ZATOKA PUCKA

TOM II

ASPEKTY CHEMICZNE

REDAKCJA NAUKOWA

JERZY BOLAŁEK
DOROTA BURSKA

WYDAWNICTWO
UNIWERSYTETU
GDAŃSKIEGO

ZATOKA PUCKA

TOM II

Pamięci
Profesor Lucyny Falkowskiej
i Profesora Krzysztofa Korzeniowskiego

ZATOKA PUCKA

TOM II

ASPEKTY CHEMICZNE

REDAKCJA NAUKOWA

JERZY BOLAŁEK
DOROTA BURSKA

WYDAWNICTWO
UNIWERSYTETU
GDAŃSKIEGO

GDAŃSK 2022

Recenzent
prof. dr hab. Ksenia Pazdro
Instytut Oceanologii PAN

Redakcja
Michał Staniszewski

Skład i łamanie
Maksymilian Biniakiewicz

Projekt okładki i stron tytułowych
Studio Spectro

Publikacja sfinansowana ze środków Wydziału Oceanografii i Geografii
Uniwersytetu Gdańskiego, Instytutu Oceanografii WOiG UG,
Zakładu Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego WOiG UG
oraz Prorektora ds. Badań Naukowych Uniwersytetu Gdańskiego

© Copyright by Uniwersytet Gdański
Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego

ISBN 978-83-8206-345-5

Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego
ul. Armii Krajowej 119/121, 81-824 Sopot
tel. +48 58 523 11 37, tel. kom. +48 725 991 206
e-mail: wydawnictwo@ug.edu.pl
wydawnictwo.ug.edu.pl

Księgarnia internetowa: wydawnictwo.ug.edu.pl/sklep/

Druk i oprawa
Zakład Poligrafii Uniwersytetu Gdańskiego
ul. Armii Krajowej 119/121, 81-824 Sopot
tel. +48 58 523 14 49

Spis treści

Wstęp 7

1. Makroskładniki w wodach Zatoki Puckiej 11
Jerzy Bolałek, Dorota Burska, Dorota Pryputniewicz-Flis

2. Warunki tlenowe w wodach Zatoki Puckiej 18
Dorota Pryputniewicz-Flis, Dorota Burska, Jerzy Bolałek

3. Odczyn wód Zatoki Puckiej 31
Dorota Pryputniewicz-Flis, Dorota Burska, Jerzy Bolałek

4. Substancje biogeniczne w wodach Zatoki Puckiej 41
Dorota Burska, Dorota Pryputniewicz-Flis, Jerzy Bolałek

5. Wieloletnie zmiany parametrów fizyczno-chemicznych w rejonie zrzutu z Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze" 60
Dorota Burska, Dorota Pryputniewicz-Flis, Julia Gaffke, Jerzy Bolałek

6. Zawiesina w wodach Zatoki Puckiej 76
Dorota Burska, Ewa Szymczak, Dorota Pryputniewicz-Flis

7. Siarkowodór i metan w osadach Zatoki Puckiej 95
Aleksandra Brodecka-Goluch, Katarzyna Łukawska-Matuszewska, Jerzy Bolałek

8. Denitryfikacja w osadach Zatoki Puckiej 104
Bożena Graca

9. Fosfor w osadach Zatoki Puckiej 115
Bożena Graca, Katarzyna Łukawska-Matuszewska, Jerzy Bolałek

10. Geochemia osadów wyrobisk poczerpalnych Zatoki Puckiej 128
Bożena Graca

11. Metale ciężkie i śladowe w osadach dennych i organizmach makrobentosowych Zatoki Puckiej 144
Adam Sokołowski, Magdalena Bełdowska

12. Transfer metali w makrobentosowej sieci troficznej Zatoki Puckiej 170
Adam Sokołowski

13. Rtęć jako najbardziej toksyczny metal w Zatoce Puckiej 182
Magdalena Bełdowska, Agnieszka Jędruch, Dominika Saniewska

14. Izotopy promieniotwórcze – dystrybucja i współczesne źródła w Zatoce Puckiej 212
Tamara Zalewska, Michał Saniewski, Maria Suplińska

