

**Ottersberg, 11 lutego 2008**

## **Raport nt. zastosowania Bentophos w jeziorze Silbersee**

### Wprowadzenie

Jezioro Silbersee jest około czterdziestoletnim jeziorem położonym niedaleko Stuhr, które zostało utworzone na terenie danej kopalni żwiru wydobywanego na cele budowy autostrady A1, która przebiega bezpośrednio na północ od jeziora. Jezioro jest popularnym miejscem kąpieli dla miasta Stuhr oraz pobliskich terenów, lecz jest także wykorzystywane jako teren wędkarski i dla generalnego wypoczynku. Od południowo-wschodniej strony jezioro graniczy z terenem kempingowym. Na północnym i południowym



*Fotografia 1: Jezioro Silbersee i otaczające tereny*

brzegu jeziora znajdują się dwie plaże z obszarem trawiastym dla opalania. Jezioro o powierzchni około 7 Ha jest otoczone drzewami. Od południa i wschodu jezioro graniczy z terenami rolniczymi (Fotografia 1). Największa głębokość jeziora wynosi 8 m, a osady mają dużą zawartość składników pokarmowych spowodowanych bezpośrednim napływem, rybami i powodziami (Fotografia 2). Zawartość fosforu w osadach wynosi około 1,000 mg P / kg suchej masy (zgodnie z pomiarami wykonanymi w 2006 r. przed podaniem preparatu). Około 40% z tej ilości stanowił fosfor dostępny biologicznie (Rysunek 1).

Po zmniejszeniu zawartości składników pokarmowych w jeziorze poprzez usunięcie pokładów głębokiej wody Instytut Dr. Nowak został zaangażowany przez gminę Stuhr w celu spowodowania stałego zmniejszenia poziomów składników pokarmowych poprzez usunięcie fosforanów. W 2005 r. usunięto około 18 kg fosforanów poprzez wypompowanie i usunięcie wody z najgłębszych miejsc jeziora. Jednakże duża ilość fosforanów znajdują się w osadach na dnie jeziora. Te fosforany mogą zostać powoli usunięte wyłącznie poprzez usunięcie wody. Stałe zmniejszenie

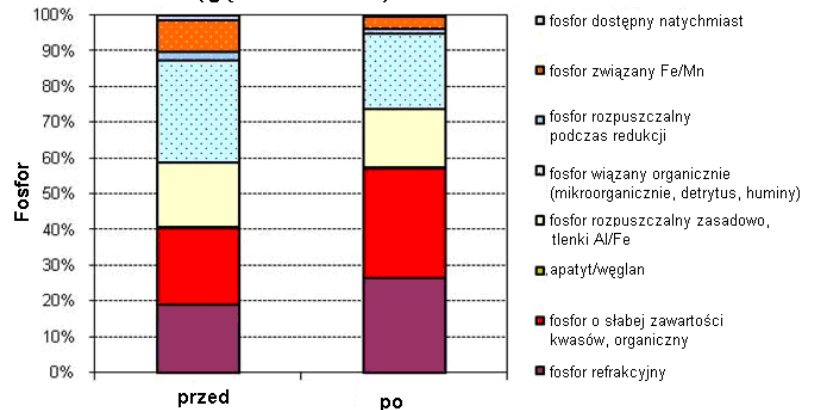


*Fotografia. 2: Woda przelewająca się do jeziora w późnych latach dziewięćdziesiątych z powodu powodzi*

poziomu fosforanów do wymaganego poziomu jest zadaniem na wiele lat. Usunięcie wody z najgłębszych części jeziora także nie wchodziło w rachubę, ponieważ spowodowane tym obniżenie poziomu wody, zwłaszcza a okresie letnim, mogłoby mieć niekorzystny wpływ na rekreacyjne wykorzystanie jeziora. Suche warunki istniejące na terenach otaczających jezioro mogłyby także zniszczyć naturalną osłonę i zniszczyć siedliska ptaków, ryb i owadów.

W dniach 14 i 15 listopada 2006 r. podano 21,5 ton Bentophosu do jeziora Silbersee w celu związania fosforu. Celem tego procesu było związanie fosforu w osadach i słupie wody i zmniejszenie uwalniania fosforu z osadów, który w przeciwnym przypadku mógłby zostać wykorzystany w procesach biologicznych. Spodziewano się, że w rezultacie pomoże to uniknąć zakwitów sinic obserwowanych w poprzednich latach.

