniu na jeden gram suchej masy osadu ( $A/nm \cdot g_{sm}$ ) i na jeden gram materii organicznej osadu ( $A/nm \cdot g_{mo}$ ). Na podstawie otrzymanych wyników obliczono wartość stosunku absorbancji przy długościach fal 430 i 410 nm ( $A_{430}/A_{410} - A_{4/4}$ ). Podczas rozkładu chlorofilu maksimum absorpcji przesuwa się z 430 nm charakterystycznych dla chlorofilu a do 410 nm związanych z obecnością feofityny a. Wartość tego stosunku, wynosząca około 1, świadczy, że w osadach występuje naturalna mieszanina niezdegradowanych barwników, z czego można wnioskować, że warunki panujące w jeziorze sprzyjają ich zachowywaniu [Guilizzoni i in. 1992].

**Etap II.** Po doprowadzeniu do stanu powietrznie suchego próbki zhomogenizowano i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W tak przygotowanym materiale oznaczono zawartość węgla całkowitego (TC) i azotu ogółem (TN) analizatorem Vario Max CN firmy Elementar (Niemcy), natomiast zawartość węgla nieorganicznego (IC) analizatorem Primacs<sup>sc</sup> firmy Skalar (Holandia). Na podstawie tych wyników obliczono zawartość cał-

kowego węgla organicznego (TOC) z różnicy  $TOC=TC-IC$ , jak również wartość stosunku  $TOC/TN$ . Obliczono również procentowe udziały materii organicznej, węglanu wapnia oraz części mineralnej bezwęglanowej. Zawartość materii organicznej obliczono mnożąc wyrażoną w procentach zawartość całkowitego węgla organicznego przez wartość 1,74 (przelicznik zaproponowany dla osadów dennych przez Mudroch'a i współautorów [1997] –  $TOC \cdot 1,74$ ), procentową zawartości węgla nieorganicznego przeliczonego na udział węglanu wapnia korzystając z przelicznika wynoszącego 8,33 ( $IC \cdot 8,33$ ). Procentową zawartość części mineralnej bezwęglanowej natomiast obliczono z różnicy:  $100\% - (\text{procentowy udział materii organicznej} + \text{procentowy udział węglanu wapnia})$ . Na podstawie procentowych udziałów materii organicznej, węglanu wapnia i części mineralnej bezwęglanowej przeprowadzono klasyfikację osadów według Markowskiego [1980]. Oznaczono również elektrometrycznie wartość pH osadów w wodzie (w stosunku 1:5 w/v – 10 g osadów:50 cm<sup>3</sup> wody). Przeprowadzone przez Grubę i współautorów [2010] badania nad metodycznymi aspektami pomiaru i statystycznej analizy wartości pH gleb sugerują, że do porównywania populacji, które nie mają rozkładu normalnego, należy zamiast wartości średniej podawać wartość mediany. Dlatego też w tabeli 2, w odniesieniu do wartości pH osadów zamiast wartości średnich podano wartości mediany.

Analizę statystyczną przeprowadzono metodą analizy wariancji dla doświadczeń jednoczynnikowych z powtórzeniami, metodą analizy skupień metodą Warda [Ward 1963] oraz obliczono wartości współczynników korelacji.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

#### 3.1. Osady dennie – charakterystyka fizykochemiczna

Najniższe wartości pH stwierdzono dla próbek osadów dennych pochodzących z jeziora Stęgwica, najwyższe natomiast charakteryzowały próbki osadów z jeziora Kolmowo, co było związane z obecnością znacznej ilości węgla nieorganicznego w osadach dennych. Próbki osadów charakteryzowała silnie zróżnicowana zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) i azotu ogółem (TN). Istotnie najwyższą zawartość węgla organicznego i azotu ogółem stwierdzono w próbkach osadów pochodzących z jeziora Zielone – średnio 427,0 i 41,4 g/kg<sub>sm</sub>, odpowiednio. Dane literaturowe wskazują, że zawartości węgla organicznego w osadach dennych mogą wahać się w bardzo szerokich granicach od 29 g/kg<sub>sm</sub> [de Sousa i in. 2004] do około 460 g/kg<sub>sm</sub> [Cieslewicz 2005].