15. Zanieczyszczenia organiczne w Zatoce Puckiej 232
Marta Staniszewska

16. Pozostałości farmaceutyków w środowisku Zatoki Puckiej 253
Magda Caban, Anna Szaniawska

17. Toksyny i inne metabolity wtórne produkowane przez cyjanobakterie występujące w Zatoce Puckiej 266
Agata Błaszczyk, Justyna Kobos

Biogramy 285

Wstęp

Zatoka Pucka to specyficzny akwen, który jest wydzieloną częścią Zatoki Gdańskiej. Granicę stanowi umowna linia łącząca Cypel Helski z Cyplem Orłowskim. Jest to akwen bardzo urozmaicony pod względem geologicznym, fizycznym, biologicznym, a także chemicznym. Celem monografii jest przedstawienie stanu wiedzy na temat Zatoki Puckiej na podstawie dostępnych dla tego akwenu badań, w tym szczególnie prowadzonych w Instytucie Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego. Badań prowadzonych przez pracowników instytutu ponad 50 lat, czyli od roku 1970, to jest od powstania Uniwersytetu Gdańskiego i Instytutu Oceanografii. Jak dla amerykańskich badaczy doskonałym poligonem są zatoki Narragansett czy Chesapeake, tak dla oceanografów Uniwersytetu Gdańskiego jest Zatoka Pucka.

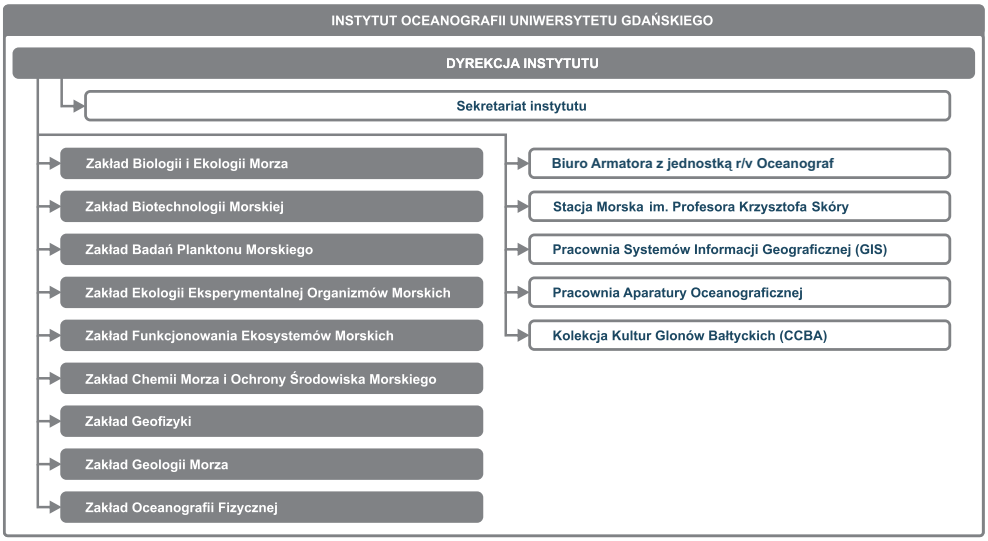
Monografia obejmuje najważniejsze informacje o ekosystemie Zatoki Puckiej. Układ treści został przedstawiony tematycznie, co umożliwia śledzenie zmian przyczynowo-skutkowych pomiędzy głównymi składnikami ekosystemu akwenu. Publikacja składa się z trzech tomów:

– Zatoka Pucka, tom I – aspekty geologiczne i fizyczne;
– Zatoka Pucka, tom II – aspekty chemiczne;
– Zatoka Pucka, tom III – aspekty świata ożywionego.

W 2018 r. minęło 25 lat od wydania monografii *Zatoka Pucka* pod redakcją profesora Krzysztofa Korzeniewskiego. Przez te lata wiele się zmieniło – metody badawcze, badacze, możliwości wykorzystania taboru pływającego do badań, a także sam obiekt zainteresowań. Uniwersytet Gdański w ostatnich latach został wyposażony w najnowocześniejszą jednostkę badawczą. Wysłużony kuter hydrograficzny Oceanograf 2 (następca k/h Oceanografa 1) został zastąpiony przez statek r/v Oceanograf.

