

**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU**

Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych



Łukasz Wyka

**Ocena chemoindykacyjna geoekosystemów
jako informacja diagnostyczna środowiska
przyrodniczego Wolińskiego Parku
Narodowego**

*Chemoindicative assessment of geoecosystems as diagnostic
information of the natural environment of Wolin National Park*

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Zbigniewa Zwolińskiego

Poznań 2024

Podziękowania

Serdeczne podziękowania składam Panu Prof. dr. hab. Zbigniewowi Zwolińskiemu za cierpliwość, wyrozumiałość, ogromną życzliwość oraz za motywację i wsparcie, które pomogły mi zrealizować tę pracę.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do Pana Prof. dr. hab. Marka Józwiaka i Pana Prof. UJK dr. hab. Rafała Kozłowskiego za możliwość przeprowadzenia badań laboratoryjnych w trakcie stażu naukowego w latach 2012–2013, odbywanego w Katedrze Ochrony i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach.

Dziękuję również Panu Prof. dr. hab. Andrzejowi Kostrzewskiemu oraz Panu Prof. UAM dr. hab. Jackowi Tylkowskemu za udostępnienie danych pomiarowych Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego ze stacji w Białej Górze, które pozwoliły na potwierdzenie niektórych prawidłowości.

Na koniec pragnę wyrazić głęboką wdzięczność mojej rodzinie, która nieustannie wspierała mnie swoją obecnością, dobrym słowem i cierpliwością, dając siłę do pokonywania kolejnych wyzwań.

Spis treści

1. Wstęp	6
1.1. Metody wskaźnikowe wykorzystywane w badaniach przyrodniczych.....	6
1.2. Znaczenie metod indykacyjnych w diagnozowaniu zachodzących zmian geoeekosystemów.....	8
1.3. Chemoindykacja jako źródło informacji o środowisku	13
1.4. Postawione problemy, cele i zadania badawcze	18
2. Obszar badań	19
2.1. Położenie i geomorfologia	19
2.2. Warunki klimatyczne.....	21
2.3. Warunki wodne.....	28
2.4. Gleby.....	32
2.5. Pokrycie terenu i użytkowanie ziemi	36
2.6. Fauna i flora	38
2.7. Antropopresja wyspy Wolin i WPN	40
2.8. Geoeekosystemy Wolińskiego Parku Narodowego.....	43
2.8.1 Wolińska Morena Czołowa	44
2.8.2 Równina Dargobądzka	45
2.8.3 Pojezierze Wolińskie	45
2.8.4 Obniżenie Świny.....	46
3. Koncepcja badań – metodyka	48
3.1. Stanowiska pomiarowe.....	50
3.1.1. Krajobraz moreny czołowej.....	51
3.1.2. Krajobraz pojezierny moreny dennej.....	54
3.1.3. Krajobraz pojezierny przedpola moreny czołowej	56
3.1.4. Krajobraz wydmy przedniej.....	58
3.1.5. Krajobraz moreny czołowej.....	60
3.1.6. Krajobraz nadbrzeżny akumulacyjny poddany presji człowieka	63
3.1.7. Krajobraz nadbrzeżny z martwym klifem moreny czołowej	65
3.1.8. Krajobraz moreny czołowej z porwakiem kredowym	67
3.1.9. Krajobraz moreny czołowej poddany presji człowieka	69
3.1.10. Krajobraz delty wstecznej	71
3.2. Badania terenowe.....	73
3.3. Badania laboratoryjne.....	74
3.4. Metody numeryczne	76
4. Zróźnicowanie przestrzenne chemoindykatorów na terenie Wolińskiego Parku Narodowego	78

4.1. Równowaga termodynamiczna.....	78
4.2. Parametry fizykochemiczne: temperatura, wilgotność, przewodność, pH, potencjał redoks	80
4.2.1. Temperatura.....	80
4.2.2. Wilgotność.....	81
4.2.3. Pomiar pH.....	81
4.2.4. Pomiar przewodności elektrolitycznej (SEC).....	82
4.2.5. Potencjał redoks.....	82
4.2.6. Wyniki pomiarów dla stanowisk pomiarowych	83
4.3. Zwartość metali	84
4.3.1 Sód.....	85
4.3.2 Potas	86
4.3.3 Magnez	88
4.3.4 Żelazo	89
4.3.5 Mangan	90
4.3.6 Miedź.....	91
4.3.7 Glin.....	93
4.4. Jony niemetaliczne	95
4.4.1 Jony azotu	95
4.4.2 Fosforany	97
4.4.3 Siarczany	98
4.4.4 Chlorki i fluorki.....	99
4.5. Stosunki ilościowe poszczególnych pierwiastków w badanych komponentach środowiska	101
5. Zmienność czasowa chemoindykatorów w obrębie geosystemów Wolińskiego Parku Narodowego	112
5.1. Zmienność składu chemicznego geosystemów w cyklu rocznym.....	112
5.2. Sezonowa zmienność chemiczna siedlisk buczyny pomorskiej	121
5.3. Sezonowa zmienność chemiczna roślin trawiastych w geosystemach WPN.....	129
6. Modele przemian chemicznych na terenie Wolińskiego Parku Narodowego	133
6.1. Geosystemy sukcesji pierwotnej i wtórnej.....	133
6.2. Modele przemian chemicznych stanowisk krajobrazu moreny czołowej	134
6.3. Modele przemian chemicznych – stanowiska krajobrazu moreny dennej	140
6.4. Modele przemian chemicznych – stanowiska krajobrazu nadzalewowego	140
6.5. Modele przemian chemicznych – stanowiska krajobrazu delty wstecznej.....	141
6.6. Modele przemian chemicznych – stanowiska krajobrazu wydmy przedniej	142
7. Dyskusja i prawidłowości	144
7.1. Chemoindykatory ogólne	144

7.2. Chemoidykatory selektywne	156
8. Wnioski	161
Literatura	166
Spis tabel	175
Spis rycin	176

1. Wstęp

1.1. Metody wskaźnikowe wykorzystywane w badaniach przyrodniczych

Ludzie od wieków obserwowali, że środowisko wokół nich zmienia się wskutek ich działalności lub pod wpływem procesów naturalnych. Jednym z najwcześniejszych dokumentowanych przypadków wykorzystania organizmów jako wskaźników warunków środowiskowych była praktyka Arystotelesa, słynnego greckiego filozofa. Znany jest z obserwacji reakcji ryb słodkowodnych umieszczonych w wodzie morskiej. Już średniowieczni rolnicy i ogrodnicy korzystali z roślin jako markerów, wiedząc, że ich preferencje dotyczące gleby, nasłonecznienia i temperatury odzwierciedlają jakość środowiska (Wiłkomirski 2013).

XIX wiek można uznać za początek wykorzystania metod wskaźnikowych w celu badań nad poszczególnymi cechami biocenozy lub biotopu. Obserwacje te doprowadziły do rozwoju konceptu bioindykatorów – gatunków wskaźnikowych, które służą jako mierniki specyficznych cech ekosystemu (Burger 2006). Z biegiem czasu metody wskaźnikowe stały się coraz bardziej zaawansowane i zróżnicowane, przestały ograniczać się do organizmów żywych, ale także do cech lub struktury czynników abiotycznych ekosystemów i geoekosystemów. Podstawową rolą wskaźnika (indykatora) są informacje o stanie badanego obszaru lub procesu.

Z racji na rozwój nauk przyrodniczych oraz metod pomiarowych konieczna stała się klasyfikacja metod indykacyjnych w celu ich efektywnego zastosowania w różnych badaniach i analizach środowiskowych. Ze względu na aktywność indykatorów w zajmowanej przestrzeni możemy je podzielić na (Richling, Solon 2002):

- panarealne – zachowują swoje właściwości indykacyjne na całym obszarze swego występowania;
- strefowe – zachowują właściwości diagnostyczne w określonej strefie klimatycznej;
- regionalne – zachowują swoje właściwości wskaźnikowe tylko w określonym regionie geobotanicznym / geoekosystemie;
- lokalne – ich aktywność indykacyjna obserwowana jest tylko na określonych obszarach.

Klasyfikacją, na którą szczególną uwagę zwraca niniejsza praca jest podział wskaźników ze względu na elementy/czynniki środowiska, które oceniają. Podziału takiego w latach 90. XX w. dokonali Kostrowicki i in. (1991). Wyróżnili oni wówczas:

- autoindykatory – dokonują oceny stanu i zmiany samego obiektu wskaźnikowego;
- pedoindykatory – oceniają stan i zmiany samego obiektu wskaźnikowego warunków glebowych i stopnia ich deformacji;
- litoindykatory – określają zmiany w strukturach litosfery;
- termoindykatory – oceniają zmiany mikro- i makroklimatyczne;
- hydroindykatory – dokonują oceny stanu i zmiany samego obiektu wskaźnikowego stanu czystości wód (w tym wskaźniki wód otwartych i podziemnych);
- chemoindykatory – określają zmiany chemiczne w środowisku przyrodniczym;
- sanoindykatory – oceniają właściwości zdrowotne naturalnych i wtórnych układów ekologicznych;
- indykatory krajobrazu – dokonują oceny procesu antropizacji krajobrazu (Kostrowicki i in. 1991; Richling, Solon 2002)

Istnieją inne podziały metod wskaźnikowych, charakterystyczne w określonych dziedzinach nauki. W latach dziewięćdziesiątych XX w. Międzynarodowa Unia Nauk Geologicznych (IUGS) wprowadziła koncepcję geoidyktorów, która ujednoliciła i uporządkowała różne wskaźniki stosowane w naukach geograficznych i geologicznych – łącznie 27 wskaźników (Berger 1997; Zwoliński 1998). W tym samym okresie (koniec XX w.) wprowadzono podział między bioindykacją a biomonitoringiem, co związane jest z podejściem jakościowym i kwantytatywnym do substancji chemicznych w środowisku (Markert 1993; Markert i in. 2003). Według definicji Markerta bioindykator to organizm (jego część lub zbiorowość organizmów), który zawiera informacje o jakości środowiska lub jego elementu. Biomonitor, z drugiej strony, to organizm (jego część lub zbiorowość organizmów), który zawiera informacje o aspektach ilościowych jakości środowiska. Biomonitor zawsze jest też bioindykatorem, ale bioindykator nie spełnia koniecznych wymagań dla biomonitora – stanowi grupę nadrzędną. Korzystając z tego rozdziału indykatorów można pokusić się również o wydzielenie spośród geoidyktorów, tych co będą pełnić rolę geomonitorów.