Zróżnicowanie zawartości TOC i TN w próbkach osadów odzwierciedlają obliczone wartości stosunku  $TOC/TN$ . Najniższe wartości tego stosunku otrzymano dla osadów jeziora Jeziorak, najwyższe natomiast dla próbek z jeziora Stęgwica (tab. 2). Stosunkowo niskie wartości stosunku  $TOC/TN$  (<10) wskazują, że głównym źródłem materii organicznej osadów jest fitoplankton [Nakai i Koyama 1987; Kaufman i in. 1993; Meyers i Lallier-Vergés

1999; Meyers 2003]. Wyższe wartości tego stosunku uzyskane dla osadów jeziora Stęgwica spowodowane były dopływem wraz wodami zasilającymi jezioro substancji humusowych pochodzenia lądowego. Materię organiczną pochodzenia lądowego charakteryzują znacznie wyższe wartości stosunku TOC/TN, przekraczające 20. Wynika to ze składu chemicznego roślin lądowych, które są ubogie w białka, bogate natomiast w celulozę [Meyers i Ishiwatari 1995].

**Tabela 2.** Właściwości fizykochemiczne osadów dennych

**Table 2.** Physicochemical properties of bottom sediments

Jezioro	Wartości	TOC	IC	TN	TOC/TN	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
		g/kg <sub>sm</sub>				
Jeziorak	zakres	200,1–247,8	5,0–8,9	25,6–33,8	7,34–8,77	6,09–6,40
	średnia	224,0	7,4	28,7	7,85	6,25*
Stęgwica	zakres	266,9–278,7	0,0	24,6–27,1	9,97–11,33	4,54–4,87
	średnia	271,8	0,0	25,5	10,66	4,59*
Zielone	zakres	415,1–443,9	0,0	40,1–43,5	9,55–10,96	4,98–5,28
	średnia	427,0	0,0	41,4	10,34	5,05*
Silm	zakres	282,9–317,1	0,0	28,8–32,1	9,78–9,89	4,74–5,30
	średnia	295,7	0,0	30,1	9,84	5,04*
Kolmowo	zakres	140,0–152,9	11,1–13,4	16,1–17,7	8,65–8,87	6,53–6,55
	średnia	146,4	12,4	16,8	8,74	6,54*
NUR (p<0,05)		28,40	2,00	4,33	1,04	–

\* W odniesieniu do pH podano wartości mediany zamiast wartości średniej.

Zawartość węgla organicznego była istotnie ujemnie skorelowana z pH osadów i zawartością węgla nieorganicznego (odpowiednio -0,68 i -0,80, p<0,05) oraz istotnie dodatnio z zawartością azotu ogółem – r=0,94 (p<0,05). Zawartość węgla nieorganicznego była istotnie dodatnio skorelowana z wartościami pH – r=0,93 (p<0,05) oraz istotnie ujemnie skorelowana z zawartością azotu ogółem – r=-0,66 (p<0,05) (tab. 5).

Obliczenie procentowych udziałów materii organicznej (TOC·1,74), węglanu wapnia (IC· 8,33) i części mineralnej bezwęglanowej umożliwiło określenie typu i rodzaju osadów dennych. Wszystkie próbki pochodzące z jezior Jeziorak, Stęgwica, Zielone i Silm zaklasyfikowano jako osady organiczne. Wśród osadów organicznych próbki z jeziora Zielone zaklasyfikowano jako gytie grubodetrytusową, pozostałe próbki osadów to gytia drobnodetrytusowa. Osady z jeziora Kolmowo natomiast zaklasyfikowano jako gytie ilastą, która należy do typu w osadów mineralnych (tab. 3).

**Tabela 3.** Klasyfikacja osadów dennych (udział poszczególnych frakcji w % wagowych)

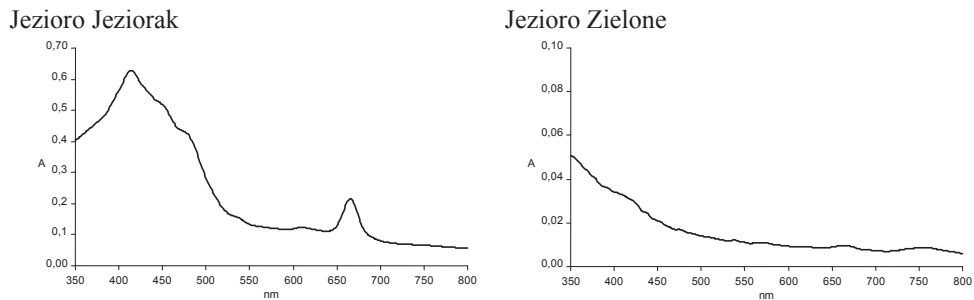
**Table 3.** Classification of bottom sediments (contribution of particular fractions in % by weight)

