

Anna Czaplicka-Kotas, Zbigniew Ślusarczyk, Justyna Zagajska, Anna Szostak

## Analiza zmian zawartości jonów wybranych metali ciężkich w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007

Jezioro Goczałkowickie jest zbiornikiem zaporowym na Wiśle, stanowiącym ważne źródło wody dla aglomeracji śląskiej. Prowadzona jest w nim także gospodarka rybacka, a ponadto jego okolice są ostoją wielu gatunków ptaków prawnie chronionych i z tego względu zarówno zbiornik, jak i jego okolice zostały zakwalifikowane do obszaru Natura 2000.

W niniejszej pracy przeanalizowano zmiany zawartości jonów manganu, żelaza, ołowiu, cynku i miedzi w wodzie Jeziora Goczałkowickiego. Wybór żelaza i manganu uzasadniają wyniki badań [1,2], wskazujące na duże wahania ilości tych metali w wodzie zbiornika w cyklu rocznym, natomiast wybór miedzi wynikał z faktu, że siarczan miedzi był używany do zwalczania zakwitów sinic (*Cyanobacterium*) w zbiorniku. Niepublikowane dane i wyniki badań Zakładu Biologii Wód PAN w Krakowie z lat 1987–1990 wskazują ponadto na występowanie podwyższonych ilości związków cynku i ołowiu w wodzie oraz tkankach ryb.

Celem pracy było porównanie wyników zawartości jonów wybranych metali w wodzie Jeziora Goczałkowickiego z tłem naturalnym, ocena zmian sezonowych ich ilości oraz analiza zmian średniej rocznej zawartości metali w wodzie w latach 1994–2007. Ponadto przeanalizowano wpływ pH i zawartości tlenu w wodzie na uwalnianie jonów wybranych metali z osadów do wody, natomiast w celu oceny potencjalnej biodostępności metali dla organizmów wodnych określono twardość węglanową wody.

### Materiały i metody

Próbki wody z Jeziora Goczałkowickiego zostały pobrane batometrem Patalasa w latach 1994–2007 (raz w miesiącu) w punkcie usytuowanym przy ujęciu wody na głębokości 6 m (rys. 1). Oznaczenia zawartości jonów metali w wodzie wykonano w Laboratorium Zakładu Uzdatniania Wody Górnośląskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów. Zawartość manganu oznaczono metodą formaldoksymową, zgodnie z normą PN-92/C-04590/03, natomiast żelaza ogólnego metodą z 1,10-fenantroliną, zgodnie z normą PN-73/C-04586/03. Błąd względny oznaczeń manganu i żelaza wynosił odpowiednio  $0,5 \pm 5\%$  i  $0,09 \pm 0,49\%$ .

Dr inż. A. Czaplicka-Kotas, dr Z. Ślusarczyk, mgr inż. J. Zagajska: Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Wodociągów, Kanalizacji i Monitoringu Środowiska, ul. Warszawska 24, 31–155 Kraków [aczapl@pk.edu.pl](mailto:aczapl@pk.edu.pl)

Mgr inż. A. Szostak: Górnośląskie Przedsiębiorstwo Wodociągów SA, Zakład Uzdatniania Wody Goczałkowice, ul. Jeziorna 5, 43–230 Goczałkowice-Zdrój



Rys. 1. Zarys Jeziora Goczałkowickiego wraz z punktem poboru próbek wody (1 – przepompownia Strumień, 2 – przepompownia Zabłocie, 3 – przepompownia Frelichów, 4 – przepompownia Zarzecze, 5 – przepompownia Podgrobel)

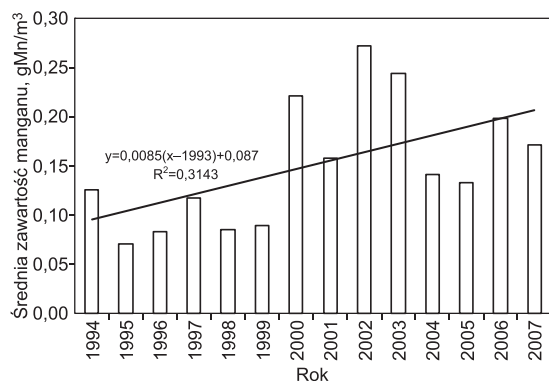
Fig. 1. Contour of Lake Goczałkowickie with water sampling site (1 – Strumien Pumping Station, 2 – Zabłocie Pumping Station, 3 – Frelichow Pumping Station, 4 – Zarzecze Pumping Station, 5 – Podgrobel Pumping Station)

Oznaczenia zawartości jonów ołowiu i miedzi w wodzie przeprowadzono według własnej procedury badawczej ASA ET (metoda spektrofotometrii absorpcji atomowej z atomizacją elektrotermiczną), przy czym błąd względny tych oznaczeń wynosił odpowiednio  $4,4\%$  i  $0,94\%$ . Analizę zawartości jonów cynku wykonano metodą ASA z błędem względnym wynoszącym  $8\%$ . Oznaczenie zawartości tlenu rozpuszczonego wykonano metodą jodometryczną, zgodnie z normą PN-EN 25813, natomiast pH określono metodą elektrometryczną zgodnie z normą PN-90/C-04540/01. Twardość węglanową wody oznaczono metodą miareczkowania kwasem solnym ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ), przy czym próbki wody do tego oznaczenia pobrano średnio 10–12-krotnie w ciągu roku.