Metody wskaźnikowe stały się szeroko rozpowszechnionymi narzędziami stosowanymi w badaniach przyrodniczych do oceny stanu różnych aspektów środowiska naturalnego, takich jak jakość powietrza, wody, gleby czy różnorodność biologiczna. Standardowe badania fizyczne i chemiczne próbek środowiskowych nie oddają pełnego obrazu wpływu wprowadzanych zanieczyszczeń na populacje organizmów i ich wspólnoty. Nie dostarczają one również informacji na temat synergistycznych i antagonistycznych interakcji pomiędzy różnymi związkami. Z racji ograniczeń analitycznych i ekonomicznych, nie jest możliwe dokładne określenie wszystkich składników wody, gleby, powietrza czy substancji w organizmach żywych. Właściwie dobrana metoda bioindykacji lub/i geoindykacji, w tym

biomonitoring, pozwala na oszczędność czasu i nakładów finansowych, by dokonać obserwacji wpływu czynników zewnętrznych jak również wewnętrznych na ekosystemy (Markert 2008).

1.2. Znaczenie metod indykacyjnych w diagnozowaniu zachodzących zmian geoekosystemów

Geoekosystem to dynamiczny system naturalny, który obejmuje procesy i interakcje pomiędzy elementami geologicznymi, biologicznymi i chemicznymi na określonym obszarze. Podstawowymi właściwościami tego systemu są energia, materia i informacja (Kostrzewski, Zwoliński 1986; Kostrzewski 1993). Energia, zazwyczaj pochodząca od Słońca, uruchamia przepływy energii i materii, prowadząc do łańcucha przemian energetycznych i materialnych. Są one uzależnione od czynników globalnych takich jak klimat, regionalnych (ukształtowania i pokrycia terenu) i lokalnych -związanych z występowaniem określonych siedlisk gatunkowych, form ukształtowania terenu czy obiektów pochodzenia antropogenicznego. Materia w geoekosystemie jest deponowana w postaci osadów, które odzwierciedlają warunki panujące w danym miejscu przez okres od powstania do teraźniejszości. Można powiedzieć, że materia jest zapisem historii i ewolucji krajobrazu.

Informacja, zdaniem Kostrzewskiego, będąca efektem współdziaływania energii i materii, jest zakodowana w strukturach i osadach geoekosystemu. Informacje te mogą być krótko- lub długotrwałe, w zależności od odporności geoekosystemu na bodźce zewnętrzne.

Aby poznać kierunek rozwoju środowiska należy ustalić aktualny stan geoekosystemu zdefiniowany przez układ tych trzech elementów, tj. energii, materii i informacji. Zmiany w geoekosystemach postępują w różnym tempie w zależności od utrzymania równowagi pomimo ciągłej wymiany energii i materii. Monitorowanie przemian energetycznych i materialnych w geoekosystemach stanowi kluczowy element badań środowiskowych, które mają na celu zachowanie w dobrej kondycji poszczególnych obszarów naturalnych oraz/i prognozowanie kierunku dalszego ich rozwoju. Metody indykacyjne, które wykorzystują różne wskaźniki, są niezwykle istotne w diagnozowaniu tych zmian.

Jednym z najbardziej efektywnych narzędzi monitorowania geoekosystemów jest bioindykacja (Hawksworth, Rose 1976). Wykorzystuje ona organizmy żywe – bioindykatory, do badania jakości środowiska i identyfikowania zmian. Zmiany fizyczne i chemiczne mogą wpływać na wszystkie organizmy w ich otoczeniu, ale najbardziej przydatne są te, które reagują silnie lub selektywnie na dane obciążenie (np. daną substancją, pierwiastkiem). Dobór właściwych gatunków do bioindykacji powinien spełniać określone warunki:

- bioindykator powinien wykazywać właściwości selektywne lub /i akumulacyjne;

- gatunek winien występować w odpowiednio dużych populacjach;
- identyfikacja cech organizmu wskaźnikowego musi być łatwa i reprezentatywna w pobranych próbkach;
- gatunek powinien występować w różnych siedliskach;
- pobrany materiał musi być zdolny do analizy fizykochemicznej (chemicznej).

Rozumienie wymagań życiowych i fizjologii grzybów, roślin oraz zwierząt, wraz z poznaniem granic ich tolerancji na różnorodne czynniki środowiskowe, umożliwia ich wykorzystanie jako bioindykatorów zanieczyszczeń (Jaśkowska 2008). Obecność lub ograniczenie występowania danego organizmu (populacji) w ekosystemie jest skutkiem zmian, które zachodzą w środowisku z biegiem czasu i przestrzeni. Reakcja tych organizmów to efekt wpływu kombinacji zanieczyszczeń i ewoluujących warunków w ich biotopie. Zmiany w biologicznej jakości geosystemu mogą prowadzić do obserwacji postępującej degradacji, jak również wcześniejszych efektów nadmiernej eksploatacji zasobów naturalnych (Szoszkievicz 2003).

Przykładem biologicznego wskaźnika zanieczyszczenia powietrza stanowią porosty. Są to organizmy złożone z komponentu grzybowego i glonowego, żyjące w relacji symbiotycznej. Grzyb zwykle należy do klasy workowców (*Ascomycetes*) i formuje na plechach porostu miniaturowe owocniki. Z kolei glon często reprezentuje rzędy zielenic właściwych, np. chlorokokowców (*Chlorococcales*). Grzyb i glon razem tworzą organizm symbiotyczny o specyficznych właściwościach, który dzięki swoim cechom anatomicznym i sposobowi odżywiania może zasiedlać miejsca często niedostępne dla innych form życia (Hawksworth, Rose 1976).

Porosty, nie posiadają korzeni, a wodę, substancje pokarmowe oraz zanieczyszczenia powietrza pobierają przez całą powierzchnię plechy. Plechy, mające postać różnobarwnych ziarnistych lub skorupiastych nalotów, łusek, listków czy krzaczków (Wilga 2002), wykazują dużą higroskopijność, co sprawia, że szybko absorbują zanieczyszczenia powietrza. Ważną cechą porostów jest ich duża wrażliwość na zmiany warunków siedliskowych, głównie spowodowane czynnikami antropogenicznymi. W związku z tym, gatunki porostów są wybierane do badań związanych z tolerancją na zanieczyszczenia powietrza. Wrażliwość poszczególnych gatunków może znacząco różnić się w zależności od typu substancji toksycznej i rodzaju podłoża, na którym rosną. Na przykład, w odpowiedzi na zanieczyszczenie powietrza, gatunki porostów rosnące na podłożach neutralnych wykazują większą wytrzymałość niż te rosnące na substratach kwasowych (Jóźwiak 2007).

Znane jest także zjawisko preferencji porostów do roślin gospodarzy. Na przykład, gatunki takie jak *Evernia prunastri*, *Hypogymnia physodes* i *Lecanora conizaeoides* preferują rosnąć

na świerku zwyczajnym (*Picea abies*) niż na sośnie zwyczajnej (*Pinus sylvestris*), która ma bardziej kwaśną korę (Bates i in. 1996). Z uwagi na cechy morfologiczne, anatomiczne oraz wrażliwość, porosty są wykorzystywane między innymi w tak zwanej skali porostowej, umożliwiającej określenie stopnia zanieczyszczenia powietrza przez dwutlenek siarki. Wysokie stężenia SO₂ prowadzi do zaniku chlorofilu, zielonego barwnika, który jest niezbędny dla procesu fotosyntezy. Gdy fotosynteza zostaje zahamowana, glony nie są w stanie produkować materii organicznej i zaczynają zamierać (Borja 2018).

Rośliny wyższe, takie jak drzewa, mogą także skutecznie pełnić rolę wskaźników zanieczyszczenia powietrza. Nagonasienne, takie jak sosna zwyczajna (*Pinus silvestris*), jodła pospolita (*Abies alba*) i świerk pospolity (*Picea abies*), wykazują szczególną wrażliwość na kwaśne opady, które są charakterystyczne dla emisji przemysłowej (Traczewska 2011). Drzewa te rosnące w obszarze o dużej emisji zanieczyszczeń wykazują symptomy takie jak skrócenie i częste zrzucanie igieł, ich żółknięcie i brązowienie, utrata elastyczności i zmiana barwy kory, mogą mieć również zdeformowane konary. Pierwszym drzewem liściastym, które wykazywało wyraźne symptomy związane z zanieczyszczeniem powietrza, był buk zwyczajny (*Fagus sylvatica*). W przypadku dużego zanieczyszczenia można zaobserwować następujące objawy w pokroju rośliny: żółknięcie i przedwczesne opadanie liści, ich zwijanie wzdłuż nerwu głównego, łamliwość pędów i odpadanie płatków kory (Taylor, Dobson 1989).

Analizy jakości powietrza na podstawie stanu drzew mogą obejmować zarówno pojedyncze drzewa, skupiska drzew, jak i całe lasy. Obserwacja ulistnienia drzew umożliwia monitorowanie zmian poziomu zanieczyszczenia powietrza w relatywnie krótkim czasie (dwa lub trzy lata), podczas gdy ocena skupisk drzew wymaga znacznie dłuższego okresu.

Drzewa, zwłaszcza iglaste jak sosna, jodła czy świerk, są często wykorzystywane do oceny stopnia zanieczyszczenia ekosystemów leśnych. Są one wrażliwsze na zanieczyszczenia środowiska niż drzewa liściaste, ponieważ igły utrzymują się na drzewie przez kilka lat (Kovács, 1992) i są zatem narażone na działanie szkodliwych substancji przez dłuższy czas niż liście drzew liściastych, które są zrzucane każdej jesieni.

Jako wskaźniki jakości i ilości zanieczyszczeń leśnych służą cechy drzew, takie jak wygląd, kształt, wielkość i rozmieszczenie liści, oraz stan kory. Defoliacja, czyli ubytek liści, jest wskaźnikiem charakteryzującym ogólny stan zdrowia drzewa. Służy jako podstawowa cecha morfologiczna korony drzewa do oceny poziomu jego uszkodzenia (Jaszczak 2005). Defoliację definiuje się jako procentowy ubytek powierzchni asymilacyjnej drzewa w stosunku do pełnej powierzchni asymilacyjnej drzewa referencyjnego o danym typie morfologicznym korony. Defoliację ocenia się dla całej korony drzewa, pomijając dolne gałęzie, które obumierają w

naturalnym procesie „czyszczenia”, prowadzącym do wykształcenia pnia. Metoda ta znajduje zastosowanie w monitoringu lasu, wielkoobszarowej inwentaryzacji stanu lasu, wyznaczaniu stref jego uszkodzenia (Traczewska 2011).