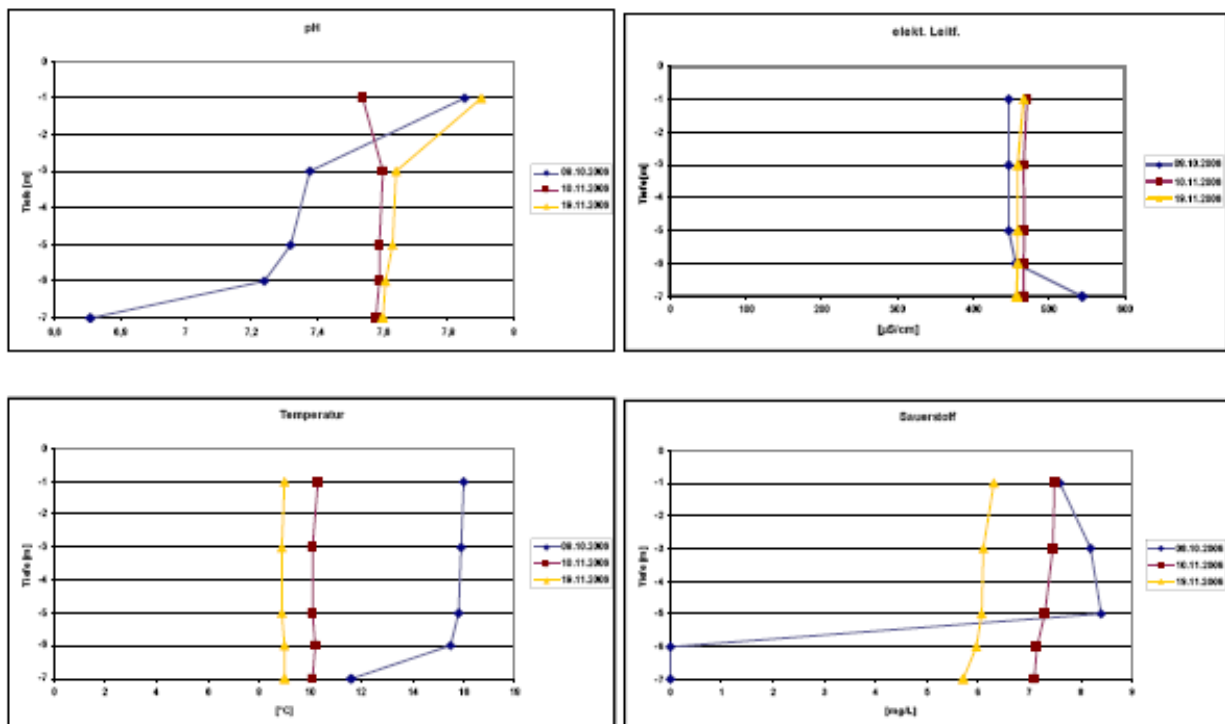
Formy tworzenia fosforu w sedymentacji Jeziora Srebrnego (głębokość 0-10 cm)



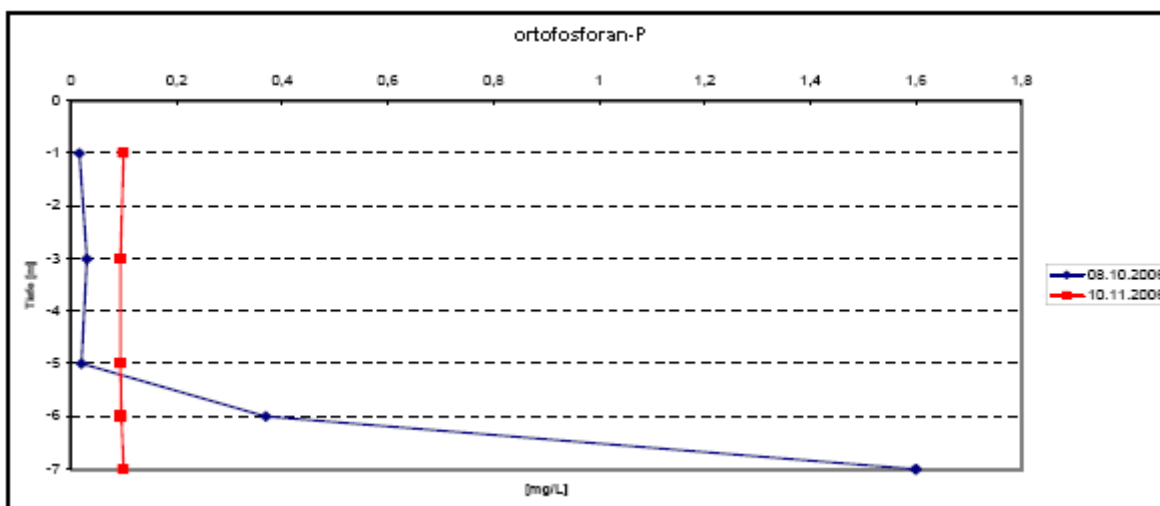
Rysunek 1: Frakcje fosforu w osadach e w jeziorze Sibersee przed i po podaniu preparatu (według Psennera). Zakropkowane obszary kolumn reprezentują fosfor dostępny biologicznie.