### Wyniki badań

Hipotetyczne trendy zmian średniej rocznej zawartości jonów poszczególnych metali ciężkich w wodzie Jeziora Goczałkowickiego zobrazowano na rysunkach 2–6.

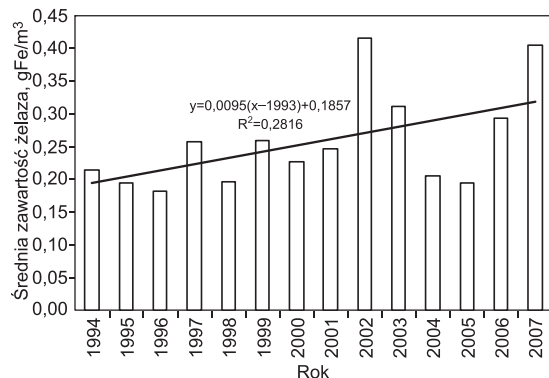
Średnia roczna zawartość jonów manganu w 1994 r. (pierwszy rok pomiarów) wynosiła  $0,13 \text{ gMn/m}^3$ , w latach 1995–1999 zmniejszyła się do  $0,07 \pm 0,12 \text{ gMn/m}^3$ , natomiast w ostatnich siedmiu latach pomiarów odnotowano dużą i bardzo dużą zawartość manganu. Maksymalną ilość manganu zmierzono w 2002 r. –  $0,27 \text{ gMn/m}^3$  (rys. 2). W badanym czasie trend rosnący manganu w wodzie okazał się istotny (hipotezę o współczynniku nachylenia prostej regresji równym zero odrzucono na poziomie istotności  $0,05$ ).



Rys. 2. Średnia roczna zawartość jonów manganu w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007

Fig. 2. Average annual manganese ion concentration in the water of Lake Goczałkowickie in the time span of 1994–2007

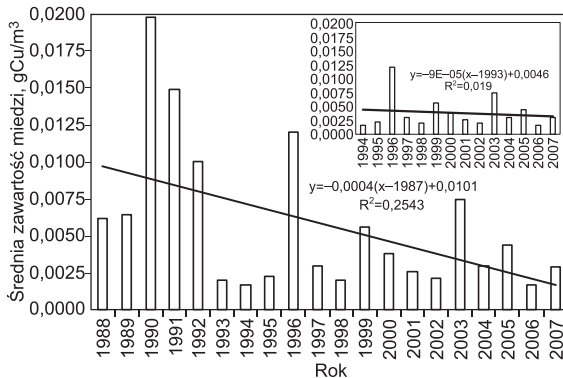
Zawartość związków żelaza w wodzie Jeziora Goczałkowickiego wynosiła od 0,18 gFe/m<sup>3</sup> w 1996 r. do 0,42 gFe/m<sup>3</sup> w 2002 r. Bardzo dużą zawartość żelaza zanotowano również w 2007 r. – 0,40 gFe/m<sup>3</sup>. Średnia roczna zawartość żelaza wykazuje niewielki wzrost w latach 1994–2007. Podobnie jak w przypadku manganu, rosnący trend zawartości żelaza w wodzie okazał się istotny (rys. 3).



Rys. 3. Średnia roczna zawartość jonów żelaza w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007

Fig. 3. Average annual iron ion concentration in the water of Lake Goczałkowickie in the time span of 1994–2007

Obserwując zmiany średniej rocznej zawartości jonów miedzi w wodzie (rys. 4) w latach 1988–2007 można wyróżnić trzy lata pomiarowe – 1990, 1991 i 1992, w których zanotowano odpowiednio następujące ilości: 0,02 gCu/m<sup>3</sup>, 0,015 gCu/m<sup>3</sup> i 0,01 gCu/m<sup>3</sup>. W pozostałych latach ilość miedzi w wodzie wynosiła poniżej 0,008 gCu/m<sup>3</sup>. W latach 1988–2007 prosta regresji średniej rocznej zawartości

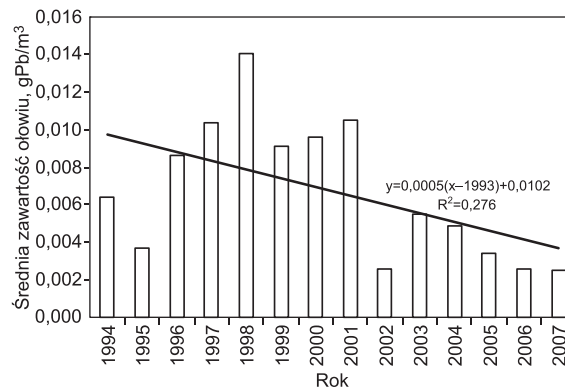


Rys. 4. Średnia roczna zawartość jonów miedzi w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007

Fig. 4. Average annual copper ion concentration in the water of Lake Goczałkowickie in the time span of 1994–2007

jonów miedzi wykazuje tendencję malejącą, przy czym jest ona statystycznie nieistotna. W latach 1994–2007 średnia roczna zawartość miedzi w wodzie Jeziora Goczałkowickiego była w przybliżeniu stała.