Bioindykację szeroko wykorzystuje się do monitorowania środowiska wodnego. W odniesieniu do oceny jakości wody w danym zbiorniku wciąż stosuje się system saprobowy, opracowany przez Kolkwita i Marssona (1908–1910). Odnosi się on do relacji pomiędzy stopniem zanieczyszczenia organicznego wody, liczebnością i różnorodnością gatunkową organizmów, a zawartością tlenu i dwutlenku węgla w wodzie. System ten dzieli wody na trzy klasy: polisaprobową (bardzo zanieczyszczoną), mezosaprobową (średnio zanieczyszczoną) i oligosaprobową (czystą), z gatunkami wskaźnikowymi dla każdej klasy. Na przestrzeni lat dokonano różnych modyfikacji i rozszerzeń systemu saprobowego, które doprowadziły do wyodrębnienia 9 klas jakości wody na podstawie indeksu saprobowości (Tab. 1.1).

Tab. 1.1. Klasyfikacja jakości wody wg systemu saprobowego (wg Traczewskiej 2011)

Strefa	Ocena	Właściwości pod względem zanieczyszczeń organicznych
Katarobowa	-1	woda do picia, woda najczystsza
Ksenosaprobowa	0	woda czysta, niezanieczyszczona, strefa biologicznie uboga
Oligosaprobowa	1	woda czysta, zdrowa biocenoza, niedotknięta silnym zanieczyszczeniem, strefa wędkowania
Betamezosaprobowa	2	zanieczyszczenie lekkie i średnie, strefa żyzna
Alfamezosaprobowa	3	wyraźnie zanieczyszczona, aktywny rozkład związków organicznych, strefa umiarkowanej biodegradacji
Polisaprobowa	4	silnie zanieczyszczona, degradacja związków organicznych, aktywny rozkład bakteryjny
Izosaprobowa	5	aktywny rozkład, degradacja ścieków, ścieki
Metasaprobowa	6	septyczna, rozkład ścieków, strefa h ₂ s
Hipersaprobowa	7	silny rozkład, zagniwanie, ścieki przemysłowe
Ultrasaprobowa	8	strefa abiotyczna poprzedzająca rozkład, wody martwe

Indeks (wskaźnik) saprobowy wody w danej próbce oblicza się ze wzoru (Traczewska 2011):

$$S = \frac{\sum(sh)}{\sum h}$$

gdzie:

S – indeks saprobowy stanowiska (próbki),

s – wartość saprobowości dla każdego z gatunków wskaźnikowych,

h – częstotliwość występowania każdego z gatunków, wyznaczona na podstawie procentowego udziału każdego gatunku wskaźnikowego w ogólnej liczbie wszystkich organizmów

Alternatywą dla systemu saprobowego są skale wskaźnikowe, które wykorzystują gatunki zwierzęcych organizmów wodnych posiadających wąską tolerancją na wzrost / spadek stężenia danej substancji w pożywieniu (Zelinka, Marvan 1961). Sinice to jedne z najbardziej widocznych bioindykatorów. W sytuacji, gdy woda jest zanieczyszczona, bakterie te gwałtownie proliferują, co objawia się niebieskozielonym zabarwieniem wody i powstawaniem lepkiej, piankowej powłoki na jej powierzchni. Natomiast obecność takich bioindykatorów jak pijawki, mech zdrojki czy pstrąg potokowy sygnalizuje, że mamy do czynienia z wodą o wysokiej czystości (Łabno 2006).

Skomplikowanym elementem do diagnozowania zmian w geosystemach są gleby, ponieważ materia w nich zawarta, gromadzona przez lata i wieki, może być różnego pochodzenia. Często skupiamy się na efektach zanieczyszczeń na glebowe organizmy, które mają bezpośredni kontakt z glebą lub infiltrującą wodą. Biodostępność materii gleby zależy od wielu czynników, takich jak zawartość substancji organicznej, pierwiastki śladowe, pH i nawodnienie gleby. Znalezienie gleb referencyjnych jest trudne, co skłania do opierania się na wynikach badań terenowych. Dane dotyczące obiegu materii mogą być efektywnym wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia gleby i zakłóceń w geosystemie. Obserwacje pokazały, że zanieczyszczenia metalami ciężkimi mogą hamować procesy rozkładu i prowadzić do akumulacji ściółki w ekosystemach leśnych, co z kolei powoduje niedobór składników odżywczych i spadek produktywności (Augustyniak i in. 2002; Traczewska 2011).

Zmiany w cyklu obiegu materii są uważane za bardziej czułe wskaźniki ekologiczne niż zmiany populacyjne lub w strukturze biocenozy. Zanieczyszczenia środowiska mierzalnie wpływają na szybkość rozkładu detrytusów zarówno w warunkach naturalnych, jak i laboratoryjnych, ale ocena wtórnych efektów, takich jak zaburzenia w zespołach organizmów uczestniczących w rozkładzie martwej materii organicznej, jest kłopotliwa. Wielkość i kondycja organizmów glebowych są także zależne od szeregu czynników, takich jak wilgotność, obecność roślin i składników pokarmowych.

Drugą grupą metod indykacyjnych, która uzupełnia wiedzę nt. zmian w geosystemach jest geoindykacja. Polega ona na wykorzystaniu wskaźników geologicznych i geomorfologicznych do oceny stanu abiotycznego geosystemów. Indykatory te mogą obejmować zmiany w składzie mineralnym gleby, erozję, sedymentację czy też zmiany w strukturze krajobrazu (formowanie się wydym, pozycja linii brzegowej). Geoindykacja jest kluczowa w diagnozowaniu procesów takich jak erozja gleb, osuwiska czy wzrost poziomu morza, które mają zasadnicze znaczenie dla zdrowia geosystemów. Dużym i ważnym programem, w którym wykorzystuje się liczne geowskaźniki są badania prowadzone w ramach Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego (ZMŚP). Metodologia programu ZMŚP podporządkowana jest

kompleksowemu ujęciu funkcjonowania środowiska przyrodniczego (Kostrzewski 1995). Wykorzystanie zarówno bioindykatorów jak i geoindykatorów w badaniach poszczególnych geoeosystemów pozwala na pełniejsze zrozumienie procesów kształtujących środowisko.

W niniejszej pracy skupiono się na jednej z metod indykacyjnych, tj. chemoindykacji. Polega ona na wykorzystaniu wskaźników chemicznych do monitorowania przemian w geoeosystemach. Wskaźniki te mogą obejmować poziomy konkretnych pierwiastków i związków chemicznych w środowisku biotycznym i abiotycznym, a ich rolą jest określenie zmian w przepływie materii w geoeosystemie.

Wykorzystanie metod indykacyjnych wskaźników umożliwi precyzyjne śledzenie wpływów antropogenicznych na środowisko, co jest kluczowe dla skutecznego zarządzania środowiskiem i ochrony bioróżnorodności.

1.3. Chemoindykacja jako źródło informacji o środowisku

Cała materia zawarta w środowisku to różnego rodzaju pierwiastki i ich połączenia w cząsteczki i związki chemiczne. Ustaleniem stosunków ilościowych substancji w przyrodzie i ich obiegiem zajmuje się geochemia. Na podstawie ogólnych prawidłowości geochemia próbuje rozwiązać problemy rozmieszczenia pierwiastków w obrębie poszczególnych systemów geologicznych, w zależności od ich składu petrograficznego, wieku, frakcji, tektoniki, dostępu do wody i wielu innych czynników. Znając skład ilościowy i jakościowy substancji w danym miejscu można obserwować ich okresowe zmiany w czasie. Porównując obszary o podobnej charakterystyce standaryzuje się poszczególne zakresy stężeń określonych substancji, aby diagnozować kondycję badanego elementu środowiska.

Usystematyzowane pomiary chemiczne wytypowanych ekosystemów/geoeosystemów pozwalają na określenie zmian i ich przyczyn naturalnych oraz antropogenicznych. To z kolei daje możliwość poszukiwania działań na rzecz ochrony środowiska i jej komponentów oraz na wypracowaniu strategii zarządzania niektórymi substancjami, np. ograniczenia stosowania określonych związków chemicznych w przemyśle czy rolnictwie.

Skorupa ziemski zawiera wiele pierwiastków, z których dominujące to tlen (O), krzem (Si), glin (Al), żelazo (Fe), wapń (Ca), sód (Na), potas (K) i magnez (Mg). W połączeniu z tlenem tworzą one główne minerały, takie jak kwarc, (SiO_2), skalenie (przede wszystkim KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$) i pirokseny (MgSiO_3 , FeSiO_3) (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Woda morska składa się głównie z wody (H_2O), ale zawiera także duże ilości rozpuszczonych soli i minerałów. Najważniejsze z nich to chlorek sodu ($NaCl$), siarczan (SO_4^{2-}), magnez (Mg^{2+}), wapń (Ca^{2+}) i potas (K^+).

W ekosystemach lądowych zawartości niektórych pierwiastków są wyższe, bo są one niezbędne do rozwoju określonych gatunków. Pierwiastki te, tj. węgiel (C), azot (N), siarka (S), fosfor (P), potas (K), wapń (Ca) i magnez (Mg) są kluczowymi składnikami związków organicznych, takich jak cukry, białka i lipidy oraz uczestniczą w różnych cyklach biogeochemicznych. Statystyki globalnych ilości poszczególnych pierwiastków na Ziemi nie dają żadnego wzorca, który służyłby jako odnośnik, bo każdy geosystem ma odmienny skład, uwarunkowany panującymi procesami, transportem materii wywołanym przez różne siły oraz siedliskiem określonych organizmów.

W celu lepszego rozpoznania przepływu pierwiastków w środowisku, w tym zachodzących zmian w czasie dokonuje się ustalenie tła geochemicznego. Tło geochemiczne odnosi się do naturalnej, zawartości pierwiastków chemicznych w określonym środowisku wodnym lub lądowym. Jest to standard, który umożliwia identyfikację anomalii geochemicznych – stężeń pierwiastków różniących się od normy. Anomalie mogą być dodatnie (stężenia powyżej tła geochemicznego) lub ujemne (stężenia poniżej tła geochemicznego). Dodatnie anomalie geochemiczne zwykle sygnalizują obecność złóż metali lub źródeł zanieczyszczeń środowiska spowodowanych przez człowieka. Ujemne anomalie mogą natomiast wskazywać na niedobór pierwiastków kluczowych dla funkcjonowania ekosystemów, w tym życia roślin, zwierząt i ludzi.