Sytuacja w trakcie okresu przeprowadzania zabiegu podawania preparatu

W okresie poprzedzającym zastosowanie Bentophosu woda była wyraźnie podzielona na warstwy. Na głębokości poniżej 5 metrów utworzyły się warunki beztlenowe (Rysunek 2). Przed zastosowaniem preparatu rozpoczął się proces destratyfikacji z powodu silnych wiatrów i do czasu rozpoczęcia podawania preparatu jezioro Silbersee uległo całkowitemu zmieszaniu. Warunki tlenowe sięgały dna jeziora na głębokości 7m a pH ustabilizowało się na poziomie 7,6. To spowodowało korzystne warunki do usunięcia fosforanów, ponieważ duża część całkowitego fosforu istniała w formie ortofosforanów i była równo rozłożona nad całym słupem wody. Stąd po zastosowaniu Bentophosu było możliwe osiągnięcie maksymalnej efektywności wiązania fosforanów w czasie wolnego opadania przez słup wody (Rysunek 3).



Rysunek 2. Parametry chemiczne wody, pH, przewodność, temperatura i rozpuszczony tlen.

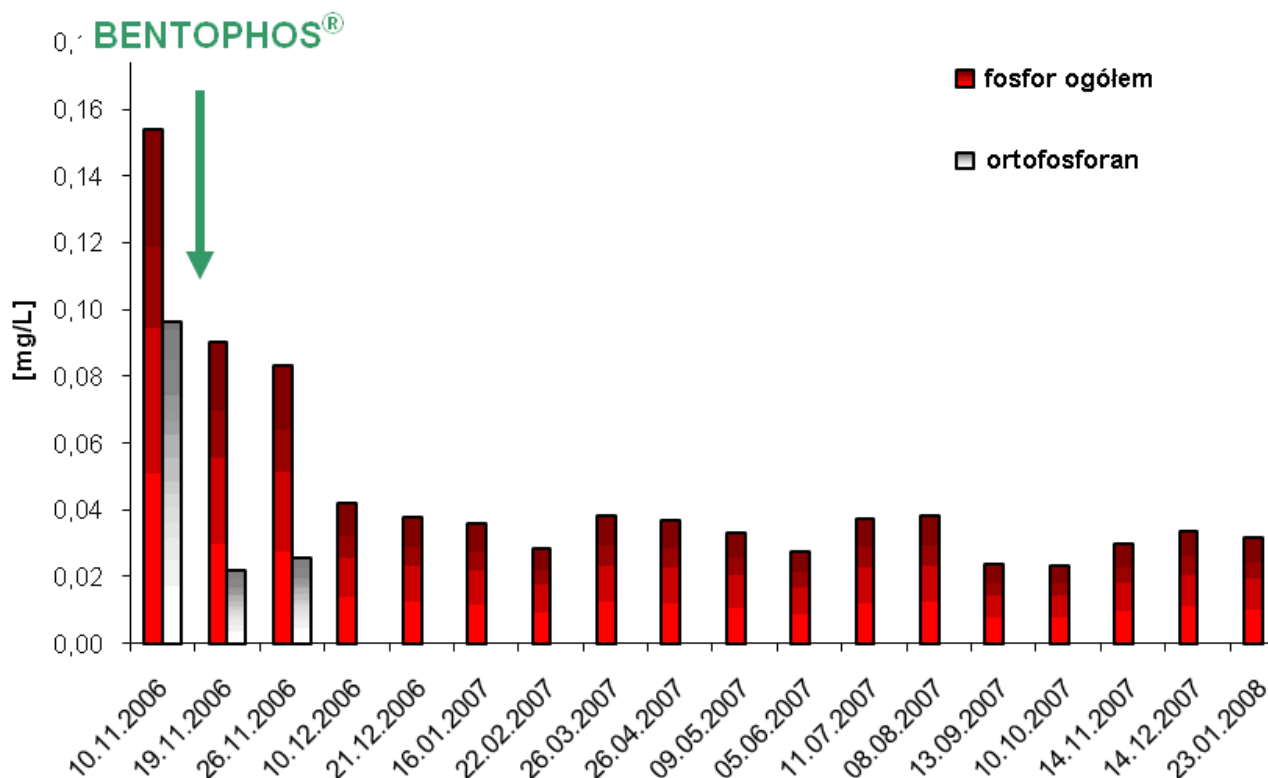


Rysunek 3: Rozłożenie ortofosforanów w słupie wody przed podaniem Bentophosu 14 i 15 listopada 2006 r.