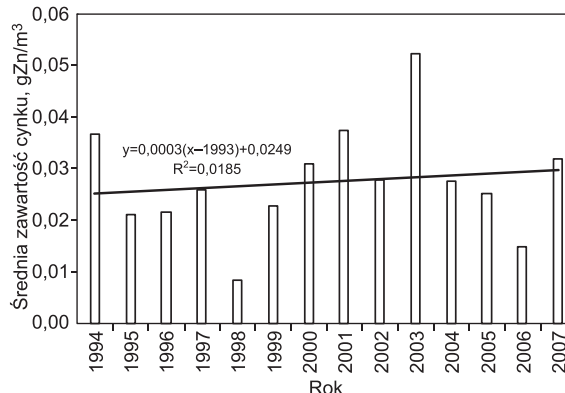
Zawartość jonów ołowiu w wodzie Jeziora Goczałkowickiego (rys. 5) w latach 1994–2007 była znaczna i osiągnęła maksimum w 1998 r. – 0,0141 gPb/m<sup>3</sup>. W latach 2002–2007 średnia roczna ilość ołowiu wynosiła poniżej 0,006 gPb/m<sup>3</sup>, przy czym najmniejszą wartość zanotowano w 2007 r. – 0,0023 gPb/m<sup>3</sup>.



Rys. 5. Średnia roczna zawartość jonów ołowiu w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007

Fig. 5. Average annual lead ion concentration in the water of Lake Goczałkowickie in the time span of 1994–2007

Średnia roczna zawartość jonów cynku w wodzie (rys. 6) rosła w latach 1994–2007, przy czym maksymalną wartość zanotowano w 2003 r. – 0,052 gZn/m<sup>3</sup>, zaś minimalną w 1998 r. – 0,008 gZn/m<sup>3</sup>.



Rys. 6. Średnia roczna zawartość jonów cynku w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007

Fig. 6. Average annual zinc ion concentration in the water of Lake Goczałkowickie in the time span of 1994–2007

Zaprezentowane na rysunkach 4–6 proste regresji, ilustrujące zmiany zawartości jonów badanych metali w wodzie Jeziora Goczałkowickiego, były statystycznie nieistotne, tzn. w rzeczywistości proces ten miał naturę inną niż liniową.

W celu sprawdzenia, czy zawartości metali, tlenu rozpuszczonego i pH wody w poszczególnych porach roku miały statystycznie istotne różnice, przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA, której wyniki zamieszczono w tabeli 1. Analiza danych wykazała, że w przypadku miedzi, ołowiu i cynku sezonowość nie występowała. W pozostałych przypadkach testu jednorodności wariancji (Levene'a) nie spełniały tylko dane dotyczące zawartości jonów manganu. W związku z tym, w przypadku manganu zastosowano dodatkowo test Kruskala-Wallisa,

Tabela 1. Średnie sezonowe wartości wskaźników jakości wody w Jeziorze Goczałkowickim w latach 1994–2007  
 Table 1. Average seasonal values of water quality parameters for Lake Goczałkowickie observed in the time span of 1994–2007

Pora roku	Miesiąc	Średnia	Odchylenie standardowe	ANOVA p	Test T Tukey'a	
					podział 1	podział 2
<b>Mangan</b>						
Wiosna	IV–VI	0,169	0,119	0,0000	1	
Lato	VII–IX	0,229	0,117		2	
Jesień	X–XII	0,114	0,073		3	
Zima	I–III	0,096	0,058			
<b>Żelazo</b>						
Wiosna	IV–VI	0,238	0,124	0,0039	1	2
Lato	VII–IX	0,293	0,119		2	
Jesień	X–XII	0,287	0,137		1	1
Zima	I–III	0,210	0,076			
<b>Tlen rozpuszczony</b>						
Wiosna	IV–VI	9,106	2,160	0,000	3	
Lato	VII–IX	6,041	1,580		2	
Jesień	X–XII	9,960	2,147		3	
Zima	I–III	11,046	1,891		1	
<b>pH</b>						
Wiosna	IV–VI	7,419	0,202	0,010	2	
Lato	VII–IX	7,422	0,156			
Jesień	X–XII	7,412	0,125			
Zima	I–III	7,314	0,150		1	