Wykrywanie i analiza tła geochemicznego oraz anomalii geochemicznych są zazwyczaj przeprowadzane za pomocą zaawansowanych technik statystycznych. W Polsce dokonano określenia tła geochemicznego w latach 90. XX w. Przyjmuje się, że rozkłady zawartości pierwiastków chemicznych w środowiskach geologicznych mają charakter logarytmiczno-normalny, co po transformacji umożliwia określenie tła geochemicznego i anomalii geochemicznych na podstawie wartości średniej geometrycznej ± 2 (Lis, Pasieczna 2001). Jednakże, warunki środowiskowe są często znacznie bardziej skomplikowane, z nakładającymi się efektami naturalnymi i antropogenicznymi, prowadzącymi do złożonych, wielomodalnych i skrajnie skośnych rozkładów. W takich przypadkach, bardziej przydatnymi miarami mogą być mediana i percentyle, z tłem geochemicznym zdefiniowanym pomiędzy 5. a 95. percentylem, a wartości powyżej i poniżej tych granic kwalifikowane jako ujemne i dodatnie anomalie geochemiczne.

Mapy geochemiczne, opracowane na podstawie tych danych, ilustrują tło geochemiczne i anomalie na terytorium Polski. Analiza czynnikowa głównych składników pokazuje, że tło

geochemiczne jest związane z budową geologiczną obszaru, a zmienność konkretnych pierwiastków, takich jak Al, Ba, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V i Y, prawdopodobnie wiąże się ze składem mineralnym gleb (Lis, Piaseczna 1998).

Badanie właściwości chemicznych indywidualnych komponentów układów przyrodniczych oraz mechanizmów transportu substancji chemicznych w geosystemach doprowadziło do pojęcia krajobrazów geochemicznych, znanych także jako geochemia krajobrazu. Dziedzina ta różni się od geochemii geologicznej, koncentrując się na reakcjach chemicznych zachodzących w temperaturze poniżej 100°C, w obecności tlenu, przy standardowym ciśnieniu atmosferycznym (1013 hPa) i z udziałem organizmów żywych. Przebieg tych procesów geochemicznych jest zależny od cyklu wodnego i energii słonecznej, z wodą jako głównym nośnikiem migrujących elementów oraz procesem wietrzenia jako źródłem materiału transportowanego. Czynnikiem, który warunkuje przebieg zjawisk badanych przez geochemię krajobrazu jest produkcja materii organicznej (Migaszewski, Gałuszka 2007).

W ramach tej koncepcji geochemii krajobrazów niezbędne jest zrozumienie relacji między sąsiadującymi jednostkami. Wśród różnych typów krajobrazów można wyróżnić takie jak: autonomiczny (eluwialny), eluwialno-akumulacyjny, akumulacyjno-eluwialny, transeluwialny, superakwalny, i subakwalny (Richling, Solon 2002).

Interakcje między tymi krajobrazami są określane jako sprzężenia geochemiczne, a ich typ zależy od charakteru wymiany substancji między poszczególnymi jednostkami. Klasyfikacja krajobrazów geochemicznych odbywa się poprzez jakościową i ilościową analizę migracji wodnej i atmosferycznej pierwiastków, z uwzględnieniem cyklu biologicznego. Krajobraz jest tu postrzegany jako złożony układ dynamiczny, a pełne zrozumienie różnorodności terenu na każdym poziomie hierarchii taksonomicznej jest możliwe dzięki badaniu procesów na poziomie jonów (Ostaszewska 1992).

Rozwój nauk przyrodniczych prowadzi do wniosku, że najbardziej kompleksowa ocena jakości środowiska powinna uwzględniać dane zarówno z geomonitoringu, biomonitoringu, jak i monitoringu chemicznego. Geomonitoring dostarcza danych ilościowych i jakościowych o elementach przyrody nieożywionej, umożliwiając ocenę stanu diagnostycznego środowiska, jak również podjęcie ewentualnych działań w kierunku właściwego zarządzania tymi elementami, czy wręcz ich geoochrony. Biomonitoring, opierając się na ilościowych i jakościowych danych dotyczących specyficznych organizmów wskaźnikowych, dostarcza cennych informacji na temat ogólnego stanu danego ekosystemu/geosystemu. Ponadto, umożliwia określenie biotycznych parametrów jego składowych, w tym efektów antropogenicznych i obecności różnych substancji. Monitoring chemiczny dostarcza

szczegółowych informacji o aktualnym stanie chemicznym i fizycznym środowiska w momencie pomiaru. Do dokładnej oceny stopnia zanieczyszczenia wody, gleby i powietrza niezbędna jest jednak duża liczba pomiarów przeprowadzonych w różnych warunkach i momentach czasowych.

Niniejsza praca poświęcona jest chemoindykatorom, które mogą posłużyć do określenia zmian w geoekosystemach jako metoda bioindykacyjna jak również geoindykacyjna.

Dotychczasowe badania chemoindykacyjne opierają się głównie na opisie bioindyktorów, które są szczególnie wrażliwe na zmiany chemiczne geoekosystemu na którym występują. Zawartość metali śladowych takich jak Zn lub Cd w roślinach jest miernikiem stanu zanieczyszczenia środowiska (Kabata-Pendias, Pendias 1999; Świercz 2004). Poprzez rośliny dochodzi też do włączania w obieg biologiczny wielu szkodliwych substancji potęgujących efekt degradacji (Sosnowski i in. 2008). Przykładem może być sosna zwyczajna (*Pinus silvestris*), która łatwo akumuluje różne składniki chemiczne będące zanieczyszczeniami atmosferycznymi. Sosnę można zastosować jako bioindykator SO_2 , a także wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i metali ciężkich (Migaszewski, Gałuszka 2007).

Określone związki chemiczne informują również o dynamice zmian zachodzących w środowisku naturalnym. Ważnym czynnikiem kształtującym geoekosystem jest tempo rozkładu materii organicznej. W warunkach ograniczonego dostępu tlenu, np. w środowisku wodnym lub w glebie degradacja martwej materii może nastąpić na drodze innych reakcji utleniania. Wskaźnikiem, który można zastosować do określenia jakości czynników utleniających jest zawartość jonów NO_3^- służących jako akceptor elektronów, ulegając redukcji do NO_2^- , NH_4^+ , NO_2 lub azotu cząsteczkowego (VanLoon, Duffy 2008).

Zasadnicze znaczenie w ocenie jakości opadów atmosferycznych odgrywa ich zakwaszenie, które może prowadzić do negatywnych zmian w środowisku glebowym, roślinnym i zwierzęcym. Chemoindykatorem, który bada tę problematykę jest wskaźnik pH opadów atmosferycznych (W_{pH}). Szpikowski (2012) wyraził go jako stosunek między udziałem opadów o silnie obniżonym pH a opadami o pH normalnym w określonym okresie pomiarowym (na przykład w ciągu roku).

$$W_{\text{pH}} = \text{FP}_{(\text{pH}<4,1)} / \text{FP}_{(\text{pH } 5,1-6,1)}$$

W_{pH} – wskaźnik pH opadów atmosferycznych [-]

$\text{FP}_{(\text{pH}<4,1)}$ – frekwencja (roczna) opadów o pH silnie obniżonym [%]

$\text{FP}_{(\text{pH } 5,1-6,1)}$ – frekwencja (roczna) opadów o pH normalnym [%]

Poziom pH wody może wskazywać na różne zmiany środowiskowe, takie jak zanieczyszczenie kwasami lub zasadowe spływy. Kwaśne deszcze, spowodowane SO_2 i NO_2 , mogą prowadzić do obniżenia pH wód powierzchniowych. Mniejsza wartość liczbowa wskaźnika wskazuje na pozytywną zmianę i większy udział opadów czystych i nie zanieczyszczonych.

Pomiary przewodności elektrolitycznej (SEC) są wskaźnikiem mineralizacji wód. Informują o ilości zawartych jonów w wodzie. Pomiary te mogą stanowić chemioindykator przekształceń antropogenicznych zlewni takich jak wycinka drzew, zmiana użytkowania ziemi lub innych zaburzeń, które wpływają na jakość wody w miejscu poboru. Jednocześnie zmiany te mogą być spowodowane zakłóceniami spowodowanymi naturalnie, m.in. przez działalność dzikich zwierząt lub w wyniku pojawienia się wiatrołomów, które mogą zmienić jakość wody w na niektórych odcinkach cieków wodnych lub w zbiornikach wód stojących (Tylkowski, Kostrzewski 2018).

Metale ciężkie akumulowane w glebach lub w zdrewniałych częściach drzew i krzewów można wykorzystać jako chemioindykatory, których pomiary informują nas o zmianach obserwowanych długoterminowo, tj. czy stężenie danego metalu w geosystemie czy podsystemie wzrasta, np. poziom ołowiu w glebie lub wodzie, może wskazywać na przemysłową kontaminację (Reimann, Caritat 2000). Pomiary stężeń tych substancji w częściach zielonych roślin, wodach powierzchniowych lub w opadach mogą być dobrym wskaźnikiem chemicznym anomalii środowiskowych, zjawisk i procesów incydentalnych. Badania, które łączą informacje o niestandardowych odchyleniach stężeń metali ciężkich w geosystemach, a jednocześnie mogą wspomagać prognozowanie transformacji krajobrazu są pomiary opadu podkoronowego. W zbiorowisku drzew woda może się przemieszczać ku podłożu spływając po gałęziach i pniach lub bezpośrednio spadać w postaci kropel wody, śniegu lub gradu. Obydwie te formy opadu, poprzez interakcję z powierzchnią roślin, znacząco modyfikują swoje właściwości fizykochemiczne. Procesy te są kształtowane zarówno przez aerozole i pyły osadzone w warstwie koron, jak i przez procesy fizjologiczne w roślinach. Rośliny mogą bowiem nie tylko pobierać niektóre składniki z wód opadowych, ale również wprowadzać je do nich (Śnieżek, Degórska 2006). Transportowany ładunek może implikować zmiany w drzewostanie oraz w kolejnych komponentach geosystemu (Kozłowski 2006).