### Stężenie fosforu po zastosowaniu preparatu

W trakcie podawania Bentophosu woda w jeziorze była regularnie monitorowana. Miesiąc po podaniu preparatu poziom ortofosforany w słupie wody zmniejszył się o 80% i obecnie wynosi 30 µg P/L (Rysunek 4).

### Srebrne jezioro



Rysunek 4: Tendencje dotyczące stężenia całkowitego fosforu i ortofosforanów w wodzie jeziornej

Badanie osadów przeprowadzone po podaniu preparatu wykazało bardzo stabilną sytuację pod względem fosforu. W rezultacie nie przewiduje się, aby związane fosforany zostały ponownie uwolnione z osadów.

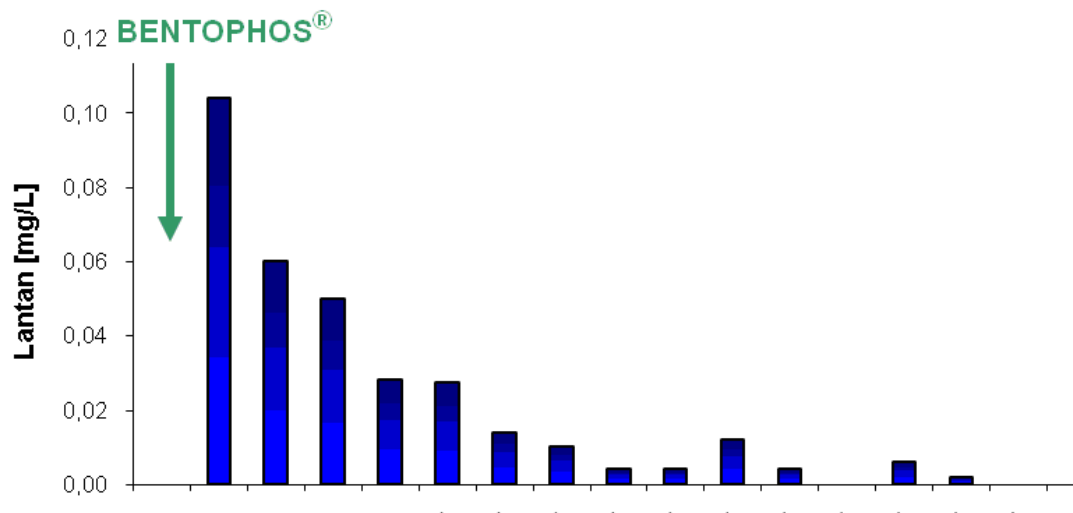
Stężenie lantanu w wodzie jeziornej i w rybach

Całkowite stężenie lantanu w wodzie jeziornej wyniosło 100 µg/L po zastosowaniu preparatu. W trakcie okresu monitorowania te wielkości spadły do poziomu 4 µg/L (Tabela 1 i Rysunek 5). Pomimo bardzo wietrznego okresu po zastosowaniu preparatu, kiedy siła wiatru wynosiła ponad 9 Bft, to nie zaobserwowano ponownego tworzenia się zawiesiny w jeziorze. Oznacza to, że zarówno lantan jak i fosforany zostały trwale związane w osadach.