Jeziro	Materia organiczna	Węglan wapnia	Część mineralna bezwęglanowa	Rodzaj gytii
Jeziorak	39,0	4,1	56,9	drobnodetrytusowa
	34,8	7,0	58,1	drobnodetrytusowa
	43,1	7,4	49,5	drobnodetrytusowa
Stęgwica	46,9	0,0	53,1	drobnodetrytusowa
	46,4	0,0	53,6	drobnodetrytusowa
	48,5	0,0	51,5	drobnodetrytusowa
Zielone	73,4	0,0	26,6	(grubodetrytusowa)
	77,2	0,0	22,8	grubodetrytusowa
	72,2	0,0	27,8	(grubodetrytusowa)
Silm	55,2	0,0	44,8	drobnodetrytusowa
	50,0	0,0	50,0	drobnodetrytusowa
	49,2	0,0	50,8	drobnodetrytusowa
Kolmowo	24,4	10,5	65,2	ilasta
	26,6	11,2	62,2	ilasta
	25,5	9,2	65,3	ilasta

### 3.2. Barwniki roślinne w osadach dennych

Typowe widma acetonowych ekstraktów barwników z osadów dennych charakteryzuje występowanie dwóch pasm absorpcji, przy długościach fal około 410 i około 662 nm (możliwe przesunięcia długości fal, przy których występują maksima absorpcji). Intensywność tych pasm skorelowana jest z zawartością barwników. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe widma otrzymane w zakresie światła widzialnego dla ekstraktów barwników. Osady w stanie naturalnym różniły się znacznie wilgotnością, dlatego też widma zostały znormalizowane i przedstawione w przeliczeniu na ekstrakcję prowadzoną z 1 grama suchej masy osadu. Otrzymane widma charakteryzuje typowy przebieg dla tego typu materiału. W widmach otrzymanych dla ekstraktów acetonowych z osadów jeziora Jeziorak występowały dwa intensywne pasma absorpcji przy długościach fal około 414 nm i około 666 nm. W ekstraktach z osadów jezior Stęgwica i Kolmowo pasma te także występowały, lecz charakteryzowała je znacznie mniejsza intensywność w porównaniu z wartościami otrzymanymi dla próbek z jeziora Jeziorak (rys. 1). Zwraca uwagę fakt, że pomimo braku węglanów i niskiego pH osadów w jeziorze Stęgwica barwniki charakteryzowały wysokie stężenia w porównaniu z jeziorem Silm, którego osady także są pozbawione węglanów. Może to być spowodowane specyfiką jeziora Stęgwica, do którego doprowadzane są wody z terenów bogatych w wapń [Jarmuż 1987] i prawdopodobnie dzięki jego buforującym właściwościom możliwe jest częściowe zachowywanie barwników w osadach.





**Rys. 1.** Znormalizowane widma acetonowych ekstraktów barwników z osadów dennych jezior  
**Fig. 1.** Standard spectra of acetone pigment extracts from bottom sediments of the lakes

Największa zawartość barwników, zarówno w przeliczeniu na 1 gram suchej masy osadu ( $A/nm \cdot g_{sm}$ ), jak i na 1 gram materii organicznej ( $A/nm \cdot g_{mo}$ ), charakteryzowała osady z jeziora Jeziorak, wynosząca średnio 71,0 i 178,7 (tab. 4). Najmniejsza zawartość barwników charakteryzowała osady z jeziora Stęgwica, średnio 4,9  $A/nm \cdot g_{sm}$  i 10,2  $A/nm \cdot g_{mo}$ . Jezioro to charakteryzuje duża zawartość substancji humusowych zarówno w osadach, jak i rozpuszczonych w wodzie, oraz niskie pH (tab. 4). Interesujące wydaje się też to, że duża zawartość barwników charakteryzowała osady o najmniejszej zawartości materii organicznej, pochodzące z jeziora Kolmowo, osady te jednak zawierały węglan wapnia o najwyższym stężeniu, który stabilizując pH osadów sprzyja zachowywaniu barwników. Zwraca uwagę bardzo mała zawartość barwników w osadach jeziora Zielone, pomimo bardzo dużej zawartości materii organicznej. Jest to jezioro płytkie, toteż słaba degradacja barwników w słupie wody nie może być czynnikiem decydującym o ich niskiej zawartości.