Podsumowując chemioindykacja umożliwia monitorowanie i analizę zmian zachodzących w środowisku na podstawie pomiarów różnych parametrów chemicznych. Przy właściwym wyborze chemioindykatorów metoda ta pozwala na wykrycie problematycznych obszarów i ocenę skutków zjawisk naturalnych oraz działań człowieka.

1.4. Postawione problemy, cele i zadania badawcze

Główny problem tej pracy to ocena chemoindykacyjna Wolińskiego Parku Narodowego (WPN) jako narzędzia diagnostycznego dla stanu geoeosystemów. Obszar WPN, poprzez ochronę prawną ma niewielką antropopresję, przez co część wskaźników chemicznych takich jak akumulacja metali ciężkich, węglowodorów aromatycznych, środków powierzchniowo-czynnych jest trudna do zmierzenia lub poza granicą oznaczalności. Jednocześnie dobór chemoindykatora powinien spełniać warunki, iż jego pomiar musi być stosunkowo łatwy, powtarzalny oraz powinien przynosić wymierną korzyść ekonomiczną.

Na podjęty problem należy spojrzeć w dwojaki sposób. Z jednej strony badania wniosą wiele do stanu wiedzy o środowisku przyrodniczym WPN oraz wyspy Wolin. Z drugiej strony wpisują się w badania krajobrazów geochemicznych, które szcątkowo były prowadzone w latach drugiej połowy XX w. (m.in. Sołowiej 1982; Poleszczuk 1994). Podjęte badania wpisują się także w ogólnopolski program Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego (Kostrzewski i in. 2006).

Problematyka podjętego tematu związana jest z bioindykacją, która silnie rozwija się w zakresie badań nad organizmami żywymi (Eijsackers i in. 1995). Mniej uwagi poświęca się metodom bioindykacyjnym opartym na zastosowaniu elementów przyrody nieożywionej, którą można również wykorzystać jako wskaźnika (Richling, Solon 2002; Zwoliński 1998). Wskaźniki abiotyczne dają często znacznie ważniejsze informacje na temat rozwoju geoeosystemów, niż stosowanie do takiej oceny organizmów żywych. Chemoindykatory natomiast opierają się na wykorzystaniu do oceny zmian środowiska pomiarów parametrów chemicznych i fizykochemicznych zarówno w biocenozie jak i biotopie (Świercz 2004).

Przyjęte zadania badawcze obejmują charakterystyki geoeosystemu, analizę chemoindykatorów i modelowanie przemian chemicznych w kontekście różnych typów krajobrazów. Badania podjęte w pracy ujmują w szeroki sposób znaczenie chemoindykacji. Nie skupiają się jedynie na danym elemencie geoeosystemu, lecz analizują go w miarę całościowo. Mają za zadanie ustalić, czy występują jakieś zależności pomiędzy używanymi w różnych elementach środowiska wskaźnikami chemicznymi oraz czy można je wykorzystać w ocenie diagnostycznej stanu zdrowotności/żywołności/funkcjonalności geoeosystemu lub jego podsystemów.

2. Obszar badań

2.1. Położenie i geomorfologia

Obszar badań stanowiły stanowiska na terenie Wolińskiego Parku Narodowego położonego na Wyspie Wolin. Pod względem fizycznogeograficznym wyspa Wolin należy do prowincji Niż Środkowoeuropejski, podprowincji Pobrzeża Południowobałtyckie, makroregionu Pobrzeże Szczecińskie (Kondracki 2012). Wyspa Wolin wraz z wyspą Uznam (razem tworzą mezoregion) stanowią północne obrzeżenie Zalewu Szczecińskiego, który oddzielają od Zatoki Pomorskiej. Od stałego lądu wyspę Wolin od wschodu oddziela Cieśnina Dziwny, a od zachodu (od Wyspy Uznam) Cieśnina Świny.

Struktura geologiczna głębszego podłoża obszaru wyspy Wolin nie jest jeszcze całkowicie poznana. Łądolód jaki nasunął się na ten obszar w czasie zlodowacenia południowopolskiego pozostawił po sobie grube pokrywy glin zwałowych. W czasie kolejnego zlodowacenia łądolód dostarczył następne partie osadów. Starsze osady polodowcowe, dzięki swojej miąższości w wielu miejscach wywierały nacisk na osady znajdujące się w ich podłożu. W strefie krawędzi łądolodu dochodziło niekiedy do wyciskania skał ilastych i marglistych z większych głębokości na powierzchnię terenu. W rezultacie, w miejscach, gdzie krawędź łądolodu się zatrzymywała, formowały się wzgórza moren czołowych, zbudowane z osadów różnego wieku. W ten sposób powstały również wzgórza morenowe czołowe na wyspie Wolin (Kostrzewski 1986). W tamtym okresie teren ten znajdował się kilkadziesiąt kilometrów od formującego się Morza Bałtyckiego. Około 8 tysięcy lat temu w obszarze obecnego Zalewu Szczecińskiego zaczęła kształtować się dolina Odry. Pod koniec tego okresu powstała prawdopodobnie rozległa i płaska powierzchnia terasowa znajdująca się na głębokości 10-12 m p.p.m., a przykryta obecnie ok. 4-5-metrową warstwą osadów bagiennych, morskich i lagunowych. Następnie nastąpił wzrost poziomu Morza Bałtyckiego, co spowodowało, że w miejscu obecnej Zatoki Pomorskiej utworzyła się ogromna bariera piaszczysta. Na południe od niej znajdowały się niziny i obszary depresyjne, które były częściowo pokryte płytkimi jeziorami i bagnami. Około 6200 lat temu bariera ta uległa rozerwaniu i zniszczeniu, prawdopodobnie na skutek gwałtownych sztormów. W wyniku tego, morze zalało nisko położone obszary depresyjne, przesuując linię brzegową kilkadziesiąt kilometrów na południe. W obszarze obniżenia między wyspami Wolin i Uznam oraz w dolinie ówczesnej Odry, utworzyła się zatoka morska (Borówka 2002).

W późniejszym etapie formowania wyspy Wolin, znaczącą rolę odegrały procesy abrazyjne wybrzeża. Fale morskie wymywały ogromne ilości materiału piaszczystego tworząc brzeg

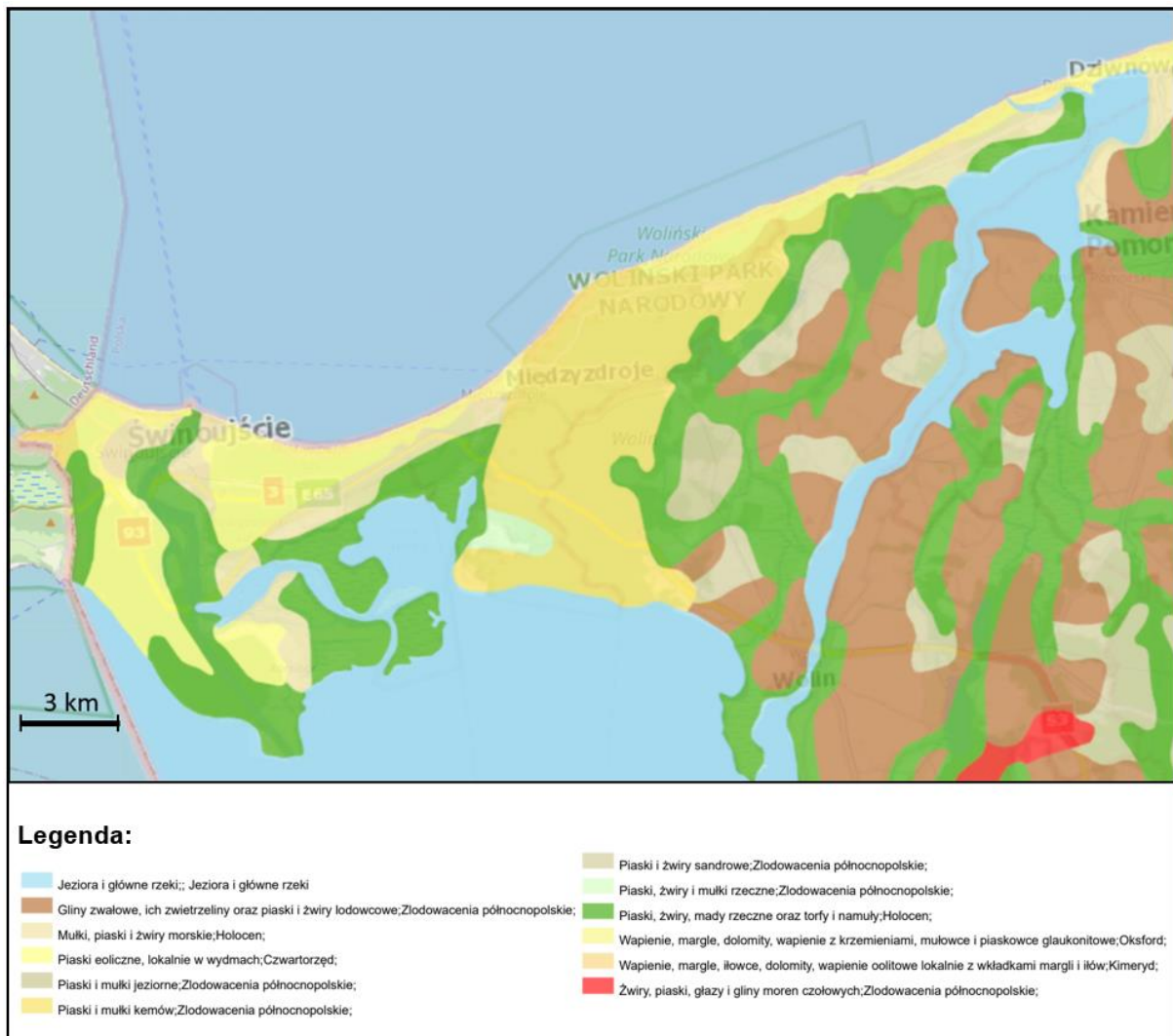
klifowy. Sam materiał transportowany był w kierunku Bramy Świny, gdzie był deponowany. Przez kilkaset lat, w obniżeniach, utworzyły się torfowiska oraz długie wydmy wałowe. Były one okresowo zalewane i odsłaniane przez wody morskie, a w miejscach gdzie energia płynących wód rzeki Świny słabła akumulowane były osady organiczne, które pozwoliły na utworzenie się licznych wysepek porastających roślinnością szuwarową. I tak obecnie na obszarze Wolińskiego Parku Narodowego możemy wyróżnić trzy główne typy krajobrazu jaki ukształtował się na wyspie Wolin.