Kiedy powstawała pierwsza monografia o Zatoce Puckiej, w skład Instytutu Oceanografii wchodziły cztery zakłady naukowe (Zakład Oceanografii Biologicznej, Zakład Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego, Zakład Oceanografii Fizycznej oraz Zakład Geologii). Obecnie zakładów jest dziewięć. Znacznie też poszerzyła

Jednostki badawcze Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego: u góry od lewej kutry hydrograficzne k/h Oceanograf 1 (eksploatacja 1974–1990) i Oceanograf 2 (eksploatacja 1979–2016) oraz poniżej statek r/v Oceanograf (w eksploatacji od 2017 r.)



Schemat organizacyjny Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego

się tematyka badań prowadzonych w Instytucie Oceanografii. Zatem w obecnej monografii znalazło się wiele tematów, które nie były poruszane w pracy z 1993 r.

W przygotowaniu trzytomowej monografii o Zatoce Puckiej wzięło udział 79 naukowców. Są to w ponad 80% pracownicy Uniwersytetu Gdańskiego z Wydziału Oceanografii i Geografii, a także Wydziału Biologii, Wydziału Chemii oraz Wydziału Prawa i Administracji. Wśród autorów opracowania znaleźli się również pracownicy takich instytucji naukowych, jak Instytut Oceanologii PAN, Politechnika Gdańska, Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej PIB, Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej, Morski Instytut Rybacki PIB, stacja ornitologiczna PAN w Gdańsku oraz Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu – Nadnotecki Instytut UAM w Pile. Serdecznie dziękujemy wszystkim autorom monografii za trud włożony w jej powstanie. Jesteśmy przekonani, że ich wiedza i pasja badawcza przybliżą Czytelnikom bogactwo i różnorodność skomplikowanej natury środowiska morskiego.

Jerzy Bolałek, Dorota Burska

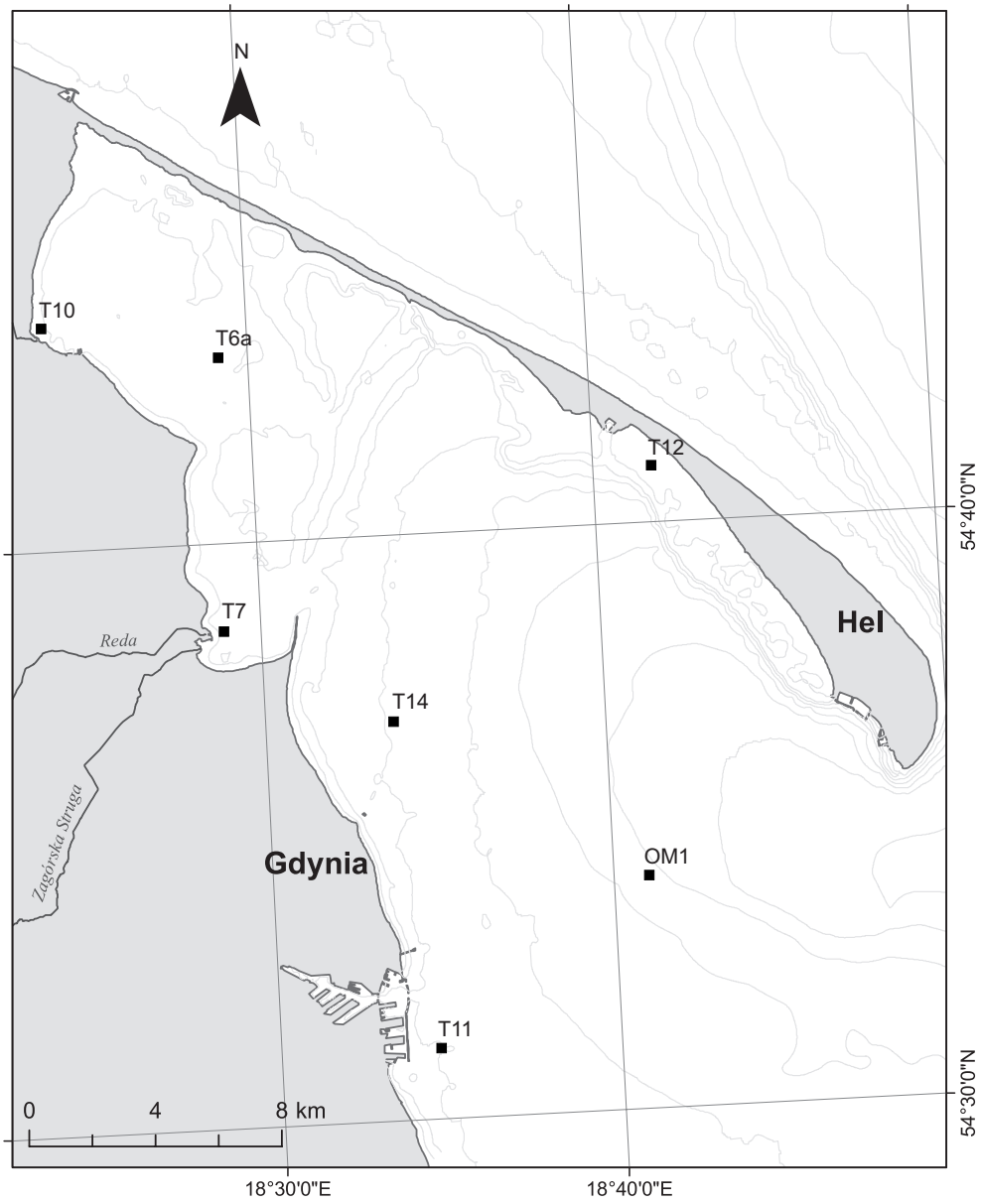
1. Makroskładniki w wodach Zatoki Puckiej

