

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/336724374>

CHEMICZNA INAKTYWACJA FOSFORU: OD TEORII DO PRAKTYKI EKOLOGICZNIE BEZPIECZNEJ REKULTYWACJI JEZIOR [CHEMICAL INACTIVATION OF PHOSPHORUS: FROM THEORY TO PRACTICE OF ECO-SAFE

• • • •

Chapter · October 2019

CITATIONS

0

READS

32

3 authors:



Tomasz Joniak

Adam Mickiewicz University

227 PUBLICATIONS 449 CITATIONS

SEE PROFILE



Michał Rybak

Adam Mickiewicz University

35 PUBLICATIONS 42 CITATIONS

SEE PROFILE



Tadeusz Sobczyński

Adam Mickiewicz University

79 PUBLICATIONS 657 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Morphological adaptation of charophyta and aquatic plants to variable light conditions and acidification of water: The lake mesocosms experiment [View project](#)



Transformation of natural landscape characteristics versus habitat features and the hydrobiota structure of small water bodies [View project](#)

Tomasz Joniak¹, Michał Rybak¹, Tadeusz Sobczyński²

CHEMICZNA INAKTYWACJA FOSFORU: OD TEORII DO PRAKTYKI EKOLOGICZNIE BEZPIECZNEJ REKULTYWACJI JEZIOR

CHEMICAL INACTIVATION OF PHOSPHORUS: FROM THEORY
TO PRACTICE OF ECO-SAFE RESTORATION OF LAKES

¹Zakład Ochrony Wód, Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 6, 61-614 Poznań

²Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

SUMMARY

Despite remedial actions, pollution of waters with biogenic compounds remains a major threat to the ecological integrity and biodiversity of many regions in Europe. In the case of lakes, the most negative effects are water blooming (including toxic cyanobacteria), a switch to a turbid phytoplankton-dominated state as well as loss of biodiversity, particularly elimination of underwater macrophyte communities. Various methods of water restoration have been used to fight the negative effects of eutrophication with the aim of stimulating processes facilitating natural diversity of the environment. Among the restoration methods, chemical inactivation of phosphates is one of the most commonly and widely used. Phosphate coagulants are typically acidic solutions of inorganic salts of iron or aluminium in their oxidized forms. Ions of these metals create sparing salts with phosphates, undergoing precipitation and sedimentation. At the same time, aluminium and iron salts hydrolyse rapidly and in an uncontrolled manner, to form a range of metal hydrolysis

species. A positive effect of the coagulation is emergence of aggregate-flocks with a large absorption area that foster elimination of the suspension, especially phytoplankton. To date, limnological studies have shown that phosphate coagulants may effectively reduce the concentration of biologically available phosphates although in limited time and space. Nonetheless, the biological impact is not always predictable due to the diversity of particular water environments. Besides, the scale of unfavourable effects remains largely unknown. In the chapter, theoretical assumptions were presented in the context of restoration practice, especially in the light of threats to the hydromacrophyte bioceonosis.

ZAŁOŻENIA TEORETYCZNE A PRAKTYKA REKULTYWACJI WÓD

Intensyfikacja presji człowieka na środowisko w XX stuleciu, bez równoczesnego wzrostu świadomości ekologicznej społeczeństwa, doprowadziła do degradacji jakościowej i ilościowej wielu naturalnych dotąd ekosystemów wodnych, a zwłaszcza jezior. Następujący systematycznie, w sposób naturalny, proces eutrofizacji wód uległ gwałtownemu przyspieszeniu, powodując pogorszenie jakości wód, a w efekcie ograniczenie pełnionych dotąd funkcji gospodarczych i przyrodniczych (Feuchtmayr i in. 2009). W niedługim czasie degradacja wód stała się na tyle uciążliwa, że podjęto działania stymulujące naturalną regenerację ekosystemów, a tam, gdzie było to możliwe, rekultywację. Wśród działań ochronnych na pierwszym planie znalazła się eliminacja źródeł zanieczyszczeń. Stosunkowo szybko lokalizowano i likwidowano źródła punktowe, natomiast obszarowe i rozproszone wymagały i wymagają nadal znacznie większych nakładów finansowych oraz działań prospołecznych ukierunkowanych na podnoszenie świadomości i poszerzanie wiedzy o wpływie zanieczyszczeń na środowisko. O ile racjonalne gospodarowanie ziemią w rolnictwie doprowadza do ograniczenia zasilania wód w biogeny (Izydorczyk i in. 2010), to efekt odwrotny powstaje w następstwie uruchamiania przez gminy nowych terenów pod zabudowę mieszkalną i rekreacyjną, pozbawionych infrastruktury kanalizacyjnej (Joniak i in. 2010).

Jakość wód jezior nawiązuje do wielkości zasilania i czystości wód dopływających ze zlewni. W przypadku jezior narażonych na eutrofizację lub degradację wód działania ochronne wykonywane w zlewniach rzadko doprowadzają do istotnej i trwałej poprawy stanu ekologicznego (Kozak i in. 2013). Czynnikiem hamującym, a wręcz niweczącym pozytywne transformacje jakościowe i efekt samooczyszczania wód są osady dennie, tworzone przez materię organiczną i substancje biogeniczne, które generują istotne wtórne zanieczyszczanie (Joniak, Sobczyński 2011; Joniak i in. 2014). W takiej sytuacji skutecznym sposobem na uzyskanie efektu poprawy stanu jakościowego wody jest rekultywacja jeziora. Zawsze jednak warunkiem koniecznym, którego spełnienie jest niezbędne do rozpoczęcia prac rekultywacyjnych, jest wdrożenie działań ochronnych maksymalnie ograniczających zasilanie w biogeny z zewnątrz (Lossow 1998).