Zachowywaniu barwników nie sprzyjają warunki panujące w osadach, przede wszystkim niska wartość pH. Podczas badań osadów dennych jezior prowadzonych na terenie Drawieńskiego Parku Narodowego stwierdzono, że w jeziorach, których zlewnię porastały lasy, a osady charakteryzował odczyn kwaśny, pomimo dużej zawartości materii organicznej stwierdzono w osadach małą zawartość barwników [Cieślewicz 2005]. Degradacji barwników w jeziorze Zielone może też sprzyjać dobre natlenienie wód oraz docierające do powierzchni osadów światło słoneczne. Zachodząca w warunkach tlenowych fotooksydacja może bowiem powodować bardzo szybką transformację barwników do związków bezbarwnych. Należy także mieć na uwadze, że głównym źródłem materii organicznej w tym jeziorze są makrofity, które charakteryzuje dużo mniejsze zróżnicowanie występujących barwników roślinnych w porównaniu z glonami, stanowiącymi podstawowy komponent osadowej materii organicznej w pozostałych jeziorach.

Dominującymi barwnikami występującymi u roślin wyższych są chlorofile *a* i *b* oraz  $\beta$ -karoten, u glonów natomiast oprócz barwników wymienionych wcześniej obecne są karoteny i przede wszystkim liczne ksantofile, które często są charakterystyczne dla poszcze-

gólnych gromad. Analizując proces degradacji barwników należy wziąć pod uwagę małą stabilność chlorofili, zwłaszcza w środowisku o niskim pH w porównaniu z karotenoidami [Leavitt i Hodgson 2001].

**Tabela 4.** Zawartość barwników w osadach dennych oraz wartość stosunku  $A_{4/4}$

**Table 4.** The content of pigments in bottom sediments and the value of the ratio  $A_{4/4}$

Jezioro	Wartości	SPDU · 1000		PKA		$A_{4/4}$
		[SPDU/g <sub>sm</sub> ]	[SPDU/g <sub>mo</sub> ]	[A/nm · g <sub>sm</sub> ]	[A/nm · g <sub>mo</sub> ]	
Jeziorak	zakres	15,0–148,6	39,0–334,8	48,5–108,4	124,4–251,6	0,78–0,92
	średnia	68,5	161,3	71,0	178,7	0,84
Stęgwica	zakres	3,0–5,4	7,0–11,2	4,1–5,9	8,8–12,1	0,73–0,83
	średnia	4,1	8,8	4,9	10,2	0,77
Zielone	zakres	1,0–8,8	1,3–11,4	7,0–12,1	9,5–15,6	0,71–0,81
	średnia	4,3	5,7	8,7	11,6	0,75
Silm	zakres	0,2–1,2	0,3–2,2	3,3–8,4	6,6–16,6	0,63–0,79
	średnia	0,8	1,4	6,7	12,8	0,73
Kolmowo	zakres	9,4–19,4	35,2–79,8	14,1–18,1	52,8–74,4	0,71–0,74
	średnia	14,3	55,8	16,1	63,1	0,72
<i>NUR (p&lt;0,05)</i>		<i>n.i.</i>	<i>n.i.</i>	39,59	80,22	<i>n.i.</i>

**Objaśnienie:**  $SPDU/g_{sm} = (A_{662} - A_{750}) \cdot 1/A$  – Sedimentary Degradation Pigment Unit w przeliczeniu na jeden gram suchej masy osadu;  $SPDU/g_{mo} = (A_{662} - A_{750}) \cdot 1/B$  – Sedimentary Degradation Pigment Unit w przeliczeniu na jeden gram materii organicznej osadu; PKA – powierzchnia pod krzywą absorpcji wyrażona w umownych jednostkach absorbancji w przeliczeniu na jeden gram suchej masy osadu ( $A/nm \cdot g_{sm}$ ) lub na jeden gram materii organicznej osadu ( $A/nm \cdot g_{mo}$ ).