Pierwszym z nich jest krajobraz polodowcowy z rozległym pasmem wzniesień moreny czołowej, które graniczą na odcinku ok. 15 km z morzem. Krajobraz ten obejmuje 2 mikroregiony: Pasma Wolińskie oraz Pagórki Lubińsko-Wapnickie. Pomiędzy m. Międzyzdroje a m. Wisłka moreny te osiągają ok. 100 m n.p.m. Wzgórza morenowe zajmują przeważającą część powierzchni lądowej parku, osiągając najwyższą wysokość 115,9 m n.p.m. w kulminacji Grzywacza (Borówka 2002). Całe to pasmo jest moreną spiętrzoną, zbudowaną z utworów polodowcowych oraz osadów starszych, m.in. z margli okresu kredowego. Od strony wybrzeża Zatoki Pomorskiej, jak również od strony Zalewu Szczecińskiego moreny te są podcięte stromymi klifami. Wysokość najwyższych klifów sięga 95 m, a proces abrazji corocznie przesuwają linię brzegu o około 80 cm (Kostrzewski, Zwoliński 1986).

Drugim typem krajobrazu jest pojezierze z polodowcowymi jeziorami, ozami i kemami, znajdujące się w okolicach Warnowa i Wisłki. Obszar ten jest wydzielony jako mikroregion Pojezierze Wolińskie – opisany w dalszej części niniejszej pracy.

Trzeci typ krajobrazu to obszar delty Świny, z kilkudziesięcioma bagnistymi wysepkami i licznymi cieśninami. Jest to region stale aktywny, w którym corocznie zmienia się konfiguracja dna i powstają nowe płycizny oraz wysepki. Dodatkowo niewielka część Parku to rozległy obszar sandru (Wapnica-Karnocice) – tzw. Równina Dargobądzka (Kostrzewski 1986).

Rozbudowane stosunki wodne oraz specyficzne położenie wyspy Wolin przyczyniają się do znacznej różnorodności jej litologii. Bogata sieć wodna, w połączeniu z unikalnymi warunkami geograficznymi, wpływa na kształtowanie i zróżnicowanie składu skał występujących na wyspie (Ryc. 2.1).



Ryc. 2.1. Mapa litologiczno-stratygraficzna obszaru wyspy Wolin (na podstawie danych Państwowego Instytutu Geologicznego <https://geolog.pgi.gov.pl>)

2.2. Warunki klimatyczne

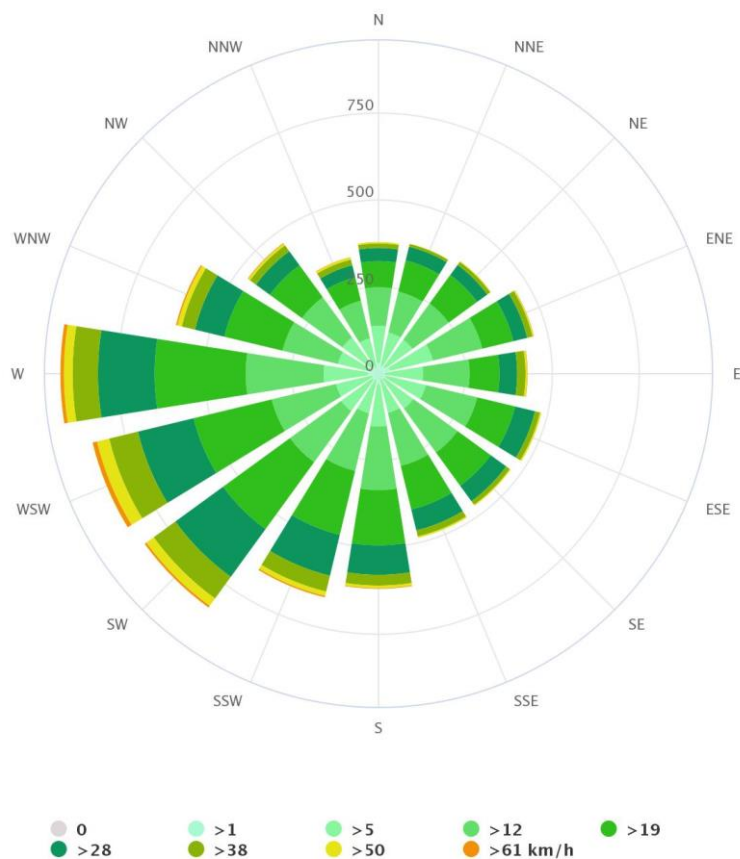
Według podziału Polski na regiony klimatyczne, wyspa Wolin zalicza się do regionu Zachodniomorskiego. Wyróżnia się wśród innych regionów Pomorza największą liczbą dni słonecznych i ciepłych bez opadów oraz najmniejszą liczbą dni z dużym zachmurzeniem. Jest to strefa o bardzo dużej zmienności częstości występowania poszczególnych typów pogody, co związane jest z licznymi przyczynami zmiany warunków (Pluta 2011).

Klimat tego obszaru kształtuje się pod wpływem różnorodnych mas powietrza, napływających z różnych części Europy i jej najbliższego sąsiedztwa. W regionie tym dominują masy powietrza polarno-morskiego, napływające ze zachodu, znad północnego Atlantyku. Latem prowadzą one do zwiększenia zachmurzenia i wyraźnego ochłodzenia powietrza, z jednoczesnym wzrostem wilgotności. Zjawisko to ma miejsce, ponieważ latem powietrze

polarno-morskie jest ochładzane przez stosunkowo zimny Ocean Atlantycki, który ogrzewa się w tym czasie znacznie wolniej niż ląd euroazjatycki. Zimą te same masy powietrza, wcześniej nagrzane przez wody oceanu, przynoszą ocieplenie i często odwilże, a także wzrost opadów. Powietrze polarno-kontynentalne, charakteryzujące się niską wilgotnością i pochodzące z rejonu środkowej Rosji, wpływa na wyspę zimą i wiosną. Zwykle powoduje spadek temperatury i piękną, słoneczną pogodę. W ciągu ostatnich dekad udział tych mas zmniejszył się do mniej niż 10%.

Wiosną i zimą, z rejonu Morza Barentsa, Finlandii i Północnej Rosji, nad wyspę Wolin i Pomorze Zachodnie napływa powietrze arktyczne. Jest ono zwykle suche i bardzo chłodne.

Rzadziej na Pomorzu zanotować można powietrze typowo zwrotnikowe, które może napłynąć z kierunku południowo-zachodniego (rejon Wysp Azorskich), południowo-wschodniego (Półwysep Bałkański), czy południa (północna Afryka). Jeśli napływa z rejonu Wysp Azorskich, jest gorące i wilgotne; z północnej Afryki czy Bałkanów – gorące i suche, często przynosząc mikroskopijne cząstki pyłu pustynnego. Latem z tymi masami powietrza związane są największe upały. Jeśli wystąpią wiosną lub jesienią, przynoszą gwałtowne ocieplenia (Borówka 2002). Charakterystykę rozkładu wiejących wiatrów dla wyspy Wolin przedstawia poniższy wykres (Ryc. 2.2.).



Ryc. 2.2. Średni rozkład wiatrów na wyspie Wolin w latach 1995-2021 (wygenerowane z użyciem danych meteoblue.com)

Na podstawie danych z ZMPŚ z lat 2009-2015 (Tab. 2.1) amplituda średnich rocznych temperatur powietrza na tym obszarze jest niewielka, wynosząc $19,5^{\circ}\text{C}$, a absolutna amplituda temperatury powietrza osiąga $54,5^{\circ}\text{C}$. Styczeń jest jedynym miesiącem z ujemną średnią temperaturą powietrza ($-0,4^{\circ}\text{C}$), podczas gdy lipiec jest najcieplejszym miesiącem, z średnią temperaturą $19,1^{\circ}\text{C}$. Średnia miesięczna temperatura gruntu w dla tego okresu pomiarowego była dodatnia, co wskazuje na krótkie i sporadyczne okresy przemarzania gruntu. W latach 2009-2015 pokrywa śnieżna była obecna przez krótki okres, pojawiając się najwcześniej w listopadzie i znikając najpóźniej w kwietniu, z maksymalną miąższością 50 cm (Kostrzewski, Majewski 2018).

Pod względem opadów, ponad 63% z nich przypada na półrocze ciepłe, z największą ilością opadów w lipcu (95 mm), najniższe w lutym i kwietniu (poniżej 30 mm).

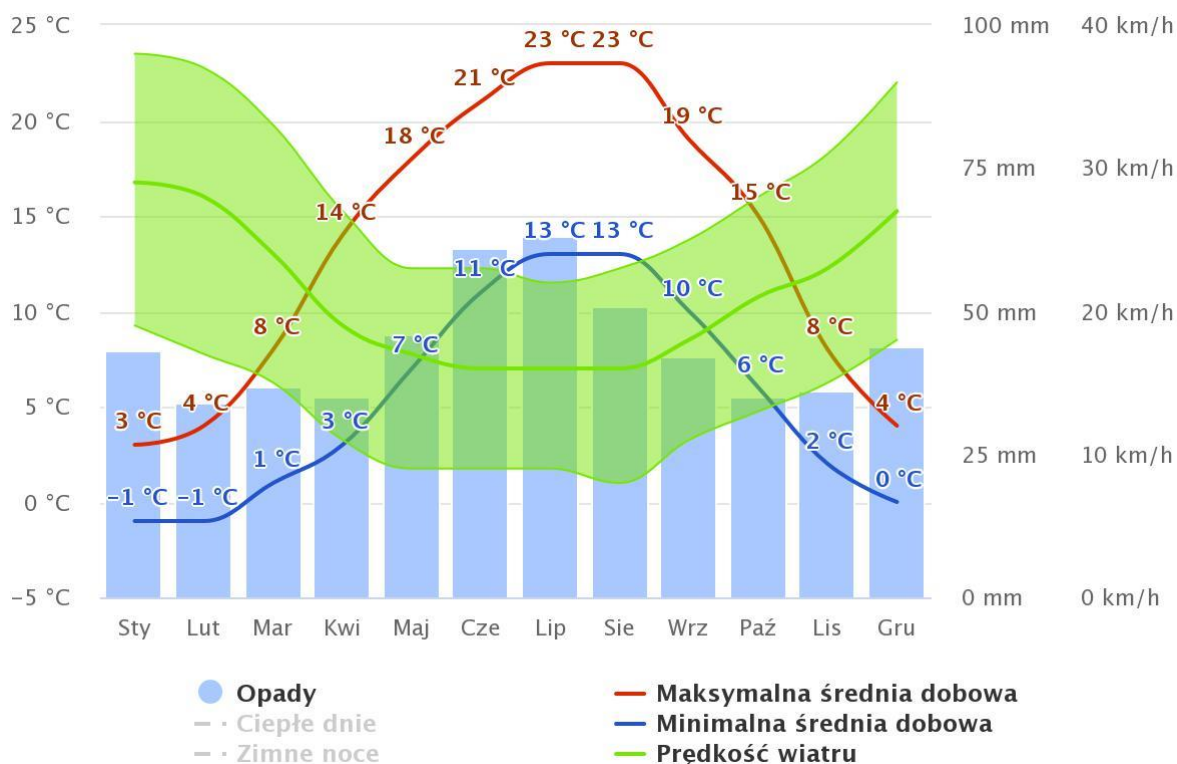
Tab. 2.1. Średnie miesięczne i roczne wartości elementów meteorologicznych w Stacji ZMŚP Wolin w okresie 2009-2015 (Tylkowski 2018)