p>0,05 – brak statystycznie istotnych różnic

który potwierdził wynik nieformalnie w tym przypadku zastosowanego testu ANOVA. Następnie przeprowadzono grupowanie wskaźników zanieczyszczeń (najczęściej stosowanym w badaniu środowiska wodnego) testem T Tukey'a RIR, jakkolwiek sprawdzając przeliczono równolegle kilka testów *post hoc*, w tym najbardziej restrykcyjny test Scheffe. Wyniki testu ANOVA pokazały, że hipoteza zerowa dotycząca równości średnich zawartości jonów manganu i żelaza w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w różnych porach roku w latach 1994–2007 została odrzucona na rzecz hipotezy alternatywnej, dotyczącej istotnych, sezonowych, zmian ilości manganu i żelaza w poszczególnych porach roku. Wyniki testu Tukey'a pozwoliły na wyodrębnienie w przypadku manganu pomiarów wiosennych, letnich oraz jesiennych wraz z zimowymi, natomiast test Scheffe pozwolił wyodrębnić osobno tylko pomiary letnie. W przypadku żelaza możliwe były do zinterpretowania dwa podziały ze względu na porę roku z dwiema grupami pomiarów w każdym – zimowe i pozostałe pory roku lub zimowe wraz z wiosennymi i pozostałe. Wyniki testu ANOVA pokazują, że zarówno w przypadku tlenu rozpuszczonego jak i pH hipotezę zerową dotyczącą równości średnich wartości tych wskaźników w różnych porach roku w latach 1994–2007 należy odrzucić na rzecz hipotezy alternatywnej dotyczącej istotnych – sezonowych – zmian zawartości tlenu rozpuszczonego i pH w poszczególnych porach roku. Wyniki testu Tukey'a pozwoliły w przypadku tlenu rozpuszczonego na wyodrębnienie trzech grup pomiarów, takich jak letnie, wiosenne wraz z jesiennymi oraz zimowe. W przypadku pH test pozwolił na wykazanie dwóch grup pomiarów, a mianowicie zimowe oraz wiosenne wraz z letnimi i jesiennymi.

Zebrane dane posłużyły do sprawdzenia, które z badanych metali rozszerzone o wskaźnik pH i tlen rozpuszczony

korelują ze sobą w całym badanym czasie oraz w zawężeniu do pór roku. W większości przypadków współczynniki korelacji okazały się nieistotnie różne od zera. Nieliczne przypadki, kiedy korelacje okazały się istotne statystycznie, zebrano w tabeli 2.

Poza wiosną, można zauważyć przeciętny poziom współzależności pomiędzy manganem a tlenem rozpuszczonym, natomiast w latach 1994–2007 korelacja osiągnęła wysoką wartość na granicy przeciętnej. W przypadku manganu i pH przeciętna korelacja ujawniła się tylko jesienią. Ujemne, statystycznie istotne, ale słabe korelacje między żelazem a tlenem rozpuszczonym można zauważyć w ciągu całego badanego okresu. Ujawniły się one także latem na przeciętnym poziomie. Korelacje pomiędzy żelazem a pH nie wystąpiły poza zimą, kiedy przyjmowały przeciętną wartość. Najbardziej powiązane ze sobą były dane dotyczące zawartości jonów manganu i żelaza. W całym badawczym okresie wielkości te były skorelowane na przeciętnym poziomie. Wiosną poziom ten był bardzo wysoki, jedynie jesienią związek korelacyjny został zaburzony.

Analiza twardości węglanowej wody w Jeziorze Goczałkowickim w latach 1995–2007 pozwoliła na jej sklasyfikowanie jako bardzo miękkiej (<75 gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) lub średnio miękkiej (75÷150 gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>).

## Dyskusja wyników

Jezioro Goczałkowickie jest płytkie (przeciętna głębokość zbiornika wynosi 5,3 m, przy czym na przeważającej powierzchni nie przekracza 2 m) i podatne na falowanie na skutek działania wiatru, w konsekwencji czego woda w nim jest dobrze wymieszana. Ponadto wykazano, że stratyfikacja termiczna wody występuje jedynie zimą, gdy zbiornik jest zamrożony [3]. W latach 1989–2000

Tabela 2. Korelacje pomiędzy wskaźnikami jakości wody w Jeziorze Goczałkowickim w poszczególnych porach roku  
Table 2. Correlations between water quality parameters for Lake Goczałkowickie observed in particular seasons

Pora roku	Miesiąc	Liczba par	Współczynnik korelacji Pearsona	Poziom istotności
Mangan–tlen rozpuszczony				
Wiosna	IV–VI	35	–0,2087	0,229
Lato	VII–IX	36	–0,3959	0,017
Jesień	X–XII	35	–0,4069	0,015
Zima	I–III	35	–0,3472	0,041
Ogółem		141	–0,5235	0,000
Mangan–pH				
Wiosna	IV–VI	37	0,0360	0,832
Lato	VII–IX	37	0,1206	0,477
Jesień	X–XII	39	0,3567	0,026
Zima	I–III	36	–0,2827	0,095
Ogółem		149	0,1397	0,089
Żelazo–tlen rozpuszczony				
Wiosna	IV–VI	35	–0,2146	0,216
Lato	VII–IX	37	–0,03247	0,050
Jesień	X–XII	35	0,1756	0,313
Zima	I–III	35	0,1252	0,474
Ogółem		142	–0,1903	0,023
Żelazo–pH				
Wiosna	IV–VI	37	0,1094	0,519
Lato	VII–IX	37	0,2049	0,224
Jesień	X–XII	39	–0,1991	0,224
Zima	I–III	36	0,3757	0,024
Ogółem		149	0,1466	0,074
Mangan–żelazo				
Wiosna	IV–VI	40	0,7398	0,000
Lato	VII–IX	39	0,4525	0,004
Jesień	X–XII	42	0,1985	0,207
Zima	I–III	39	0,3370	0,036
Ogółem		160	0,4621	0,000