Tabela. 1: Stężenie lantanu w jeziorze Silbersee po zastosowaniu preparatu (DIN 38406-E29:1999-05)

		26.03.07	26.04.07	09.05.07	05.06.07	11.07.07	08.08.07	13.09.07	10.10.07	14.11.07
Głębokość	1 m	mg/l	0,01	< 0,01	n.b.	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	3 m	mg/l	0,01	< 0,01	n.b.	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
	6 m	mg/l	0,01	0,01	n.b.	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	7 m	mg/l	0,01	0,01	n.b.	0,02	0,03	0,02	< 0,01	0,03

**Srebrne jezioro**



Rysunek 5: Stężenie lantanu w wodzie jeziornej po podaniu preparatu

Tabela. 2: Stężenie lantanu w Rybnach zarejestrowane w dniu 26.03.2007

Numer	Typ	Organ	La <sup>3+</sup> [mg/kg DW]
15	Okoń*	Wątroba	2,30
		Skóra	2,30
		Tkanka	0,12
1	Węgorz	Wątroba	0,32
		Skóra	2,20
		Tkanka	0,03

\*Okonie pochodzą tarła z tego samego roku (poprzedni rok) i miały długość do 10 cm

W celu kontroli akumulacji lantanu przez ryby w jeziorze Silbersee, tkanki i organy ryb złowionych w jeziorze po zastosowaniu preparatu zostały przebadane w laboratorium. Zgodnie z danymi przedstawionymi w Tabeli 2 lantan był wykrywalny. Większe ilości lantanu odkryto w skórze okoni (które szukają składników pokarmowych na dnie jeziora) niż w tkankach. Ponadto większe ilości lantanu odkryto w wątrobie i tkance okoni niż w wątrobie i tkance węgorzy, które polują na swoje pożywienie. Wątroby są organami detoksującymi i lantan, który jest także oczyszczany przez ludzi poprzez wątrobę, został także wykryty w wątrobach badanych ryb.

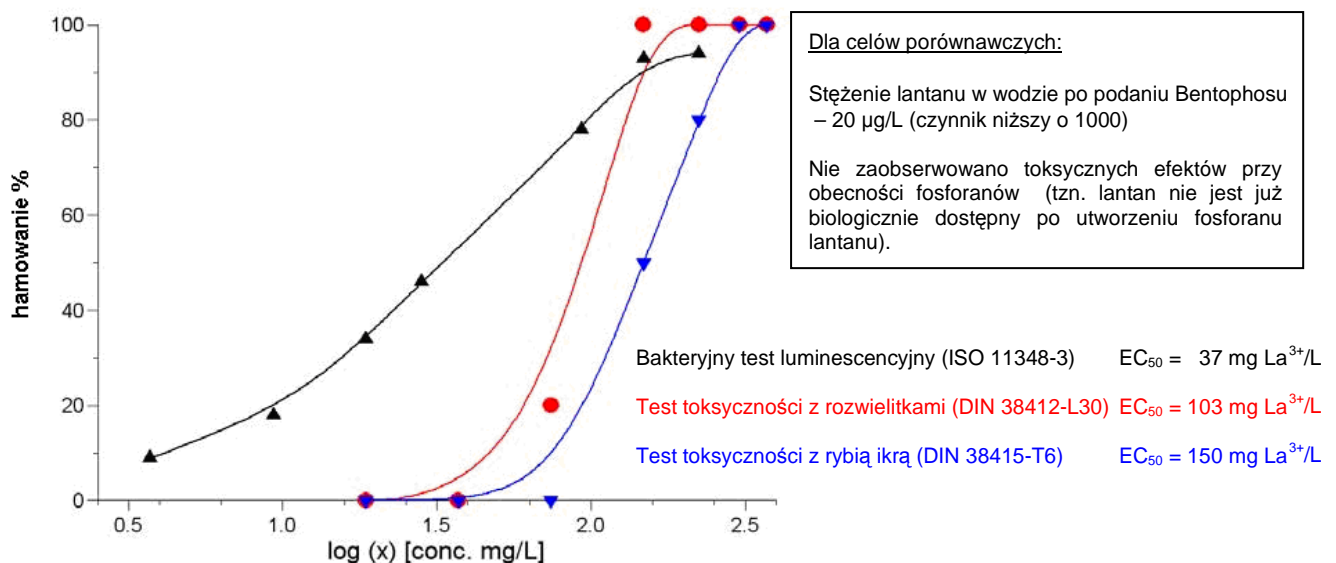
Niestety nie przeprowadzono żadnych testach na rybach przed zastosowaniem preparatu i stąd nie wiadomo, jaki jest poziom naturalnego stężenia lantanu w florze i faunie jeziora (pomiar wykazały, że osady jeziora Sibersee zawierają 12 mg lantanu / kg suchej masy przed zastosowaniem preparatu). W rezultacie zbadano ryby z podobnego zbiornika wodnego dla celów porównawczych. Instytut Dr Nowak obecnie nie jest w stanie mierzyć stężenie lantanu w ciałach stałych poniżej poziomu 5 mg/kg suchej masy. Jednakże są realizowane obecnie działania w celu zlokalizowania pobliskich laboratoriów, które mogą określać niższe poziomy stężenia, jednakże do dnia dzisiejszego nie udało się znaleźć takich laboratoriów. Niezwłocznie po znalezieniu takiego laboratorium dane zostaną uaktualnione.