Aby przeciwdziałać wtórnemu zanieczyszczeniu jeziora z osadów dennych, teoretycznie najbardziej skutecznym rozwiązaniem byłoby ich usunięcie i w ten sposób przywrócenie pierwotnego charakteru zbiornika (Faithfull i in. 2005). Z uwagi na skalę finansową, logistyczną oraz techniczną przedsięwzięcia metoda jest stosowana w akwenach płytkich i małych (np. Stawy Sołackie w Poznaniu). Istnieje oczywiście możliwość usunięcia tylko wierzchniej warstwy osadów, ale wymaga to badań osadów zarówno pod kątem pojemności sorpcyjnej odsłoniętych warstw (Drábková 2007), jak i jakościowego zróżnicowania fosforu w profilu pionowym, zwłaszcza udziału frakcji biodostępnych (Sobczyński, Joniak 2009). Alternatywą dla usuwania osadów jest fizyczna ich izolacja od toni poprzez pokrycie warstwą materiału naturalnego, np. piaskiem, dolomitem, lub syntetycznego, np. geowłókniną (Drábková 2007; Wawrzynkowski i in. 2013). Zabiegi te są tańsze, ale powodują zmniejszenie głębokości wody, a więc stanu szczególnie niekorzystnego w jeziorach płytkich. Ponadto mechaniczny nacisk warstwy izolującej na osad denny powoduje wyciskanie z niego wód interstycjalnych bogatych w substancje biogeniczne (Wiśniewski 2009). Modyfikacją metody jest stosowanie substancji o właściwościach sorpcyjnych lub reaktywnych chemicznie, które fizycznie lub chemicznie wiążą jony fosforanowe, a po zdeponowaniu w osadach zapobiegają ich ponownej migracji do toni (Lin i in. 2011). Na uwagę zasługują związki lantanu (preparat Phoslock®) i glinki bentonitowe modyfikowane związkami metali wiążących fosfor (żelazo, wapń, magnez), w tym preparat Sinobent® opracowany w Zakładzie Ochrony Wód UAM w Poznaniu (Dondajewska i in. 2010; Gołdyn i in. 2010).

Stosunkowo najbardziej popularnym i skutecznym sposobem usunięcia jonów fosforanowych z toni wodnej jest ich chemiczna inaktywacja za pomocą soli metali żelaza, glinu i wapnia, a ostatnio również magnezu (Gołdyn i in. 2014). W tej grupie metod wykorzystuje się fakt, że mineralne związki fosforu, w przeciwieństwie do związków azotu, są dość trudno rozpuszczalne, co umożliwia ich wytrącanie z wody i deponowanie w osadach dennych. Preparaty oparte na solach żelaza i glinu, głównie chlorki i siarczany, stosuje się w postaci kwaśnych roztworów dozowanych bezpośrednio do wody (Zamparas, Zacharias 2014). W kontakcie z wodą jeziorną, której odczyn jest znacznie wyższy, sole ulegają hydrolizie, a powstające wodorotlenki metali wytrącają się, tworząc kłaczkę o dużej powierzchni, koagulujące zawiesinę z toni wodnej i sedymentujące w osadach dennych. Powstająca w ten sposób na powierzchni osadu mikrowarstwa bogata w metale wiążące fosfor stanowi też barierę dla fosforanów wtórnie uwalnianych z osadów dennych. Preparaty koagulujące mają bardzo kwaśny odczyn, co w celu zminimalizowania negatywnych skutków ekologicznych wymusza konieczność jak najszybszego wymieszania z wodą (Sobczyński, Joniak 2010).

O efekcie związania fosforu przez sole żelaza i glinu decyduje pH wody jeziornej. W razie zastosowania soli glinu optymalny przebieg następuje w przedziale pH 6–8. W przypadku kwaśnego odczynu wody ($\text{pH} \leq 4$) w roztworze dominuje toksyczna dla organizmów forma Al^{3+} . Przy odczynie alkalicznym ($\text{pH} \geq 8$), co w jeziorach eutroficznym bardzo często się obserwuje, zwiększa się rozpuszczalność amfoterycznego wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$, a skuteczność inaktywacji

fosforanów maleje (Cooke i in. 2005; Drábková 2007). Znacznie mniejszy wpływ odczynu wody ma miejsce przy inaktywacji za pomocą soli żelaza – proces przebiega efektywnie w szerszym przedziale pH, a produkty hydrolizy nie są tak toksyczne jak związki glinu (Immers i in. 2013). Mankamentem koagulacji fosforu tymi solami jest duża wrażliwość na spadek potencjału redox. W warunkach redukcyjnych, gdy w strefie naddennej stężenie tlenu rozpuszczonego spada praktycznie do zera, żelazo staje się akceptorem elektronów, Fe(III) ulega redukcji do Fe(II) i następuje uwalnianie fosforanów do toni wodnej. Zjawisko to jest obserwowane również w warunkach naturalnych, gdy znaczna część fosforu w osadach dennych związana jest z żelazem (Sobczyński, Joniak 2009). Oznacza to, że beztlenowość wód powszechnie notowana w strefie naddennej lub w całym hypolimnionie stratyfikowanych jezior eutroficznych i hypereutroficznych stymuluje uwalnianie fosforu z osadów dennych i powoduje nieskuteczność zabiegów inaktywacji.