Element	Jedn.	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI-X
TA_X _{max} abs	[°C]	22,8	11,7	22,8	11,0	21,4	25,2	29,2	35,8	35,2	34,0	33,5	23,3	35,8
TA_X _{max}	[°C]	7,7	2,8	1,5	2,5	7,2	13,2	16,9	20,2	23,7	22,8	18,6	12,6	12,5
TA_D	[°C]	5,7	1,0	-0,4	0,2	3,9	9,0	12,6	15,9	19,1	18,6	14,9	9,6	9,2
TA_N _{min}	[°C]	3,8	-0,9	-2,4	-1,9	1,1	6,3	9,5	13,5	16,9	15,9	12,6	8,0	6,9
TA_N _{min} abs.	[°C]	-7,8	-13,7	-16,5	-18,7	-8,6	-3,4	0,5	6,8	6,4	8,3	5,3	0,4	-18,7
TA_G _{min} 5 cm	[°C]	3,8	-1,0	-2,8	-1,8	0,9	5,3	8,6	12,1	15,6	15,1	11,2	6,4	6,1
TA_G _{min} abs. 5 cm	[°C]	-9,7	-16,2	-17,6	-20,0	-11,5	-3,5	-2,4	4,0	10,2	8,1	3,7	-1,3	-20,0
T_S _{5 cm}	[°C]	5,4	1,6	0,7	0,4	4,1	10,5	16,1	20,3	22,8	21,1	16,1	9,6	10,7
T_S _{20 cm}	[°C]	6,8	3,0	2,0	1,1	3,9	9,2	14,8	18,7	21,5	20,7	16,8	11,1	10,8
T_S _{50 cm}	[°C]	7,9	4,4	3,1	2,0	3,8	7,9	13,1	16,6	19,6	19,7	16,9	12,3	10,6
HH	[%]	89,9	91,1	88,4	85,4	78,5	71,0	73,4	74,4	74,1	73,4	77,5	83,5	80,0
RR_T	[mm]	49,5	49,2	47,4	27,9	29,4	22,2	54,5	63,8	95,0	82,8	40,5	54,5	616,5
SC_H	[cm]	10	31	35	50	19	13	0	0	0	0	0	0	50
PRES	[hPa]	1011,5	1011,3	1014,3	1013,4	1016,2	1014,7	1015,0	1014,1	1013,5	1013,7	1015,4	1015,2	1014,0
WIV	[m·s ⁻¹]	3,1	3,3	3,2	3,0	2,9	2,6	2,2	2,1	2,3	2,3	2,3	2,6	2,7

Objaśnienia: TA - temperatura powietrza, T_S temperatura gruntu, HH - wilgotność względna powietrza, RR_T - opad atmosferyczny, SC_H - pokrywa śnieżna, PRES - ciśnienie atmosferyczne, WIV - prędkość wiatru

Miesiące uznane za normalne pod względem temperatury występowały w okresie zimowym, od grudnia do lutego, chociaż były one bardzo zmienne w badanym siedmioletnim okresie. W latach 2009-2011 sezon zimowy był chłodniejszy niż wartości normalne, natomiast w latach 2014-2015 był wyraźnie cieplejszy. Niemniej jednak tendencja do największego ochładzania w badanym okresie występowała w listopadzie. Dla całego okresu pomiarowego 2009-2015, 7 miesięcy, od marca do września, zostało zakwalifikowanych jako cieplejsze. Trzy miesiące, od grudnia do lutego oraz październik, uznano za termicznie normalne. Jedynie listopad został zaklasyfikowany jako chłodniejszy miesiąc.

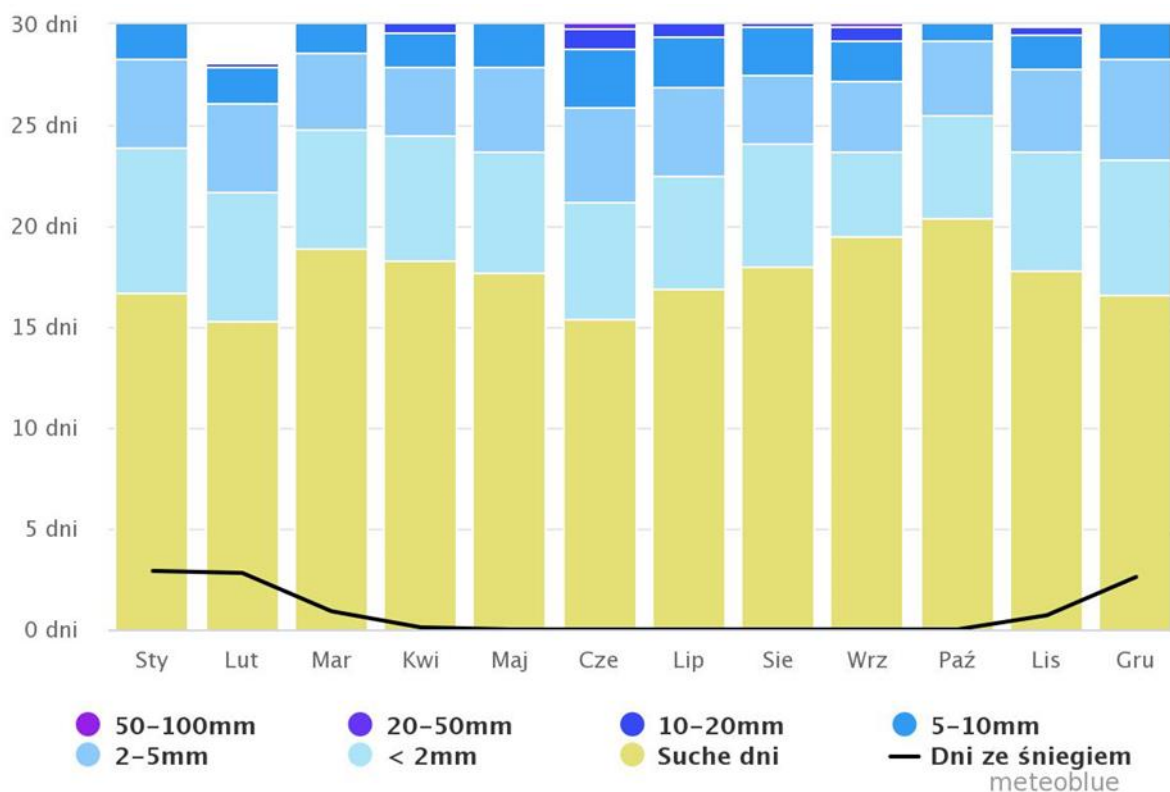
Powyższe dane kooperują z wygenerowanym modelem pogodowym METEOBLUE, który korzysta z godzinowych danych pogodowych z okresu 30 lat dla całego świata (Ryc. 2.3). Wykorzystanym źródłem danych modelu jest ERA5, piąta generacja reanalizy atmosferycznej ECMWF dla klimatu globalnego, obejmująca zakres czasowy od 1979 do 2021 roku, z rozdzielczością przestrzenną 30 km.



Ryc. 2.3. Średni rozkład temperatur, opadów i prędkości wiatrów na wyspie Wolin w latach 1992-2021 (wygenerowane z użyciem danych meteoblue.com)

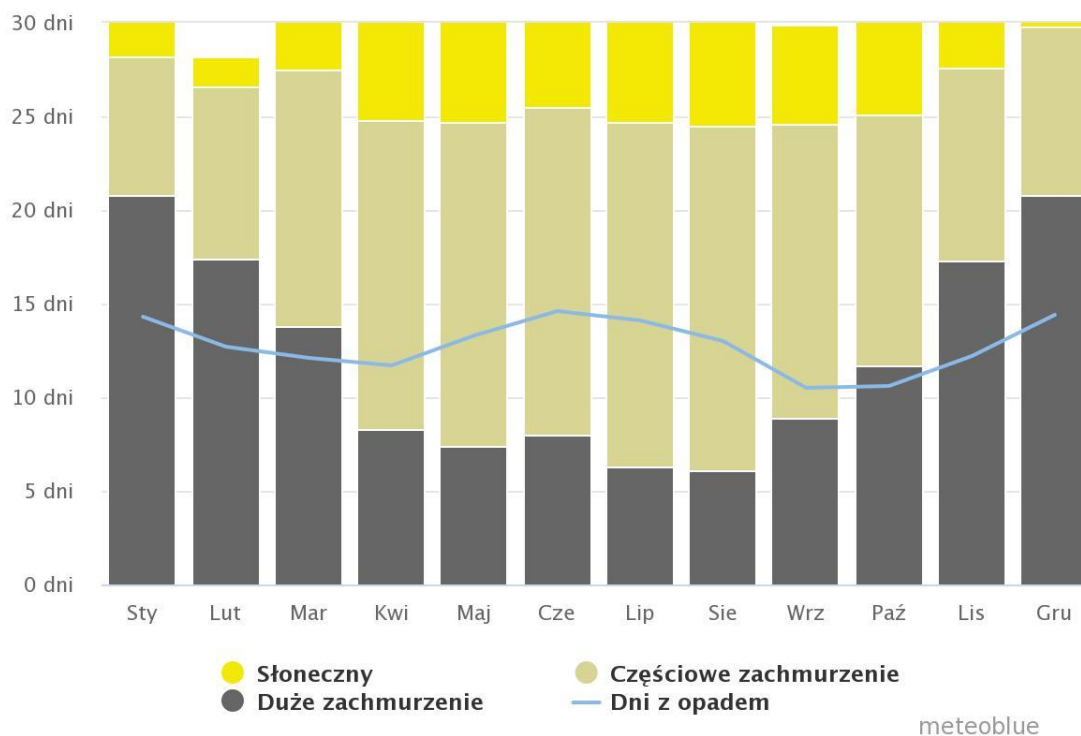
Maksymalna średnia dobowa (czerwona linia ciągła) pokazuje maksymalną temperaturę przeciętnego dnia dla każdego miesiąca dla wyspy Wolin (z włączeniem danych z różnych stacji meteorologicznych, w tym stacji w Świnoujściu na wyspie Uznam). Uwzględniając dane średniej minimalnej temperatury dobowej (niebieska linia ciągła) można zauważyć, że model średnia z tych średnich prezentuje na zbliżonym poziomie co dane ZMŚP w Białej Górze, w ostatnich 10-ciu latach można zaobserwować tendencję wzrostową temperatury (średnia temperatura w miesiącach czerwiec-lipiec w drugiej połowie XX w. dla tego obszaru była na poziomie 15-17,9°C) (Ogórkiewicz, Rejkiewicz 1992; Borówka 2002).