Tabela 3: zawartość metali w tkance i organach ryb z jeziora referencyjnego z dnia 01.10.2007

Parametr	Metoda		Perca fluviatilis			Rutilus rutilus			Abramis brama			średnia
			Wątroba	Tkanka	Skóra	Wątroba	Tkanka	Skóra	Wątroba	Tkanka	Skóra	
Sucha substancja	ISO 11465:1996-12	%	24,9	21,1	44,5	24,4	21,6	40,9	24,8	20,6	32,9	26,8
Aluminium	ISO 11885-E22:1997-11	mg/kg TS	30	100	70	100	50	80	90	40	80	130
Miedź	DIN 38406-E29:1999-05	mg/kg TS	12	2	5	41	2	5	32	2	5	3
Cynk	DIN 38406-E29:1999-05	mg/kg TS	109	27	107	160	31	150	88	24	130	150
Kadm	DIN 38406-E29:1999-05	mg/kg TS	0,3	<0,2	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Rtęć	EN 12338-E31:1998-07	mg/kg TS	0,36	1,1	0,09	0,14	0,45	0,08	0,07	0,16	0,06	0,15
Nikiel	DIN 38406-E29:1999-05	mg/kg TS	2	<1	<1	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Lantan	DIN 38406-E29:1999-05	mg/kg TS	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

### Ocena ekotoksyczności lantanu

W celu prawidłowej oceny zastosowania w wodzie substancji zawierających lantan, przeprowadzono badania ekotoksyczności pod względem ostrej toksyczności lantanu. W tym celu zmierzono poziom efektywnego stężenia, w którym lantan ma toksyczny wpływ na badane organizmy. Badanie zostało przeprowadzone zgodnie ze wskazówkami standardów DIN dotyczących odpowiednich testów. Równolegle przeprowadzono testy z lantanem i odpowiadającym stężeniem fosforanów.



Rysunek 6: Relacja dawki do skuteczności pomiędzy lantanem a odpowiadającym badanym organizmem

Tabela. 4: Badanie rybiej ikry (zgodnie z DIN 38415 część 6, zmodyfikowane jako test kontaktowy)

Bentophos / wnęka [mg]	pH	O <sub>2</sub> [mg/L]	Koagulacyjna ikra (N)	Nie wytworzono metamerów (N)	Ogonek nie oddzielony od żółtka (N)	Nieokreślone bicie serca (N)	Suma martwych embrionów (%)
5	7	“	/	/	/	/	0
10	7	“	/	/	/	/	0
25	7	“	/	/	/	/	0
50	7	“	/	/	/	/	0
75	7	“	/	/	/	/	0
100	7	“	/	/	/	/	0
125	7	“	/	/	/	/	0
150	7	“	/	/	/	/	0
175	7	“	/	/	/	/	0
200	7	“	/	/	/	/	0
Kontrola wewnętrzne	6,8	9,5	/	/	/	/	0
Kontrola zewnętrzne	6,8	11,7	9	/	/	/	9

Uwagi: Kontrole zewnętrzne: 3.7 mg/l 3,4-roztwór dwuchloroaniliny, N=ilość

#### Wyniki:

Efektywne stężenie badanych organizmów (EC50) było co najmniej 1000 razy wyższe w warunkach testowych w porównaniu do poziomu lantanu mierzonego po zastosowaniu preparatu w Siberasee (Rysunek 5). Po dodaniu odpowiedniej ilości fosforanu do stężenia obserwowanego w jeziorze Siberasee, nie wykryto żadnych efektów toksycznych. Zmodyfikowany test rybiej ikry wykazuje, że nawet bezpośredni kontakt z ilością Bentophosu, która była cztery razy wyższa od standardowej dawki, nie będzie miał wpływu na wrażliwe organizmy wodne (Tabela 4). Po związaniu z fosforanami lantan nie jest dostępny biologicznie i stąd ilość lantanu zastosowana w jeziorze Bärensee nie będzie mieć toksycznego wpływu na organizmy żyjące w jeziorze.