Utrzymywanie w wodzie nadosadowej potencjału redox na poziomie wystarczającym do zablokowania redukcji żelaza i uwalniania fosforu do toni można osiągnąć poprzez natlenianie wód przydennych metodą z zaburzeniem stratyfikacji termicznej (wiele niekorzystnych efektów ekologicznych w następstwie wynoszenia wód przydennych na powierzchnię) lub bez burzenia stratyfikacji termicznej (woda zaczerpnięta z hypolimnionu po natlenieniu jest wprowadzana tam ponownie). Obecnie stosuje się dwa rodzaje aeratorów – napędzane prądem elektrycznym (gwarancja stałej i wydajnej pracy przez całą dobę) i siłą wiatru (brak gwarancji pracy w okresach bezwietrznych i w akwenach osłoniętych). Opinie na temat wydajności i efektów napowietrzania jezior metodą aeracji wiatrowej są podzielone (Sobczyński i in. 2012; Osuch i in. 2015). Poza metodami bezpośredniego napowietrzania wód nadosadowych badano możliwość wzbogacenia preparatów wiążących fosforany na drodze reakcji z żelazem w obecności azotanów będących akceptorem elektronów dla heterotroficznych bakterii denitryfikacyjnych. Zakładano, że zapobiegnie to redukcji żelaza do Fe(II), ale jak eksperymentalnie wykazano, trudno przewidzieć kierunek takich przemian w środowisku (Dondajewska i in. 2010). Efekt pozytywny osiągnięto, wprowadzając do jeziora chłodne, dobrze natlenione wody strumienia wzbogacone w azotany (Dondajewska i in. 2013).

Z analizy literatury na temat rekultywacji jezior wynikają dwie strategie stosowania metody chemicznej inaktywacji fosforu przy użyciu koagulantów: klasyczna z jednorazowym lub dwukrotnym (wczesną wiosną i/lub późną jesienią) użyciem dawki wystarczającej do strącenia mineralnych fosforanów oraz zrównoważona z wielokrotnym zadawaniem w ciągu całego roku małych dawek (tab. 1). Według twórców strategii zrównoważonej (Gołdyn i in. 2014) ogranicza ona ingerencję człowieka w ekosystem jeziora do minimum niezbędnego do inicjacji naturalnych mechanizmów odnowy jakości wody i nieprzewidywalne, a bywa, że nieodwracalne straty ekologiczne. Została ona zastosowana w wielu zdegradowanych jeziorach (np. Dondajewska i in. 2013; Kozak, Gołdyn 2014; Rosińska i in. 2018), w tym w Jeziorze Durowskim (Pojezierze Chodzieskie), gdzie inaktywacji fosforanów siarczanem żelaza towarzyszyło napowietrzanie wód przydennych za pomocą 2 aeratorów napędzanych energią wiatru. Równoległe do

Tabela 1. Dane literaturowe o wielkości i krotności dawki koagulantu żelazowego (siarczan lub chlorek) według strategii rekultywacji
Table 1. Literature data on the size and multiplicity of the iron coagulant dose (sulphate or chloride) according to the restoration strategy

Jeziro	Powierzchnia (ha)	Aplikacja	Dawka (kg ha ⁻¹)	Autor	Strategia
Lillesjon	4		15 696	Ripl (1976)	
Groot Vogelenzang	18	1–2-krotna	10 800	Boers i in. (1994)	klasyczna
Alte Donau	158		31 709	Donabaum i in. (1999)	
Lac Heney	1232		1 944	Carignan (2014)	
Malta	62		46	Gołdyn i in. (2014)	zrównoważona
Uzarzewskie	11	wielokrotna	72	Kowalczevska-Madura i in. (2008)	
Durowskie	144		61	Kozak, Gołdyn (2014)	
				Gołdyn i in. (2013, 2014)	

metody chemicznej prowadzono biomanipulację polegającą na zarybieniu narybkiem gatunków drapieżnych w celu zmniejszenia populacji ryb planktonożernych i zwiększenia presji zooplanktonu na fitoplankton (Gołdyn i in. 2015). Wieloletnie badania monitoringowe wykazały powolną poprawę stanu ekologicznego jeziora (Gołdyn i in. 2013).

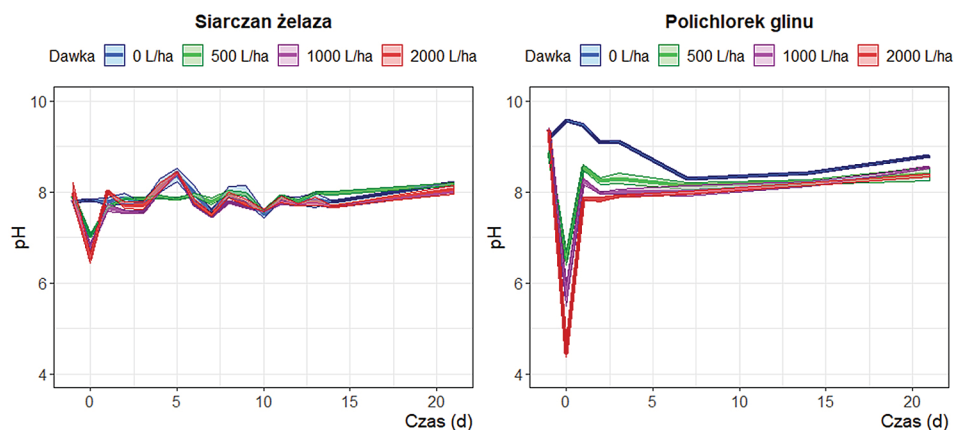
ZAGROŻENIA WYNIKAJĄCE Z CHEMICZNEJ REKULTYWACJI JEZIOR

Badania ekologiczne ekosystemów jeziornych skoncentrowane na diagnozie stanu ekologicznego wód i wyznaczeniu sposobów zmniejszenia lub eliminacji nadmiernego tempa eutrofizacji oraz zaburzeń wynikających z antropopresji prowadzą się finalnie do wyznaczenia sposobu przywrócenia bądź utrzymania przynajmniej stanu dobrej jakości wód. Mimo ograniczonego spektrum metod odnowy jezior w drodze rekultywacji, stale poszukuje się nowych i modernizuje istniejące. Potrzebą chwili jest dążenie do maksymalizacji bezpieczeństwa ekologicznego metod rekultywacji, tak by ewentualne straty i zmiany środowiska wodnego podlegały naturalnej kompensacji.