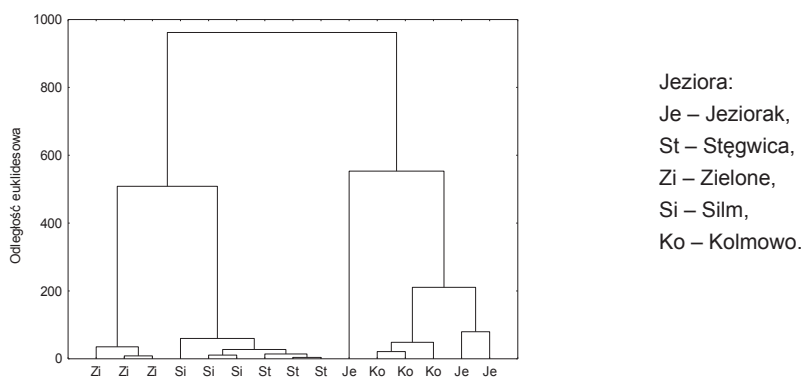
Przeliczając zawartość barwników na SPDU (Sedimentary Degradation Pigment Unit) otrzymano zależności podobne do omówionych wcześniej, jednak otrzymane różnice nie były statystycznie istotne. Przy tak zróżnicowanym materiale zastosowanie do obliczeń pól powierzchni pod krzywymi absorpcji wydaje się więc bardziej efektywne. We wszystkich analizowanych próbkach wartości stosunku  $A_{4/4}$  ( $A_{430}/A_{410}$ ) były mniejsze niż 1, co świadczy, że warunki do zachowywania barwników w badanych jeziorach nie były optymalne. Osady zawierały więc mieszaninę zdegradowanych już barwników.

Zawartość barwników w analizowanych osadach nie była istotnie skorelowana z zawartością całkowitego węgla organicznego a tym samym z zawartością materii organicznej. Była natomiast skorelowana dodatnio z zawartością węgla nieorganicznego w osadach i ich wartością pH (tab. 5).

**Tabela 5.** Wartości istotnych współczynników korelacji ( $p < 0,05$ ) dla analizowanych parametrów  
**Table 5.** Values of significant correlation coefficients ( $p < 0.05$ ) for the analysed parameters

Parametr	TOC									
IC	-0,80	IC								
TN	0,94	-0,66	TN							
TOC/TN	0,60	-0,76	-	TOC/TN						
pH	-0,68	0,93	-	-0,81	pH					
SPDU <sub>sm</sub>	-	-	-	-0,66	-	SPDU <sub>sm</sub>				
SPDU <sub>om</sub>	-	0,51	-	-0,71	-	0,99	SPDU <sub>om</sub>			
PKA <sub>sm</sub>	-	-	-	-0,77	0,53	0,94	0,93	PKA <sub>sm</sub>		
PKA <sub>mo</sub>	-	0,61	-	-0,85	0,66	0,90	0,91	0,98	PKA <sub>mo</sub>	
A <sub>4/4</sub>	-	-	-	-	-	0,66	0,62	0,67	0,60	

Na podstawienie analizowanych parametrów została przeprowadzona analiza skupień metodą Warda [Ward 1963]. W metodzie tej do oszacowania odległości pomiędzy grupami wykorzystuje się podejście analizy wariancji i zmierza do minimalizacji sumy kwadratów dwóch dowolnych skupień, które mogą zostać uformowane. Analiza ta umożliwia wyodrębnianie niewielkich homogenicznych grup. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki analizy skupień przeprowadzonej na podstawie wszystkich badanych parametrów osadów dennych. Na dendrogramie zostały wydzielone dwie główne grupy, z których pierwsza obejmuje próbki z jezior Zielone, Silm i Stęgwica, skupienie drugie natomiast obejmuje próbki z jezior Jeziorak i Kolmowo. Taki rozkład potwierdza, że osady badanych jezior charakteryzowały odmienne właściwości, zwłaszcza zawartość barwników i węglanów.