przeanalizowano przestrzenne zmiany zawartości jonów żelaza, manganu, cynku, ołowiu i miedzi w wodzie w pięciu punktach pomiarowych, wykazując brak statystycznie istotnych różnic w rozmieszczeniu przestrzennym manganu, cynku, ołowiu i miedzi w wodzie zbiornika [4]. Jedyne zawartość związków żelaza w wodzie wykazywała zmienność ze względu na usytuowanie punktów pomiarowych. Największa ilość związków żelaza w wodach zbiornika notowana była w cofce Wisły oraz nieopodal ujścia rzeki Bajerki, a najmniejsze w punkcie usytuowanym najbliższej zapory. W punktach poboru usytuowanych przy ujściu wody i na środku zbiornika zawartość jonów żelaza wykazywała wartości pośrednie i jego ilości w tych punktach mogą być traktowane jako średnie dla całego zbiornika [4]. Z powyższych względów w niniejszej pracy przeanalizowano próbki wody pobrane w punkcie pomiarowym położonym nieopodal ujścia wody jako próbki reprezentatywne dla całego zbiornika.

Porównując zawartość jonów metali w wodzie Jeziora Goczałkowickiego z tłem geochemicznym [5] stwierdzono, że ich ilość przekracza poziom tła geochemicznego, przy czym przekroczenia te mają przede wszystkim charakter antropogeniczny. W przypadku ołowiu i cynku większość pomiarów wykazała wielokrotne przekroczenie wartości tła naturalnego, natomiast w przypadku miedzi zmierzone ilości przekraczały go tylko okresowo. Tło naturalne w przypadku żelaza i manganu w rejonie Jeziora Goczałkowickiego jest trudne do określenia. Wody powierzchniowe zasilane wodami podziemnymi ze studni artezyjskich oraz wody powierzchniowe spływające z torfowisk i przepływające przez tereny podmokłe zawierają podwyższone ilości związków manganu i żelaza pochodzenia naturalnego [6]. Związki żelaza i mangan w wodach zbiornika są pochodzenia zarówno antropogenicznego (zanieczyszczenia dopływające Wisłą, która wnosi 82% wody do zbiornika), jak również częściowo naturalnego (odwodnienie terenu położonego w depresji, wody artezyjskie i wody spływające z rezerwatu torfowiskowego oraz wody rzeki Bajerki przepływającej przez tereny podmokłe – w sumie ok. 12% dopływu) [1, 7]. Podwyższona ilość tych metali została także odnotowana w wodach i osadach z przepompowni zasilających zbiornik od strony południowo-zachodniej [8, 9].

Analizując zmiany średniej zawartości jonów metali w wodzie w czasie badań można zauważyć, że w przypadku żelaza i manganu zaznaczyła się tendencja rosnąca w latach 1994–2007 (rys. 2 i 3). Przypuszczalnie obecność manganu i cynku w wodzie zbiornika spowodowana była tendencją do zwiększania ilości nawozów i środków ochrony roślin używanych w jego zlewni. Ponadto żelazo, mangan i cynk mogą być związane z zakładami przemysłowymi zlokalizowanymi na tym terenie oraz corocznym spuszczeniem jesienią wód z hodowlanych stawów rybnych.

Średnia roczna zawartość ołowiu zanotowana w latach 1994–2007 ( $0,0067 \text{ gPb/m}^3 \pm 0,0071 \text{ gPb/m}^3$ ) pokazała, że największe jego ilości wystąpiły w latach 1996–1998 (rys. 5). Wydaje się, że dużym źródłem ołowiu jest przemysł zlokalizowany w zlewni Wisły i transport samochodowy. Związki ołowiu przenoszone są również przez wiatr z Górnego Śląska i Zagłębia Ostrawsko-Karwińskiego wraz z suchym i mokrym opadem.

Na rysunku 4 widać wyraźnie, że najwyższa średnia roczna zawartość miedzi wystąpiła w latach 1988–1992, co było związane ze stosowaniem siarczanu miedzi do zwalczania zakwitów sinic (*Cyanobacterium*) w latach 1988, 1990 i 1991. Według danych archiwalnych Górnos Śląskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów, w 1988 r. przeprowadzono proces miedziowania całej toni wodnej dawką  $0,1 \text{ gCu/m}^3$  i zużyto około 10t siarczanu miedzi, co spowodowało zwiększenie zawartości miedzi w wodzie zbiornika w sierpniu i wrześniu odpowiednio do  $0,02 \text{ gCu/m}^3$  i  $0,01 \text{ gCu/m}^3$ . W lipcu 1990 r. przeprowadzony został ponownie proces miedziowania i można było zaobserwować wzrost zawartości miedzi w wodzie w sierpniu i wrześniu ( $0,015 \text{ gCu/m}^3$  i  $0,021 \text{ gCu/m}^3$ ). W październiku 1991 r. wodę w zbiorniku miedziowano dawką  $0,15 \text{ gCu/m}^3$ , co spowodowało zwiększenie zawartości miedzi w wodzie zbiornika do  $0,018 \text{ gCu/m}^3$  w listopadzie i do  $0,016 \text{ gCu/m}^3$  w grudniu. Wydaje się, że podstawowym źródłem zanieczyszczenia wody miedzią było miedziowanie toni wodnej, bowiem w dopływach zbiornika stwierdzono zawartość miedzi na poziomie tła geochemicznego [8].