Jerzy Bolałek, Dorota Burska, Dorota Pryputniewicz-Flis

Do makroskładników wód należą kationy sodu, wapnia i magnezu oraz aniony chlorkowe, siarczanowe, wodorowęglanowe i węglanowe. Zmiana stężeń makroskładników w wodach morskich następuje w wyniku dopływu wód o innym składzie chemicznym soli (wody rzeczne, wody bardziej zasolone, wody z topniejących lodowców, wody podziemne) oraz procesów parowania. Główne kationy i aniony są zaangażowane w procesy biologiczne, ale to przebiega na poziomie stężeń, które nie wpływają na ich zawartość w wodzie morskiej. Stężenie makroskładników w wodzie jest jednym z czynników wpływających na gęstość wody i mieszanie się mas wodnych.

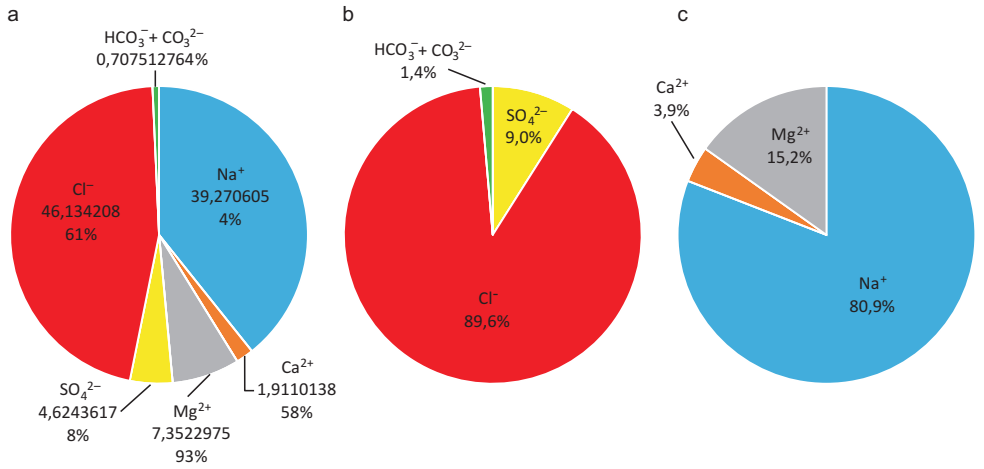
Makroskładniki wód Zatoki Puckiej były badane w latach 2008–2017 przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (WIOŚ) w Gdańsku na punktach umieszczonych na rycinie 1.1. Badano stężenia chlorków, siarczanów, magnezu i wapnia oraz alkaliczność (suma stężenia wodorowęglanów i węglanów). Zatoka Pucka jest obszarem morskim bardzo silnie wysłodzonym niezależnie od pory roku, a to z uwagi na specyficzne płytkowodne warunki w samej zatoce, jak i dopływ wód rzecznych (np. Reda, Płutnica, Gizdepka). Mimo znacznego wysłodzenia kolejność występowania anionów (ryc. 1.2, tab. 1.1) w wodzie zatoki jest typowa dla wód morskich – stężenie równoważnikowe chlorków jest najwyższe, a wodorowęglanów i węglanów najniższe, czyli $rCl^- > rSO_4^{2-} > rHCO_3^- + rCO_3^{2-}$.