Badania monitoringowe towarzyszące rekultywacji koncentrują się na ocenie skuteczności metody i wyrażane są najczęściej w postaci wartości indeksów obrazujących zmiany jakości wody i struktury biocenoz w okresie przed rekultywacją i po, bądź w jej poszczególnych etapach. Wszystkie te aspekty analizowane są holistycznie i mają za zadanie jasno określić reakcje ekosystemu i skuteczność zabiegów. W przypadku metod chemicznych elementem słabo zbadanym, mimo rozwoju technologii i ogólnej wiedzy o zakresie reakcji ekosystemu jeziornego na zabiegi rekultywacyjne, są skutki wpływu koagulantów na gatunki tworzące

biocenozy, zwłaszcza hydromakrofity. Tymczasem z perspektywy skuteczności rekultywacji kluczowa jest wiedza o reakcjach pojedynczych osobników, gdyż pozwala poznać mechanizmy oddziaływania i przewidywać reakcje całych zbiorowisk. Jest to szczególnie ważne w przypadku rekultywacji chemicznej, która wpływa znacząco na właściwości fizykochemiczne wód i osadów dennych. Zaburzone zostają w środowisku wodnym naturalne cykle biogeochemiczne, co prowadzi do zmian stechiometrii makroelementów (Lürling, Oosterhout 2013).

Jednym z głównych skutków aplikacji koagulantów fosforanów, z powodu ich niskiego pH, jest zakwaszenie wody jeziora. Spadek pH ściśle koreluje z zastosowanym stężeniem koagulantu oraz nawiązuje do zdolności buforowych wód zbiornika. Z badań porównawczych zmian pH w rezultacie użycia jednakowej dawki siarczanu żelaza i chlorku poliglinu (ryc. 1) wynika, że koagulant glinowy powoduje znacznie większy spadek odczynu (Rybak i in. 2019). Efektem zakwaszenia są wielokierunkowe zmiany chemizmu środowiska poprzez zwiększenie rozpuszczalności i toksyczności metali, ich uwalnianie z osadów dennych oraz przesunięcie równowagi węglowej w kierunku dwutlenku węgla (Brouwer i in. 2002). W przypadku występowania w jeziorze makroglonów i roślin mających inkrustację, kwaśny odczyn powoduje jej rozpuszczenie i uwolnienie do wody jonów wapnia i magnezu. Jest to proces niebezpieczny zwłaszcza dla ramienic (Characeae, Charophyta), gdyż inkrustacja buduje strukturę plech, zabezpieczając jednocześnie przed uszkodzeniami mechanicznymi i promieniowaniem nadfioletowym (Coletta i in. 2001). Zwiększona w wodzie koncentracja jonów wapnia i magnezu prowadzi do zaburzeń stężeń barwników fotosyntetycznych i zmniejsza wydajność procesu fotosyntezy u makroglonów i roślin naczyniowych (Gomes, Asaeda 2010). Paradoksalnie, zastosowanie dużej dawki siarczanu żelaza (ok. 2700 kg ha⁻¹) może wywołać proces odwrotny, tzn. zmniejszyć ilość



Ryc. 1. Czasowe zmiany pH wody po aplikacji siarczanu żelaza i polichlorku glinu (za: Rybak i in. 2019, zmienione)

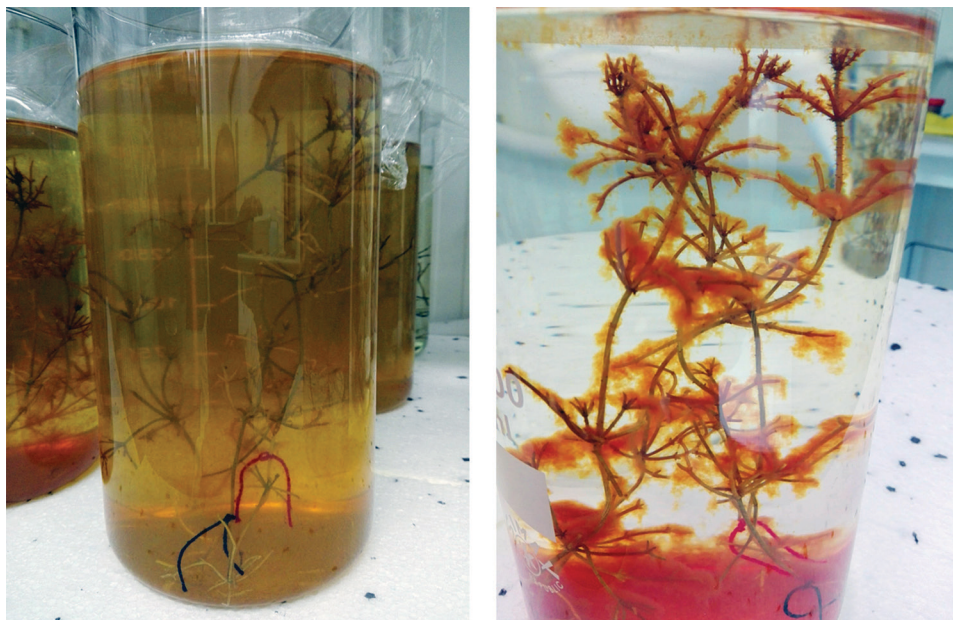
Fig. 1. Temporary change of water pH after application of iron(III) sulphate (left side) and polyaluminium chloride (right side) (after Rybak et al. 2019, changed)

rozpuszczonego wapnia w wodzie. Badania prowadzone *in situ* w zbiorowisku ramienic dowiodły, że w sytuacji wysokiego stężenia jonów siarczanowych oraz podaży jonów wapniowych następuje przekroczenie iloczynu rozpuszczalności siarczanu wapnia, a w konsekwencji wytrącenie trudno rozpuszczalnej soli i nieodwracalne zubożenie puli wapnia w środowisku. Taki rodzaj dekalcyfikacji skutkuje zachwianiem równowagi wapniowej wód jeziora (Rybak i in. 2019). Jest wysoce prawdopodobne, że w następstwie zakwaszenia analogiczne procesy następują w osadach dennych, zwłaszcza typu gytia.