Zawartość jonów metali ciężkich w wodzie Jeziora Goczałkowickiego była mniejsza niż w wodzie zbiorników

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w wodach zbiorników zaporowych  
Table 3. Heavy metal concentrations in the water of impounding reservoirs

Miejscowość	Metal, g/m <sup>3</sup>				
	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
Goczałkowice	0,0005±0,0448	0,0004±0,037	0,0010±0,4512	0,02±0,57	0,1±0,9
Kozłowa Góra [10, 11]	0,002±0,074	0,0017±0,0167	0,0078±0,4365	0,0199±0,5936	–
Rybnik [12]	0,0052±0,8963	0,0077±0,0997	0,0491±0,1853	0,0022±1,3095	0,027±2,226
Dobczyce [13]	0,00003±0,0023	0,001±0,0059	0,0156±0,0706	0,004±0,0708	0,0445±0,787
Solina [14]	–	0,0057	0,023	0,044	0,03
Myczkowce [14]	–	0,0068	0,027	0,039	0,04

w Kozłowej Górze i Rybniku, ale zdecydowanie większa niż w wodzie pozostałych zbiorników (tab. 3) [10–14]. Najbardziej podobnym zbiornikiem do Jeziora Goczałkowickiego – ze względu na zawartość metali ciężkich – wydaje się być zbiornik zaporowy w Kozłowej Górze [10, 15], będący również pod wpływem emisji przemysłowych z Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego oraz dużej gęstości zaludnienia, zwłaszcza w sezonie wakacyjnym.

W pracy sprawdzono, czy występują sezonowe zmiany ilości metali w wodzie Jeziora Goczałkowickiego. W przypadku ołowiu, cynku i miedzi nie stwierdzono w czasie badań sezonowych zmian ich zawartości, natomiast w przypadku żelaza i manganu wykazano statystycznie istotne sezonowe zmiany ich ilości w latach 1994–2007 (tab. 1). W pracy [16] podano, że obieg manganu i żelaza między osadami dennymi i wodą zależy od pH i stopnia natlenienia wody. Migracja jonów metali z osadów do wody może mieć miejsce przy spadku zawartości tlenu rozpuszczonego, przy czym mangan jest pierwiastkiem bardziej wrażliwym na zmiany natlenienia wody i pH niż żelazo [17, 18]. W wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007 wykazano silną lub przeciętną ujemną korelację między ilością manganu i tlenu rozpuszczonego we wszystkich porach roku z wyjątkiem wiosny. Zimą i późną jesienią, gdy zbiornik często jest zamrznięty, ma miejsce stratyfikacja pionowa wody. Zimą notuje się największe natlenienie wody, najniższą zawartość manganu oraz ujemną korelację między tlenem rozpuszczonym a manganem. Wydaje się, że mangan zimą może być wytrącany z wody i trafiać do osadów, natomiast letnie niedobory tlenu spowodowane zakwitami w konsekwencji doprowadzają do uwalniania manganu z osadów do wody. Aby zminimalizować proces wtórnego zanieczyszczenia wody należy wyeliminować zrzut do zbiornika wód zasobnych w fosforany i azotany, czyli zmodernizować oczyszczalnię ścieków, zbudować oczyszczalnię ścieków po południowo-zachodniej stronie zbiornika, oczyszczać wody spuszczone jesienią ze stawów rybnych, a także zasadzić wokół zbiornika i wzdłuż Wisły zwarty pas zieleni (przede wszystkim z roślinności liściastej), który zmniejszyłby ładunek nawozów przedostających się z pól uprawnych do wód wraz ze spływami powierzchniowymi.

W wodzie Jeziora Goczałkowickiego wykazano przeciętną korelację zawartości związków żelaza i manganu w całym okresie badawczym (tab. 2). Analizując tę korelację w różnych porach roku stwierdzono, że jedynie jesienią korelacja ta była słaba, co spowodowane było najprawdopodobniej spuszczeniem wód ze stawów rybnych zasobnych w związki biogenne oraz związki manganu i żelaza zaburzające dotychczasowe współzależności między tymi metalami [1]. Zimą i latem korelacja ta była słabsza niż

wiosną, co można wiązać z większą migracją manganu bardziej wrażliwego na natlenienie wody niż żelazo [17]. Również w badaniach nad eutrofizacją zbiornika dobzyckiego wykazano, że latem występowały w wodzie większe ilości manganu niż żelaza, co wiązało się z uwalnianiem manganu z osadów do wody podczas letniej stagnacji [18].