Z ryciny 1.2a wynika, że suma stężeń kationów jest nieco niższa niż suma stężeń anionów. Być może wiąże się to z przeszacowaniem stężeń anionów w wodach zatoki, gdyż część ujemnych jonów w wodach rzecznych w porównaniu do wód oceanicznych (tab. 1.2) jest związana ze znaczną zawartością związków azotu, fosforu, krzemu i materii organicznej. Skład wody zatokowej w dużej mierze uwarunkowany jest składem chemicznym wód rzecznych, w których zawartość tych składników sięga niemal 25% (Łomniewski 1970), a w wodach oceanicznych tylko 0,3%.



Rycina 1.1. Rozmieszczenie punktów pomiarowych WIOŚ Gdańsk w rejonie Zatoki Puckiej w latach 2008–2017

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych WIOŚ Gdańsk.



Rycina 1.2. Średni udział procentowy anionów i kationów (a), anionów (b) oraz kationów (c) w wodach Zatoki Puckiej w latach 2008–2017

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych WIOŚ Gdańsk.

Tabela 1.1. Stężenia głównych anionów w wodach Zatoki Puckiej – wartości ekstremalne, wartości średnie oraz odchylenia standardowe

Estymator	Parametr					
	Cl^-		SO_4^{2-}		$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	
	mg/l	mval/l	mg/l	mval/l	mg/l	mval/l
Liczba pomiarów	92	92	106	106	106	106
Minimum	2750,00	77,57	349,00	7,27	79,50	1,59
Maksimum	6600,00	186,16	907,00	18,88	123,11	2,46
Średnia arytmetyczna	4484,80	126,50	608,90	12,68	97,01	1,94
Odchylenie standardowe	719,80	20,30	98,12	2,04	8,06	0,16

Źródło: opracowanie na podstawie danych WIOŚ Gdańsk z lat 2008–2017.

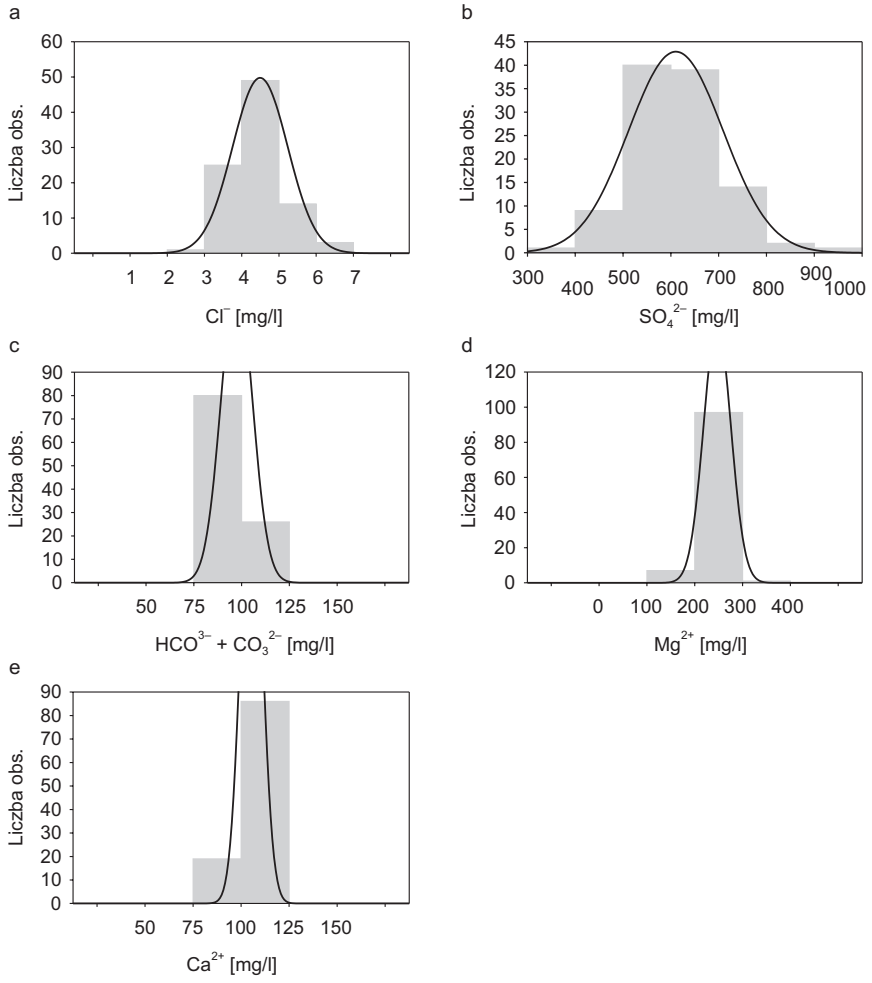
Tabela 1.2. Skład chemiczny wody oceanicznej i rzecznej (w %)