Aplikacja koagulantu wywołuje wzrost barwy i mętności wody. Badania prowadzone w Jeziorze Góreckim wykazały 3-krotny wzrost w stosunku do stanu sprzed zabiegu, wykonanego w okresie homotermii, zarówno w przypadku barwy pozornej (zmętnienie powstałe wskutek strącenia fosforanów i eliminacji fitoplanktonu), jak i rzeczywistej (substancje rozpuszczone). Okres podwyższonej barwy wody utrzymał się 3 tygodnie w całym przekroju pionowym jeziora (Rybak, Joniak 2013). Kluczowe dla krótkiego czasu występowania zmian jakościowych wody, głównie zmętnienia potęgującego barwę pozorną, było przeprowadzenie zabiegu rekultywacji w okresie homotermii, gdy nie istniało uwarstwienie termiczne mogące blokować swobodną sedymentację zawiesin. Przez analogię można wnioskować, że zupełnie inna sytuacja występuje, gdy zabiegi wykonuje się w okresie stratyfikacji z częstotliwością średnio co 3 tygodnie, czyli tak jak w pierwszych latach rekultywacji Jeziora Strzeszyńskiego. Zacienieniu toni wodnej przez fitoplankton musi w takiej sytuacji towarzyszyć spotęgowana barwa, a w efekcie zwielokrotniona jest siła redukcji dostępności promieniowania fotosyntetycznie aktywnego dla hydromakrofitów (Joniak i in. 2013).

Krótko po aplikacji koagulantu w wyniku procesów koagulacji i flokulacji powstaje zawiesina, której sedymentacja powoduje pokrycie roślin lepkiem, koloidalnym osadem (fot. 1). Ilość zawiesiny i jej barwa jest ściśle skorelowana z rodzajem i stężeniem koagulantu – jasno- do ciemnobrązowej po aplikacji koagulantu żelazowego, kremowożółta i opalizująca po aplikacji koagulantu glinowego. Jak wykazały badania w siedlisku ramienic, ten typ transformacji środowiska wywołuje zmianę morfologii osobników poniesioną kosztem rozmnażania (Immers i in. 2013; Rybak i in. 2017a; Rybak, Joniak 2018). Powodem jest ograniczenie dostępności światła, początkowo poprzez wzrost barwy i mętności, a następnie pokrycie plech opadłą zawiesiną. Reakcje obronne ramienic polegają na szybkiej elongacji plechy ku powierzchni wody, co jest typową odpowiedzią na zacienienie, a alternatywnie na zwiększeniu powierzchni asymilacyjnej poprzez rozwój rozgałęzień bocznych, co jest mechanizmem nowo opisanym (Rybak i in. 2017a). Zmiany te następują w warunkach zupełnego braku biodostępnych fosforanów i wymuszają alokację energii z kosztownego energetycznie procesu rozmnażania, w konsekwencji znacznie zmniejszając ilość wytworzonych oospor (Rybak i in. 2017a).

Czynnikiem, który bezwzględnie trzeba wziąć pod uwagę przy wyborze chemicznej rekultywacji wód, jest toksyczność użytych substancji dla organizmów. W przypadku koagulantów fosforanów produkowanych na bazie kwasu siarkowego zwraca się uwagę na toksyczność wynikającą z wprowadzenia do wody tego właśnie kwasu oraz zagrożenia związanego z redukcją siarczanów do siarczków



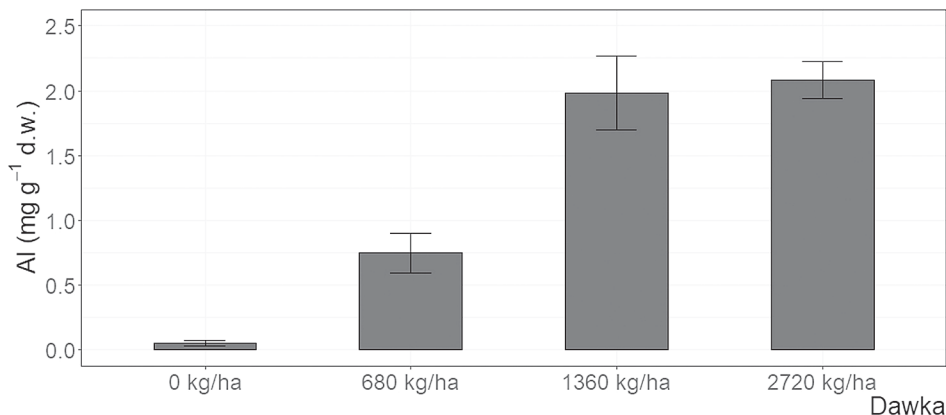
Fot. 1. Barwa i mętność wody po aplikacji chlorku żelaza(III) (lewa strona) i ramienice pokryte koloidalną zawiesiną (prawa strona)

Phot. 1. Water colour and turbidity after application of iron(III) chloride (left side) and charophytes covered with a colloidal suspension (right side)

w warunkach beztlenowych. Jon siarczkowy (S^{2-}) jest toksyczny sam w sobie, ale również poprzez tworzenie kompleksów z metalami. Wzrost stężenia siarczków ogranicza dostępność żelaza dla roślin, wywołuje rozkład korzeni, redukcję wzrostu, a wysokie stężenie może spowodować ich obumieranie. U bezkręgowców wodnych siarczki blokują oddychanie beztlenowe poprzez hamowanie oksydazy mitochondrialnej cytochromu c (Wang, Chapman 1999; van der Welle i in. 2006). Ponadto suplementacja ekosystemu siarczanami stymuluje rozkład materii organicznej, uwalnianie fosforanów i jonów amonowych, potęgując zasilanie wewnętrzne z osadów dennych (Cirkel i in. 2014). Podobnie toksyczne reakcje ze strony kwasu nie następują w efekcie zastosowania koagulantów produkowanych na bazie kwasu solnego.