**Rys. 2.** Wyniki analizy skupień dla osadów dennych jezior na podstawie zawartości TOC, TN, IC, wartości pH, zawartości barwników i wartości stosunku (metoda Warda)

**Fig. 2.** Results of the cluster analysis for bottom sediments of the lakes based on the content of TOC, TN, IC, the values of pH, the content of pigments and the value of the ratio  $A_{4/4}$  (Ward's method)

#### 4. PODSUMOWANIE

Na zachowywanie barwników w osadach dennych wpływa bardzo wiele czynników, wśród których wymienić należy przede wszystkim rodzaj i podatność na degradację samych barwników, głębokość jeziora, natlenienie wód, ilość światła, obecność zoobentosu powodującego mieszanie osadów i ich resuspensję, intensywność wyjadania przez zooplankton oraz zakwaszenie wód jeziornych i osadów dennych. Interpretację działania poszczególnych czynników utrudnia to, że często działają one dwutorowo z jednej strony zwiększając tempo degradacji, z drugiej zaś strony powodując lepsze zachowywanie barwników. Do czynników tak działających zaliczyć można przede wszystkim głębokość jeziora i wyjadanie przez zooplankton. W jeziorach płytkich sedymentująca materia organiczna jest stosunkowo krótko wystawiona na utlenianie w słupie wody. Po depozycji na dnie podlega ona dalszym przemianom. Dzięki wysokiemu stężeniu tlenu i obecności światła słonecznego procesy degradacyjne zachodzą stosunkowo szybko. Degradację barwników przyspiesza również obecność licznych gatunków zoobentosu. W jeziorach głębszych rozkład materii organicznej zachodzi głównie w słupie wody, natomiast procesy zachodzące po depozycji detrytus na dnie mają już dużo mniejsze znaczenie. Także wyjadanie glonów przez zooplankton powoduje częściową degradację barwników podczas trawienia, jednak produkty degradacji barwników są wydalane i w ekskrementach szybko sedymentują, bez przechodzenia większych zmian.

W niniejszej publikacji rozpatrywano tylko jeden z aspektów złożonego procesu zachowywania barwników i podjęto próbę powiązania zawartości zachowywanych barwników z właściwościami osadów dennych.

Objęte badaniami jeziora istotnie różniły się właściwościami fizykochemicznymi osadów dennych, przede wszystkim zawartością całkowitego węgla organicznego (TOC) i nieorganicznego (IC) oraz wartością pH. Największą zawartość barwników zachowanych w osadach charakteryzowała fitoplanktonowe jezioro Jeziorak. Przeprowadzone analizy wykazały, że właściwości fizykochemiczne osadów dennych w sposób istotny wpływały na zawartość barwników roślinnych. Wysoka zawartość węglanów w osadach dennych i związane z tym ich wysokie pH spowodowało, że procesy degradacyjne barwników zachodziły znacznie wolniej, co sprzyjało ich zachowywaniu. Należy także podkreślić, że jezioro Jeziorak było wśród badanych jezior najgłębsze, toteż materia organiczna była najdłużej wystawiona na procesy degradacyjne zachodzące w słupie wody, jednak głębokość tego jeziora ograniczyła procesy fotooksydacyjne zdeponowanych już w osadach barwników. Stwierdzono, również że przy braku węglanów w osadach, pomimo wysokiej zawartości materii organicznej, stężenia barwników mogą być niskie (jezioro Zielone). Duża zawartość materii organicznej w osadach dennych, zwłaszcza w jeziorach śródlęśnych, może być czynnikiem przyspieszającym degradację barwników. Materia organiczna wnoszona ze zlewni, zwłaszcza z terenów porośniętych lasami iglastymi, ze względu na swój kwaśny charakter może obniżać pH osadów dennych.