Związki chemiczne	W oceanach	W rzekach
Chlorki	88,6	5,2
Siarczany	10,8	9,9
Węglany	0,3	60,1
Związki azotu, fosforu, krzemu i materia organiczna	0,3	24,8
Razem	100,0	100,0

Źródło: Łomniewski 1970.

Z badań wynika (ryc. 1.2b), że w wodach Zatoki Puckiej jest 89,6% chlorków, 9,0% siarczanów i 1,4% węglanów. Ten ostatni składnik wskazuje na znaczny wpływ wód rzecznych na zawartość makroskładników w zatoce.

Ogólnie w badanych latach (2008–2017, dane WIOŚ Gdańsk) stężenie chlorków wahało się od 2,75 do 6,60 g/l, a średnie stężenie wynosiło 4,48 g/l. Zakres stężeń od 4,0 do 5,0 g/l występował najczęściej (ryc. 1.3). Natomiast stężenie siarczanów było o rząd wielkości niższe i zmieniało się w zakresie od 349 do 907 mg/l (średnia 608,90 mg/l). Niemal 80% danych mieściło się w zakresie od 500 do 700 mg/l. Suma stężeń węglanów i wodorowęglanów w wodach Zatoki Puckiej wahała się w niewielkim zakresie – od 79,5 do 123,11 mg/l.



Rycina 1.3. Częstość występowania stężeń jonów chlorkowych (Cl^-) (a), siarczanowych (SO_4^{2-}) (b), wodorowęglanów i węglanów (HCO_3^- i CO_3^{2-}) (c), magnezu (Mg^{2+}) (d) oraz wapnia (Ca^{2+}) (e) w wodach Zatoki Puckiej

Źródło: opracowanie na podstawie danych WIOŚ Gdańsk z lat 2008–2017.

Kolejność występowania kationów (Na^+, Mg^{2+} i Ca^{2+}) jest typowa dla wód morskich, czyli w najwyższym stężeniu występuje sód, a w najniższym wapń (ryc. 1.2c, tab. 1.3). Stężenie sodu w wodach Zatoki Puckiej zawierało się między 1,52 i 3,64 g/l (średnia 2,48 g/l). W przypadku magnezu wartość stężenia minimalnego była niemal trzykrotnie niższa od stężenia maksymalnego (odpowiednio 101,6 i 306,0 mg/l). Stężenie wapnia wahało się w niewielkim zakresie – od 87,00 do 121,00 mg/l).

Tabela 1.3. Stężenia głównych kationów w wodach Zatoki Puckiej – wartości ekstremalne, wartości średnie oraz odchylenia standardowe

Estymator	Parametr					
	Na^{+*}		Mg^{2+}		Ca^{2+}	
	mg/l	mval/l	mg/l	mval/l	mg/l	mval/l
Liczba pomiarów	92	92	105	105	105	105
Minimum	1518,00	66,03	101,60	8,36	87,00	4,34
Maksimum	3643,20	158,47	306,00	25,18	121,00	6,04
Średnia arytmetyczna	2475,61	107,68	245,03	20,16	104,93	5,24
Odchylenie standardowe	397,33	17,28	28,17	2,32	5,47	0,27

* Obliczono z danych dotyczących stężeń chlorków i wartości stosunku wagowego sodu do chlorków (Bolałek 1992).