Użycie kwaśnych koagulantów fosforanów zawierających związki glinu, metalu w warunkach neutralnych obojętnego dla środowiska, w następstwie zakwaszenia wody po zabiegu powoduje spotęgowanie jego biotoksycznego oddziaływania (Gensemer, Playle 1999). Badania nad wpływem polichlorku glinu na ramienicę *Chara hispida* L. wykazały uszkodzenia struktur wewnątrzkomórkowych (redukcja chloroplastów), odrywanie komórek okorowania, ogólne osłabienie i zwiótczenie nibyłodygi. Symptomy toksycznego wpływu glinu pojawiają się niemal natychmiast po aplikacji i występują już przy zastosowaniu niskich dawek koagulantu (ok. 680 kg ha^{-1}). Mechanizmem, który wywołuje uszkodzenia są zaburzenia właściwości i spójności błon komórkowych (Ahn i in. 2002),

a bezpośrednim skutkiem rozpad chloroplastów i w konsekwencji chlorozy i nekrozy na powierzchni plech oraz redukcja zawartości pigmentów fotosyntetycznych (Rybak i in. 2016). Glin jest aktywnie akumulowany w plechach, ale przy stężeniu $2,0 \text{ mg g}^{-1}$ s.m. (ryc. 2) przyswajanie zostaje zahamowane (Rybak i in. 2017b).



Ryc. 2. Zawartość glinu w plechach *Chara hispida* zależnie od dawki polichlorku glinu w 72 h po aplikacji (za: Rybak i in. 2017b, zmienione; wąsy – błąd standardowy)

Fig. 2. Dose-dependent variation in aluminium content in the *Chara hispida* thalli 72 h after application (cf. Rybak et al. 2017b, changed; whiskers – standard error)

Spośród organizmów zwierzęcych bezkręgowce wodne są stosunkowo odporne na działanie glinu. Uważa się, że toksyczne działanie metalu wynika z jego zdolności jonoregulacyjnych i ogólnie jest addytywne do jonów wodorowych. Działanie metalu na drogi oddechowe u bezkręgowców wodnych jest jednak rzadkie prawdopodobnie dlatego, że amoniak nie jest uwalniany przez skrzela, więc nie następuje wytrącanie glinu wokół tych narządów. U ryb glin zaburza jonoregulację i wymianę oddechową. Mechanizm oddziaływania odpowiada toksyczności jonów wodorowych, a mianowicie glin zastępuje jony wapnia w połączeniach błon skrzelowych i zakłóca aktywność N- oraz K-ATPazy. Należy zaznaczyć, że działanie na drogi oddechowe występuje w warunkach umiarkowanie niskiego odczynu ($\text{pH} > 5-6$). Mechanizm działania polega na wytrącaniu i polimeryzacji glinu na skrzelach, co powoduje blokadę wymiany jonowej i oddychania (Gensemer, Playle 1999).

Również stosowanie koagulantów fosforanów zawierających związki żelaza niesie ze sobą zagrożenie dla ekosystemu wynikające z właściwości chemicznych tego pierwiastka. Żelazo może tworzyć wiązania z wieloma makro- i mikroelementami, w tym fosforem, potasem, wapniem, magnezem, cynkiem, i prowadzić do ograniczenia ich biodostępności (Wheeler i in. 1985). Wysokie stężenie żelaza w wodzie wywołuje u roślin stres oksydacyjny na poziomie komórkowym i zaburza integralność błon komórkowych oraz dezorganizuje białka, fitopigmenty i DNA, prowadząc do śmierci (Keller i in. 2012). Żelazo może bezpośrednio

wpływać na produktywność biologiczną poprzez zmniejszenie wielkości liści i pędów, tworzenie chloroz i nekroz, a także indukowanie wiotkości korzeni i redukcję ich rozgałęzień (van der Welle i in. 2006). U zwierząt wysokie stężenia żelaza wywołują uszkodzenia na poziomie komórkowym podobne do roślin. Ponadto żelazo oddziałuje na zachowanie i zmianę strategii cyklu życiowego oraz zmniejsza liczbę potomstwa i jego żywotność. Poprzez zakłócenie procesów trawienia zmniejsza efektywność pobierania składników odżywczych (van Anholt i in. 2002). Bezpośrednie badania nad wpływem koagulantów żelazowych i glinowych na embriogenezę szczupaka (*Esox lucius* L.) wykazały istotne hamowanie rozwoju oraz zmniejszenie ilości żywych zarodków i deformację larw (Bonisławska i in. 2012).