## PIŚMIENNICTWO

- CARPENTER S.R., ELSER M.M., ELSER J.J. 1986. Chlorophyll production, degradation, and sedimentation: Implications for paleolimnology. *Limnology and Oceanography* 31(1): 112–124.
- CIESLEWICZ J. 2005. Comparison of chemical composition of sediments in lakes in catchments forested with beech and pine. *Latvijas Universitātes Raksti* 692: 7–18.
- DE SOUSA W.P., VEIGA DE CARVALHO C.E., VEIGA DE CARVALHO C.C., SUZUKI M.S. 2004. Mercury and organic carbon distribution in six lakes from the north of Rio de Janeiro State. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 47(1): 139–145.
- DOBIES A., PLANTER M. 1998. Stan czystości wybranych jezior Parku Krajobrazowego Pojezierza Iławskiego. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Olsztynie. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Olsztyn.
- DZIEDZIC J. 1979. Szata roślinna i kartografia. Sprawozdanie z prac wykonanych w 1979 roku w ramach projektu R-III-15. Zakład Taksonomii Roślin, UMK Toruń.
- GRUBA P., BŁOŃSKA E., SOCHA J. 2010. Metodyczne aspekty pomiaru i statystycznej analizy wartości pH gleb. *Roczniki Gleboznawcze* LXI(1): 29–37.
- GUILIZZONI P., LAMI A., MARCHETTO A. 1992. Plant pigment ratios from lake sediments as indicators of recent acidification in alpine lakes. *Limnology and Oceanography* 37(7): 1565–1569.
- JANCZAK J. (red.) 1997. Atlas jezior Polski. Bogucki Wydawnictwo. Naukowe, Poznań, tom II.
- JARMUŻ M. 1987. Hydrobiologiczna charakterystyka alloiotroficznego jeziora Stęgwica. Praca magisterska. Zakład Hydrobiologii, UMK, Toruń.
- KAUFMAN D.S., HU F.S., BRINER J.P., WERNER A., FINNEY B.P., GREGORY-EAVES I. 2003. A ~33,000 year record of environmental change from Arolik Lake, Ahklum Mountains, Alaska, USA. *Journal of Paleolimnology* 30: 343–362.
- LAMI A., GUILIZZONI P., MARCHETTO A. 2000. High resolution analysis of fossil pigments, carbon, nitrogen and sulphur in the sediment of eight European Alpine lakes: the MOLAR Project. W: LAMI, A., CAMERON N., KORHOLA A. (eds.) *Paleolimnology and ecosystem dynamics at remote European Alpine lakes*. *Journal of Limnology* 59 (Suppl. 1): 15–28.
- LEAVITT P.R., HODGSON D.A. 2001. Sedimentary pigments. W: SMOL J.P., BIRKS H.J.B., LAST W.M. (eds.). *Tracking environmental change using lake sediments*, vol. 3. Kluwer, Dordrecht.
- Manual of Lambda 20 – UV/VIS Spectrometer operation and parameter description.** 1996. Perkin-Elmer Corporation, USA.
- MARKOWSKI S. 1980. Struktura i właściwości podtorfowych osadów jeziornych rozprzeżonych na Pomorzu Zachodnim jako podstawa ich rozpoznania. W: *Kreda jezior-*

- na i gytia. Materiały konferencyjne Gorzów Wielkopolski, Zielona Góra.
- MEYERS P.A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34: 261–289.
- MEYERS P.A., ISHIWATARI R. 1993. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. W: Engel, M.H., Macko S.A. (eds.) *Organic geochemistry, Principles and applications*. Plenum Press, New York and London.
- MEYERS P.A., ISHIWATARI R. 1995. Organic matter accumulation records in lake sediments. W: LERMAN A., IMBODEN D.M., GAT J.R. (eds.) *Physics and chemistry of lakes*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- MEYERS P.A., LALLIER-VERGES E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21: 345–372.
- MUDROCH A., AZCUE J.M., MUDROCH P. (eds.) 1997. *Physico-chemical analysis of aquatic sediments*. Lewis Publishers Boca Raton, New York, London, Tokyo.
- NAKAI N., KOYAMA M. 1987. Reconstruction of paleoenvironment from the view-points of inorganic constituents, C/N ratio and carbon isotopic ratio in the 1400 m core taken from Lake Biwa. W: HORIE S. (ed.) *History of Lake Biwa*. Kyoto University Contribution 553.
- OVERMANN J., SANDMANN G., HALL K.J., NORTHCOTE T.G. 1993. Fossil carotenoids and paleolimnology of meromictic Mahoney Lake, British Columbia, Canada. *Aquatic Science* 55(1): 31–39.
- ROBBINS J.A., EDGINGTON D.N. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 39: 285–304.
- SCHEFFER M. 1990. Multiplicity of stable states in freshwater systems. *Hydrobiologia* 200/201: 475–486.
- SCHEFFER M. 1998. *Ecology of shallow lakes*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London.
- VALLENTYNE J.R. 1955. Sedimentary chlorophyll determination as a paleobotanical method. *Canadian Journal of Botany* 33: 304–313.
- WARD J.H. 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association* 58: 236–244.