Źródło: opracowanie na podstawie danych WIOŚ Gdańsk z lat 2008–2017.

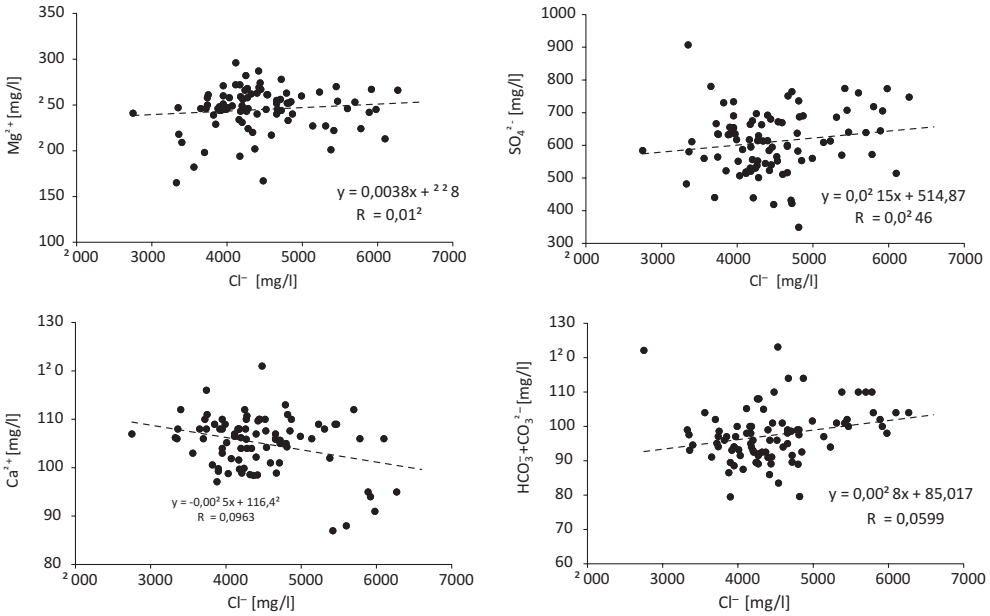
Anomalie, które występują w wodach zatoki w składzie makroskładników w porównaniu z wodami oceanów, są dobrze widoczne, gdy przedstawi się skład anionów w jednostkach stechiometrycznych (tab. 1.1) i dokona się klasyfikacji według Schoellera (1962, za: Macioszczyk 1987). Klasyfikacja ta została opracowana w 1955 r. i ma w dużej mierze charakter klasyfikacji genetycznej i polega na porównaniu klasyfikowanej wody z typową wodą oceaniczną. Schoeller przeprowadził podział m.in. na podstawie stężenia chlorków, siarczanów i wodorowęglanów oraz węglanów. Według niego woda oceaniczna pod względem stężenia chlorków to woda hiperchlorkowa o zawartości powyżej 700 mvalCl^-/l (to jest powyżej 24817 mg/l). Jak widać z danych zawartych w tabeli 1.1, stężenia chlorków w wodach Zatoki Puckiej wahały się od niemal 78 do 186 mval/l. Stąd wynika, że stężenia badanego składnika były nawet niemal dziesięciokrotnie niższe niż w oceanie. Zgodnie z omawianą klasyfikacją pod względem stężenia chlorków wody Zatoki Puckiej w 80% są wodami średniochlorkowymi o stężeniu 40–140 mval Cl^-/l i w 20% silnie chlorkowymi (od 140 do 420 mval Cl^-/l).