LITERATURA

- Ahn S.J., Sivaguru M., Chung G.C., Rengel Z., Matsumoto H. 2002: Aluminium-induced growth inhibition is associated with impaired efflux and influx of H⁺ across the plasma membrane in root apices of squash (*Cucurbita pepo*). *Journal of Experimental Botany*, 53: 1959–1966.
- Boers P., van der Does J., Quak M., van der Vlugt J. 1994: Phosphorus fixation with iron(III) chloride: a new method to combat internal phosphorus loading in shallow lakes? *Archiv für Hydrobiologie*, 129: 339–351.
- Bonisławska M., Tański A., Nędzarek A., Tórz A. 2012: Effect of the coagulants PAX and PIX on the embryonic development of pike (*Esox lucius* L.). *Limnological Review*, 12: 125–132.
- Brouwer E., Bobbink R., Roelofs J.G.M. 2002: Restoration of aquatic macrophyte vegetation in acidified and eutrophied softwater lakes: An overview. *Aquatic Botany*, 73: 405–431.
- Carignan R. 2014: Évolution de la qualité des eaux au lac Heney entre mars 2007 et mars 2014. Université de Montréal, Montréal.
- Cirkel D.G., van Beek C.G.E.M., Witte J.P.M., van der Zee S.E.A.T.M. 2014: Sulphate reduction and calcite precipitation in relation to internal eutrophication of groundwater fed alkaline fens. *Biogeochemistry*, 117: 375–393.
- Coletta P., Pentecost A., Spiro B. 2001: Stable isotopes in charophyte incrustations: relationships with climate and water chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 173: 9–19.
- Cooke G., Welch E., Peterson S., Nichols S. 2005: Restoration and management of lakes and reservoirs. 3rd ed. Taylor & Francis, Boca Raton.
- Donabaum K., Schagerl M., Dokulil M.T. 1999: Integrated management to restore macrophyte domination. *Hydrobiologia*, 395/396: 87–97.
- Dondajewska R., Gołdyn R., Kozak A., Podsiadłowski S., Gruza A. 2010: Ograniczenie wydzielania fosforu z osadów dennych oraz zmiany w składzie fitoplanktonu pod wpływem nowych preparatów chemicznych w warunkach in-situ. W: R. Wiśniewski (red.), Ochrona i rekultywacja jezior. PZliTS, Toruń: 31–43.
- Dondajewska R., Gołdyn R., Podsiadłowski S., Kozak A., Kowalczevska-Madura K., Koźlik K. 2013: Zmiany jakości wody Jeziora Uzarzewskiego na skutek zabiegów rekultywacyjnych. W: R. Wiśniewski (red.), Ochrona i rekultywacja jezior. PZliTS, Toruń: 47–54.

- Drábková M. 2007: Methods for control of the cyanobacterial blooms development in lakes. Masaryk University, Brno.
- Faithfull C., Hamilton D., Burger D., Dugan I. 2005: Waikato peat lakes sediment nutrient removal scoping exercise. Centre for Biodiversity and Ecology Research, Hamilton.
- Feuchtmayr H., Moran R., Hatton K., Connor L., Heyes T., Moss B., Harvey I., Atkinson D. 2009: Global warming and eutrophication: effects on water chemistry and autotrophic communities in experimental hypertrophic shallow lake mesocosms. *Journal of Applied Ecology*, 46: 713–723.
- Gensemer R.W., Playle R.C. 1999: The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29: 315–450.
- Gołdyn R., Dondajewska R., Kowalczywska-Madura K. 2010: Wpływ nowych preparatów chemicznych na ograniczenie wydzielania fosforu z osadów dennych. W: G. Malina (red.), *Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych*. PZLiTS, Poznań: 53–64.
- Gołdyn R., Messyas B., Domek P., Windhorst W., Huguenschmidt C., Nicoara M., Plavan G. 2013: The response of Lake Durowskie ecosystem to restoration measures. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 8: 43–48.
- Gołdyn R., Messyas B., Kowalczywska-Madura K., Dondajewska R., Cerbin S. 2015: Efekty rekultywacji Jeziora Durowskiego. W: R. Wiśniewski (red.), *Ochrona i rekultywacja jezior*. PZLiTS, Toruń: 189–201.
- Gołdyn R., Podsiadłowski S., Dondajewska R., Kozak A. 2014: The sustainable restoration of lakes-towards the challenges of the water framework directive. *Ecohydrology and Hydrobiology*, 14: 68–74.
- Gomes P.I.A., Asaeda T. 2010: Impact of calcium and magnesium on growth and morphological acclimations of *Nitella*: implications for calcification and nutrient dynamics. *Chemistry and Ecology*, 26: 479–491.
- Immers A.K., van der Sande M.T., van der Zande R.M., Geurts J.J.M.M., van Donk E., Bakker E.S. 2013: Iron addition as a shallow lake restoration measure: Impacts on charophyte growth. *Hydrobiologia*, 710: 241–251.
- Izydorczyk K., Frątczak W., Drobniwska A., Badowska M., Zalewski M. 2010: Zastosowanie stref ekotonowych w ograniczaniu zanieczyszczeń obszarowych. W: R. Wiśniewski (red.), *Ochrona i rekultywacja jezior*. PZLiTS, Toruń: 63–71.
- Joniak T., Jabłeczki M., Sobczyński T., Klimaszyk P. 2010: Zmiany jakości wody w Samicy Stęszewskiej w kontekście przekształceń infrastruktury wodno-ściekowej miasta i gminy Stęszew. W: Z. Ziętkowiak (red.), *Woda – Środowisko – Zmiany. Zanieczyszczenie i ochrona wód powierzchniowych*. Bogucki Wyd. Naukowe, Poznań: 31–43.
- Joniak T., Jakubowska N., Szelaż-Wasielewska E. 2013: Degradation of the recreational functions of urban lake: A preliminary evaluation of water turbidity and light availability (Strzeszyńskie Lake, western Poland). *Polish Journal of Natural Science*, 28(1): 43–51.
- Joniak T., Rybak M., Sprawka M. 2014: Ocena przestrzennego zróżnicowania właściwości fizyczno-chemicznych wody w rzekach Wełnie i Flincie. Stan jakościowy wód a potencjalne i rzeczywiste źródła zanieczyszczeń. W: J. Bator, M. Gąbka, E. Jakubas (red.), *Koncepcja lasu modelowego w zarządzaniu i ochronie różnorodności biologicznej rzek Wełny i Flinty (Wielkopolska)*. Bogucki Wyd. Naukowe, Poznań: 43–56.
- Joniak T., Sobczyński T.: Stan ekologiczny rzeki Samicy Stęszewskiej w gminie Stęszew i w Wielkopolskim Parku Narodowym – stan obecny i zagrożenia. *Ekologia i Technika*, 19(4): 208–213.
- Keller A.A., Garner K., Miller R.J., Lenihan H.S. 2012: Toxicity of nano-zero valent iron to freshwater and marine organisms. *PLoS ONE*, 7: 43983.