#### Ocena

Wyniki z badania zastosowania Bentophosu przedstawiają pozytywny obraz rozwoju sytuacji w jeziorze Silbersee. Cele środków służących rekultywacji jeziora zostały do dnia dzisiejszego w pełni osiągnięte:

- w przeciągu miesiąca od zastosowania 21,5 t Bentophosu w jeziorze Silbersee, ze słup wody usunięto 100% ortofosforanów i 80% całkowitego fosforu
- od czasu podania preparatu, poziom ortofosforanów pozostaje poniżej granic wykrywalności na stałym poziomie około 30 µg/L, pomimo wzrostu temperatury w słupie wody, stratyfikacji jeziora i rozwoju warunków beztlenowych w dennej strefie wód. Oznacza to, że uwalnianie fosforu z osadów zostało do chwili obecnej prawie kompletnie zatrzymane.
- zastosowanie lantanu nie miało wpływu na florę i faunę jeziora Siberasee
- w związku z zawartością fosforu, status troficzny jeziora zmienił się z mocno eutroficznego na mezotroficzny w przeciągu zaledwie dwóch miesięcy.

Zastosowanie preparatu nie spowodowało całkowitego zniknięcia zakwitów sinic w jeziorze, chociaż zaobserwowane zakwity były o wiele mniejsze niż w poprzednich latach i nie zachodziła konieczność wprowadzania zakazu kąpeli w jeziorze. Chociaż lato 2007 r. było chłodniejsze od lata 2006 r. i bezpośrednie porównania są trochę utrudnione, to Instytut Dr Nowak jest bardzo zadowolony z uzyskanych wyników zastosowania preparatu. W przeciwieństwie do 2006 r., średnie temperatury na wiosnę 2007 r. były bardzo wysokie, co przyspieszyło proces wzrostu w jeziorze.

Stan jeziora będzie dalej monitorowany w 2008 r. W dennej warstwie wód jeziora rozwinęły się warunki beztlenowe w lecie 2007 r. i w przyszłości ta sytuacja będzie prawdopodobnie dalej występować. Bakterie osadowe najpierw wykorzystują tlen rozpuszczony w wodzie w celu rozkładania substancji organicznych. Kiedy tlen nie jest już dostępny bakterie przestawiają swój system oddechowy na azot. Prowadzi to do zmniejszenia poziomu azotu, co powoduje sytuację, gdzie azot staje się ograniczającym czynnikiem pokarmowym dla produkcji pierwotnej. To z kolei powoduje ograniczanie wzrostu alg takich jak sinice i okrzemki, chociaż z drugiej strony sinice są w stanie absorbować azot z powietrza atmosferycznego i nie są uzależnione od dostępności azotu w wodzie, który jest w niej dostępny w formie amoniaku lub azotanów. W takich warunkach sinice mają zdecydowaną przewagę nad innymi formami alg i są w stanie tworzyć duże zakwity.

Stąd bieżąca kontrola poziomu fosforanów jest bardzo ważna. Zmniejszeniu zasobów fosforu towarzyszy zmniejszenie rozkładu substancji organicznych przez mikroorganizmy. To z kolei powoduje krótsze okresy beztlenowe i pogorszenie warunków, w jakich mogą rosnąć sinice. W jeziorze Sbersee już się obserwuje oznaki takiego rozwoju sytuacji. Wkrótce po spadku temperatury wody powierzchniowej w jeziorze latem 2007 r., tlen ponownie się pojawił w dennych warstwach wody. W 2005 r. (przed zastosowaniem preparatu Bentophos) ten proces zajął znacznie dłuższy okres czasu. Innymi słowy, Biologiczne Zapotrzebowanie na Tlen jest w 2007 r. niższe niż w poprzednich latach. Obniżenie Biologicznego Zapotrzebowania na Tlen można przypisać tylko znaczącemu zmniejszeniu zasobów fosforu.