Pod względem zawartości siarczanów według klasyfikacji Schoellera wody oceaniczne są hipersiarczanowe (> 58 mval SO_4^{2-}/l, czyli > 2786 mg/l), a wody Zatoki Puckiej są wodami minisiarczanowymi (6 – 24 mval SO_4^{2-}/l). Wartość tego parametru była zawsze zawarta w tej granicy – wahała się od 7,27 do 18,88 mval/l (średnia 12,68±2,04 SO_4^{2-} mval/l). Średnie stężenie siarczanów w wodach Zatoki Puckiej jest

zatem niemal pięciokrotnie niższe niż w oceanach. Wody te należą jednocześnie do wód dalekich nasyceniu siarczanami, gdyż wyrażenie $[(rSO_4^{2-})\ (rCa^{2+})]^{0,5}$ jest dużo niższe od 70. Stąd wniosek, że w środowisku Zatoki Puckiej nie ma sprzyjających warunków do wytrącania siarczanu wapnia.

Wody Zatoki Puckiej pod względem alkaliczności, podobnie jak typowe wody morskie, należą w zdecydowanej większości do wód słabo węglanowych (75,2% danych), w których stężenie węglanów i wodorowęglanów jest poniżej 2 mval/l. Pozostałe 24,8% stanowią wody, w których suma stężeń wodorowęglanów i węglanów niewiele przekracza tę wartość (maksimum 2,46 mval/l) i należą do wód węglanowych normalnych.

Stężenia wszystkich jonów, z wyjątkiem wapnia, są dodatnio skorelowane ze stężeniem chlorków (ryc. 1.4). Fakt, że stężenie wapnia jest ujemnie skorelowane ze stężeniem chlorków, wskazuje na duży wpływ wód rzecznych na skład makroskładników w wodach Zatoki Puckiej. Wody rzeczne i ich znaczny udział w kształtowaniu składu chemicznego wód zatoki wpływa na stosunki między poszczególnymi jonami i chlorkami (tab. 1.4).



Rycina 1.4. Zależność pomiędzy zawartością chlorków i pozostałych makroskładników w wodach Zatoki Puckiej

Źródło: opracowanie na podstawie danych WIOŚ Gdańsk z lat 2008–2017.

Tabela. 1.4. Wagowe stosunki jonowe w wodach morskich

Rodzaj wody	SO_4^{2-}/Cl^-	$(HCO_{3-} + CO_3^{2-})/Cl^-$	Na^+/Cl^-	Mg^{2+}/Cl^-	Ca^{2+}/Cl^-	Źródło
Ocean	0,1400	0,0073	0,5555	0,0669	0,0214*	Culkin 1965
Południowy Bałtyk	0,1411	0,0197	0,5536	0,0673	0,0673*	Trzosińska 1977
Zatoka Gdańska	0,1437	0,0427	0,5507	0,0687	0,0330*	Młodzińska 1975
Zatoka Pucka	0,159	0,030	0,552	0,069	0,030	Bolałek 1992
Zatoka Pucka	0,136	0,022	–	0,054	0,023	WIOŚ Gdańsk (2008–2017)

* stężenie Ca^{2+} i Sr^{2+}

Źródło: opracowanie własne.

Stężenia makroskładników w wodach Zatoki Puckiej są niższe niż w oceanach i południowym Bałtyku i są kształtowane w dużej mierze dopływem rzecznym.

Literatura

Bolałek J., 1992, *Ionic macrocomponents of the interstitial waters of Puck Bay*, „Oceanologia" 33, 131–158.

Culkin F., 1965, *The major constituents of sea water* [w:] J.P. Riley, G. Skirrow (eds.), *Chemical oceanography*, London and New York: Academic Press.

Łomniewski K., 1970, *Oceanografia fizyczna*, Warszawa: PWN.

Macioszczyk A., 1987, *Hydrogeochemia*, Warszawa: Wydawnictwo Geologiczne.

Młodzińska Z., 1975, *Stężenie i skład chemiczny soli w Zatoce Gdańskiej*, „Studia i Materiały Oceanologiczne", KBM PAN 8, 65–94.

Schoeller H., 1962, *Les eaux Southerraines*, Paris: Masson (za: Macioszczyk 1987).

Trzosińska A., 1977, *Podstawowy skład jonowy wody bałtyckiej*, „Studia i Materiały Oceanologiczne", KBM PAN 17, 165–180.

WIOŚ, 2008–2017, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Gdańsk.

ISBN 978-83-8206-345-5

Wydawnictwo
Uniwersytetu
Gdańskiego

69,30 ZŁ (W TYM 5% VAT)