- Kowalczevska-Madura K., Dondajewska R., Gołdyn R. 2008: Influence of iron treatment on phosphorus internal loading from bottom sediments of the restored lake. *Limnological Review*, 8: 177–182.
- Kozak A., Dondajewska R., Kowalczevska-Madura K., Gołdyn R., Holona T. 2013: Water quality and phytoplankton community in selected recreational lakes and reservoirs under restoration measures in Western Poland. *Polish Journal of Natural Science*, 28 (2): 217–226.
- Kozak A., Gołdyn R. 2014: Variation in phyto- and zooplankton of restored Lake Uzarzewskie. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23: 1201–1209.
- Lin J., Zhan Y., Zhu Z. 2011: Evolution of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release. *Science of the Total Environment*, 409: 638–646.
- Lossow K. 1998: Ochrona i rekultywacja jezior – teoria a praktyka. W: M. Kraska (red.), *Bioróżnorodność w środowisku wodnym. Idee Ekologiczne*, 13, 7: 55–70.
- Lürling M., van Oosterhout F. 2013: Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. *Water Research*, 47: 6527–6537.
- Osuch E., Osuch A., Podsiadłowski S., Przybył J., Ratajczak J. 2015: Efekty rekultywacji Jeziora Strzeszyńskiego. W: A.E. Ławniczak (red.), *Sposoby ochrony i rekultywacji jezior poznańskich*. Bogucki Wyd. Naukowe, Poznań: 41–49.
- Ripl W. 1976: Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate – a new lake restoration method. *Ambio*, 5: 132–135.
- Rosińska J., Kozak A., Dondajewska R., Kowalczevska-Madura K., Gołdyn R. 2018: Water quality response to sustainable restoration measures – Case study of urban Swarzędzkie Lake. *Ecological Indicators*, 84: 437–449.
- Rybak M., Joniak T. 2013: Wpływ rekultywacji na cechy abiotyczne jeziora: fluktuacje pozornej i rzeczywistej barwy wody. W: J. Garbacz (red.), *Diagnozowanie stanu środowiska. Metody badawcze – prognozy*. Pr. Kom. Ekol. i Ochr. Środ., 7: 271–275.
- Rybak M., Joniak T. 2018: Changes in *Chara hispida* L. morphology in response to phosphate aluminium coagulant application. *Limnological Review*, 18: 31–37.
- Rybak M., Joniak T., Gąbka M., Sobczyński T. 2017a: The inhibition of growth and oospores production in *Chara hispida* L. as an effect of iron sulphate addition: Conclusions for the use of iron coagulants in lake restoration. *Ecological Engineering*, 105: 1–6.
- Rybak M., Joniak T., Sobczyński T. 2019: Experimental investigation into disturbance of Ca-Mg equilibrium and consequences for charophytes after iron and aluminium coagulants application. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28: 1887–1895.
- Rybak M., Joniak T., Sobczyński T., Gąbka M., Ratajczak I. 2016: Ecological implications the use of chemical methods in lakes restoration: Impact of aluminium coagulants on stoneworts. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management*, Albena, 28 czerwca–7 lipca 2016. SGEM, Sofia: 271–278.
- Rybak M., Kołodziejczyk A., Joniak T., Ratajczak I., Gąbka M. 2017b: Bioaccumulation and toxicity studies of macroalgae (Charophyceae) treated with aluminium: Experimental studies in the context of lake restoration. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145: 359–366.
- Sobczyński T., Joniak T. 2009: Differences of the composition and contribution of phosphorus fractions in the bottom sediments of Góreckie Lake (Wielkopolska National Park). *Environment Protection Engineering*, 35: 89–95.
- Sobczyński T., Joniak T. 2010: Aspekty środowiskowe rekultywacji jezior metodą inaktywacji fosforu – Jezioro Witobelskie (Wielkopolski Park Narodowy). *Ekologia i Technika*, 18,5: 243–250.

- Sobczyński T., Joniak T., Pronin G. 2012: Assessment of the multi-directional experiment of restoration of Lake Góreckie (western Poland) with particular focus to oxygen and light conditions: first results. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21: 1025–1031.
- van Anholt R.D., Spanings F.A.T., Knol A.H., van der Velden J.A., Wendelaar Bonga S.E. 2002: Effects of iron sulfate dosage on the water flea (*Daphnia magna* Straus) and early development of carp (*Cyprinus carpio* L.). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42: 182–192.
- van der Welle M.E.W., Cuppens M., Lamers L.P.M., Roelofs J.G.M. 2006: Detoxifying toxicants: Interactions between sulfide and iron toxicity in freshwater wetlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25: 1592.
- Wang F., Chapman P.M. 1999: Biological implications of sulfide in sediment – A review focusing on sediment toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18: 2526–2532.
- Wawrzynkowski J., Kaczorkiewicz M., Heese T. 2013: Rozpoznanie możliwości wykorzystania piasków w technice tzw. „cappingu”, celem ograniczenia resuspensji biogenów. W: R. Wiśniewski (red.), *Ochrona i rekultywacja jezior*. PZTiIS, Toruń: 215–226.
- Wheeler B.D., Al-Farraj M.M., Cook R.E.D. 1985: Iron toxicity to plants in base-rich wetlands: comparative effects on the distribution and growth of *Epilobium hirsutum* L. and *Juncus subnodulosus* Schrank. *New Phytologist*, 100: 653–669.
- Wiśniewski R. 2009. Propozycje dotyczące działań rekultywacyjnych w rejonie wyrobisk w Zatoce Puckiej uwzględniające dotychczasową wiedzę o sposobach rekultywacji zdegradowanych akwenów. W: L. Kruk-Dawigałło, R. Opióła (red.), *Program rekultywacji wyrobisk w Zatoce Puckiej. Przyrodnicze podstawy i uwarunkowania*. ZWN Instytutu Morskiego w Gdańsku, Gdańsk: 267–284.
- Zamparas M., Zacharias I.: 2014. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. *Science of the Total Environment*, 496: 551–562.