Na nadmierne ilości jonów metali w wodach narażona jest flora i fauna Jeziora Goczałkowickiego, przy czym toksyczność związków miedzi dla ryb zależy w dużym stopniu od twardości wody [19]. Roztwory soli miedzi w wodach miękkich są najbardziej toksyczne, a dodatkowo toksyczność związków miedzi wzrasta w obecności cynku, co ma miejsce w Jeziorze Goczałkowickim. Ryby, a zwłaszcza narybek, są bardzo wrażliwe na sole cynku. Średnia zawartość cynku w wodzie Jeziora Goczałkowickiego mieściła się między wartością tła naturalnego (0,01±0,02 gZn/m<sup>3</sup> [5]) a dopuszczalną zawartością cynku w wodach będących środowiskiem bytowania ryb, która wynosi 1 gZn/m<sup>3</sup>. W badaniach środowiska wodnego Jeziora Goczałkowickiego stwierdzono, że w zbiorniku tym ołów migruje w najbardziej szkodliwej dla środowiska formie jako jon dwuwartościowy Pb<sup>2+</sup> oraz Pb(OH)<sup>+</sup> [20]. Podczas prowadzonych badań pH wody wynosiło 7,5, co przemawia za tym, że ołów nie był w całości zaadsorbowany na osadach i występował również w wodzie. W Jeziorze Goczałkowickim dominują ryby, które pobierają pokarm w postaci niewielkich organizmów zooplanktonowych żyjących w osadach dennych [21]. W związku z tym wydaje się, że ryby żerujące w zbiorniku narażone są nie tylko na metale występujące w wodzie, ale również w osadach dennych. Zatem podwyższona zawartość metali w rybach odławianych ze zbiornika do celów konsumpcyjnych może być potencjalnym zagrożeniem dla człowieka.

## Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wody Jeziora Goczałkowickiego są zanieczyszczone metalami ciężkimi przekraczającymi wielokrotnie tło geochemiczne w przypadku ołowiu i cynku, a okresowo w przypadku miedzi. Podwyższona ilość poszczególnych metali w wodzie związana jest głównie ze źródłami antropogenicznymi zlokalizowanymi w zlewni, takimi jak zakłady przemysłowe, stawy rybne hodowlane, czy też spływ z terenów użytkowanych rolniczo. Wyjątek stanowią żelazo i mangan, których obecność jest wynikiem zarówno zanieczyszczeń przemysłowych, jak i wzbogacenia wód powierzchniowych na skutek ich wymywania z torfowisk i kontaktu wód powierzchniowych z zasilającymi zbiornikami wodami artezjskimi.

Analizując zmiany średniej rocznej zawartości jonów metali w wodzie zbiornika w okresie badawczym można zauważyć, że w przypadku średniej zawartości żelaza i manganu zaznaczyła się tendencja rosnąca w latach 1994–2007. Ponadto w okresie tym stwierdzono sezonowe zmiany zawartości jonów manganu w wodzie – najmniejsze zimą, a najwyższe latem. Zmiany ilości związków manganu w wodzie zbiornika można powiązać ze zmianami natlenienia wody (korelacja ujemna). Wykazano również przeciętną korelację zawartości jonów żelaza i manganu w wodzie. Obliczenia wskazują również, że w latach 1994–2007 średniej rocznej zawartości miedzi, ołowiu i cynku nie można było przypisać statystycznie istotnych trendów. W przypadku miedzi zauważono okresowy wzrost ilości tego metalu na początku lat 90. po miedziowaniu wody w zbiorniku.

W przyszłych badaniach warto byłoby potwierdzić biodostępność miedzi dla ryb bytujących w Jeziorze Goczałkowickim, ponieważ woda w zbiorniku jest miękka, a roztwory soli miedzi w takich wodach są najbardziej toksyczne. Dodatkowo toksyczność związków miedzi wzrasta w obecności cynku, co ma miejsce w Jeziorze Goczałkowickim.

## LITERATURA

1. A. CZAPLICKA-KOTAS, A. SZOSTAK: Mangan i żelazo w wodach zbiornika Goczałkowice i jego dopływach. *Gospodarka Wodna* 2006, nr 12, ss. 466–469.
2. A. CZAPLICKA-KOTAS, E. SZALIŃSKA, A. SZOSTAK, Z. ŚLUSARCZYK: Mangan w wodach zbiornika Goczałkowice i jego dopływach. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2007, nr 1, ss. 14–17.
3. H. KASZA, J.B. PARUSEL, J. BETLEJA, K. HENEL: Chronimy Zbiornik Goczałkowicki. Przyroda Górnego Śląska 1999, nr 15.
4. A. CZAPLICKA-KOTAS, A. SZOSTAK, Z. ŚLUSARCZYK, E. SZALIŃSKA: Przestrzenne i czasowe zmiany stężeń żelaza w Goczałkowickim Zbiorniku Wodnym. *Czasopismo Techniczne* 2005, Wyd. PK, z. 16-Ś3, ss. 63–73.
5. A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: Biochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa 1993.
6. Z. PAZDRO: Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1983.
7. O. KOSAREWICZ, E. WYSOKLIŃSKA, I. FIRLUS, G. UNIEJEWSKA: Źródła zanieczyszczenia wód Zbiornika Goczałkowice. Mat. symp. „Projekt Mała Wisła”, Bielsko-Biała 1993, ss. 8–13.
8. A. CZAPLICKA-KOTAS, J. ZAGAJSKA, Z. ŚLUSARCZYK, A. SZOSTAK: Metale ciężkie w wodach dopływających do Zbiornika Goczałkowice w latach 2000–2007. *Gospodarka wodna* 2010, nr 12, ss. 499–502.
9. E. SZALIŃSKA, A. KOPERCZAK, A. CZAPLICKA-KOTAS: Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych dopływów Jeziora Goczałkowickiego. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 21–25.
10. M. RECZYŃSKA-DUTKA: Ecology of some waters in the forest-agricultural basin of River Brynica near the Upper Silesian Industrial Region. 3. Chemical composition of the water. Heavy metals. *Acta Hydrobiologica* 1985, Vol. 27, pp. 451–464.
11. K. RYBORZ-MASŁOWSKA, K. MORACZEWSKA-MAJKUT, J. KRAJEWSKA: Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych zbiornika w Kozłowej Górze na Górnym Śląsku. *Archives of Environmental Protection* 2000, Vol. 26, No. 4, pp. 127–140.
12. K. LOSKA, D. WIECHUŁA, J. PALCZAR, J. KWAPULIŃSKI: Occurrence of heavy metals in bottom sediments of a heated reservoir (the Rybnik Reservoir, southern Poland). *Acta Hydrobiologica* 1994, Vol. 36, pp. 281–295.
13. E. SZAREK-GWIAZDA: Metale ciężkie w wodzie i osadzie dennym. W: Zbiornik Dobczycki. Ekologia – eutrofizacja – ochrona [red. J. STARMACH I G. MAZURKIEWICZ-BORON]. Zakład Biologii Wód PAN, Kraków 2000.
14. K. PASTERNAK: The content of copper, zinc and manganese in the water of the dam reservoir at Goczałkowice and other reservoirs. *Acta Hydrobiologica* 1971, Vol. 13, pp. 159–177.
15. M. RECZYŃSKA-DUTKA: Ecology of some waters in the forest-agricultural basin of River Brynica near the Upper Silesian Industrial Region 4. Atmospheric heavy metal pollution of the bottom sediments of the reservoir at Kozłowa Góra. *Acta Hydrobiologica* 1985, Vol. 27, pp. 465–476.
16. R.G. WETZEL: Limnology, Lake and River Ecosystems. Academic Press, 2002.
17. D. CHAPMAN [Ed.]: Water Quality Assessments. E & FN Spon, London 1998.
18. E. SZAREK-GWIAZDA: Manganese and iron accumulation in a eutrophic, submontane dam reservoir – the role of speciation. *Oceanological and Hydrobiological Studies* 2005, Vol. 34, No. 3, pp. 125–139.
19. M. PROSZ: Choroby ryb. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1980.
20. J. KWAPULIŃSKI, D. WIECUŁA: Migration of lead and cadmium in Goczałkowice dam reservoir (southern Poland). *Acta Hydrobiologica* 1992, Vol. 34, pp. 43–53.
21. K. OPUSZYŃSKI: Wpływ gospodarki rybackiej, szczególnie ryb roślinożernych, na jakość wody w jeziorach. Biblioteka Monitoringu Środowiska, WIOŚ, Zielona Góra 1997.

**Czaplicka-Kotas, A., Ślusarczyk, Z., Zagajska, J., Szostak, A. Variations in the Content of Some Heavy Metals Observed in Lake Goczałkowickie in the Time Span of 1994–2007. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 4, pp. 51–56.**

**Abstract:** The results of analyses show that Lake Goczałkowickie (impounding reservoir) has been contaminated with heavy metal ions. In the case of lead and zinc, and temporarily also in the case of copper, their concentrations are many times as high as the relevant geochemical background values. The occurrence of elevated metal concentrations in the water is attributable primarily to the anthropogenic sources located in the drainage area of the lake, such as industrial effluents, agricultural runoffs or fish farming. Exceptions are the concentrations of iron and manganese; their presence in the lake water is due not only to industrial pollution, but also the enrichment of surface waters by pit elution and contact with the artesian water that feeds the

impounding reservoir. Analysis of the variations in the average annual metal ion content in Lake Goczałkowickie over the period of 1994–2007 has revealed an upward trend for iron and manganese, and seasonal variations in manganese ion content, which were the smallest in winter and the greatest in summer. The changes in the quantity of manganese ions can be linked with the changes in the oxygenation of the lake water (negative correlation). An average correlation was established between iron ions and manganese ions in the water. The results of calculations have made it clear that no statistically significant trends can be assigned to the average annual concentrations of copper, lead or zinc. As for the copper content, a temporary rise was observed in the early 1990s, after the reservoir had been treated with copper sulfate for algal control.

**Keywords:** Lake Goczałkowickie, manganese, iron, copper, zinc, lead, dissolved oxygen, carbonate hardness, seasonal variations.