Klasyfikacja opadów dla poszczególnych miesięcy pokazuje znaczne zróżnicowanie w dostarczanej ilości wody na badanym terenie (Ryc. 2.4). Najwięcej opadów w regionie przypada na czerwiec i lipiec, choć w ostatnich latach obserwowane jest przesunięcie okresu opadowego na miesiące lipiec-sierpień, które są wyjątkowo wilgotne. Z kolei kwiecień okazał się być najbardziej suchym miesiącem, co jest niekorzystne dla sfery biotycznej, która w początkowym etapie sezonu wegetacyjnego potrzebuje większych ilości wody (tu również widzimy przesunięcie okresu najbardziej suchego o miesiąc).



Ryc. 2.4. Dane historyczne średnich opadów atmosferycznych z lat 1992-2021 na wyspie Wolin (wygenerowane z użyciem danych meteoblue.com)

Dla wzrostu roślin duże znaczenia ma ilość światła słonecznego docierającego do ziemi, co wpływa na proces fotosyntezy. Najmniej dni słonecznych (dni, gdy zachmurzenie wynosi mniej niż 20% uważa się za dni słoneczne) obserwujemy zimą, najwięcej w kwietniu i maju oraz od lipca do września. Duże zachmurzenie, które określa się jako zachmurzonego nieba ponad 80%, przypada na okres grudzień-styczeń (Ryc. 2.5).



Ryc. 2.5. Dane historyczne nasłonecznienia z lat 1992-2021 na wyspie Wolin (wygenerowane z użyciem danych meteoblue.com)

Na wyspie Wolin możemy wyróżnić kilka topoklimatów. Prace nad rozróżnieniem poszczególnych ich typów poczynił w 1980 r. Paszyński. Z racji na znaczne zalesienie, zwłaszcza na terenie WPN, dominuje topoklimat obszarów zalesionych, w którym w ciągu dnia do podłoża dociera mniej promieniowania ciepłego wskutek osłonięcia powierzchni przez korony drzew i krzewów, jednocześnie w nocy ciepło z podłoża wypromieniowuje w dłuższym czasie. We wschodniej części Parku zaznacza się topoklimat zbiorników wodnych, w miejscach gdzie zlokalizowane są jeziora polodowcowe. Charakteryzuje się on bardzo dużą wymianą ciepła między podłożem a powierzchnią graniczną na skutek przewodzenia (Kubiak 2013). Obecność Morza Bałtyckiego i Zalewu Szczecińskiego sprawia, że na wyspie Wolin wykształciły się wąskie strefy o odmiennych warunkach topoklimatycznych: strefy pól plażowych i klifów. Topoklimat plaż charakteryzuje się wyrównanymi w ciągu dnia wartościami turbulentnej wymiany ciepła pomiędzy powierzchnią graniczną a podłożem. Topoklimat klifu nad zalewem jest odmienny od klifu nadmorskiego. Ten pierwszy ma stoki wystawione w kierunku południowym, więc pływ promieniowania energii słonecznej padającego na podłoże jest dużo większy niż w przypadku zboczy o ekspozycji północnej nad morzem (Adamczak i in. 1989). Poznanie uwarunkowań litologicznych podłoża oraz specyfiki hydrometeorologicznej terenu jest kluczowe, by prognozować tempo przemian abrazji wybrzeży klifowych wyspy Wolin, a tym samym dynamikę przemian geoekosystemów wybrzeży (Kostrzewski i in. 2013).

2.3. Warunki wodne

Wody obok lasów to dominujące ekosystemy WPN. Wyspa Wolin, ze względu na swoje specyficzne położenie geograficzne, cechuje się zróżnicowanymi stosunkami wodnymi, co znajduje odzwierciedlenie w jej podziale hydrograficznym (Ryc. 2.6).



Ryc. 2.6. Mapa podziału hydrograficznego dla wyspy Wolin (serwis Hydroportal, https://wody.isok.gov.pl/imap_kzgw/)

Wzdłuż wybrzeży Morza Bałtyckiego naprzemiennie występują odcinki brzegu akumulacyjnego i abrazyjnego, które wyróżniają się odmiennymi cechami krajobrazowymi. Brzegi akumulacyjne charakteryzują się szerokimi plażami pokrytymi piaskiem, a także piaszczystymi mieliznami rozciągającymi się równoległe do linii brzegowej w strefie podwodnej. Struktury te pełnią rolę naturalnych barier ochronnych, amortyzując niszczącą energię fal morskich. Z kolei odcinki abrazyjne mają węższe plaże, ograniczone od strony lądu stromymi klifami. W trakcie sztormów fale morskie podmywają podstawę tych klifów, co prowadzi do erozji, osuwisk i obrywów. Procesy te sprzyjają usuwaniu materiału drobnoziarnistego, który zostaje przemieszczony w głąb morza, pozostawiając na plaży głównie większe fragmenty skalne, takie jak kamienie i głazy (Tylkowski 2014).

Szczególną cechą wybrzeża są tzw. wały wydm przednich, ciągnące się równoległe do linii brzegowej na granicy piaszczystej plaży i obszarów porośniętych roślinnością. Szeroki pas wybrzeża wydmowego można zaobserwować na odcinkach od Świnoujścia do Międzyzdrojów oraz we wschodniej części wyspy Wolin. Najlepiej rozwinięte klify natomiast występują na odcinkach Międzyzdroje – Grodno oraz Wisetka – Świętoustście.

Wzdłuż pomorskiego wybrzeża południowego Bałtyku, dno morza jest łagodnie nachylone, tworząc tzw. płytkorówninę, ograniczoną izobatą 30 m. Powierzchnia ta ma charakter abrazyjny, uformowany podczas szybkiego podnoszenia się poziomu morza w okresie około 8000 lat temu (Borówka 2002).

Bałtyk, jako morze śródlądowe, jest połączony z Morzem Północnym i Oceanem Atlantyckim wąskimi i płytkimi cieśninami. Jest on zasilany wodami rzecznyymi z Europy Środkowej i Skandynawii, a także wodami opadowymi i morskimi. Duży napływ wód słodkich sprawia, że stopień zasolenia Morza Bałtyckiego jest dość niski i zmienny, przy wybrzeżu zachodniopomorskim osiąga wartość zmieniającą się w różnych porach roku od 6 do 9 promili. Znaczne zasilanie rzeczne powoduje, że lustro wody Bałtyku jest nachylone w kierunku cieśnin duńskich. Ten stały odpływ wód powierzchniowych w stronę Morza Północnego prowadzi do procesu wysładzania wód na powierzchni. W głębokich partiach morza wody są bardziej słone i w okresach sztormowych wdzierają się poprzez cieśniny duńskie. Wywołuje to tworzenie się prądu przydennej słonych wód, który odgrywa istotną rolę dla ekosystemu Bałtyku. Wypierając ze strefy przydennej stare, słabo natlenione wody, prąd ten sprzyja podtrzymywaniu życia wielu organizmów zamieszkujących przy dnie (Poleszczuk 1994a).

Rozkład temperatur wody południowego Bałtyku kształtuje się pod wpływem różnorodnych czynników, takich jak ilość energii słonecznej i wiatru. Ostatni wpływa na falowanie i mieszanie się wód morskich, a w okresie letnim może spychać cieplejsze wody powierzchniowe w głąb morza, tworząc zjawisko zwanego upwellingiem (Osadczyk 2004).

Sezon lodowy trwa średnio dwa miesiące, chociaż w ostatnich latach był krótszy, co wiąże się z łagodniejszymi zimami w tym regionie. Pokrywa lodowa pojawia się zwykle wprawdzie na w Zalewie Szczecińskim pod koniec grudnia, a dopiero pod koniec pierwszej dekady stycznia zamarza Zatoka Pomorska. Pod koniec lutego bardzo rzadko obserwuje się pokrywę lodową na omawianym obszarze Bałtyku.

Południową część WPN oraz część zachodniego wybrzeża wyspy Wolin stanowią wody Zalewu Szczecińskiego, będącego zatoką Morza Bałtyckiego. Zalew, obejmujący powierzchnię od 666,5 do 687 km², jest częścią rozbudowanego systemu ujściowego rzeki Odry i można go klasyfikować jako lagunę przybrzeżną, a nie estuarium Odry (Radziejewska, Schernewski 2006).

Morfologia, hydrodynamika i charakter sedymentacji mają wpływ na unikatowy charakter Zalewu Szczecińskiego. Typowy dla lagun wpływ wiatru odgrywa tu kluczową rolę, kierując wody rzeczne Odry i Wkry, a także wody morskie wpływające przez cieśninę Świnę. Akwen spełnia kryteria ograniczonej laguny według klasyfikacji z 1989 roku oraz można go uznać za

lagunę częściowo zamkniętą według klasyfikacji z 1981 roku (Osadczyk 2004). Średnia głębokość zalewu wynosi 3,8 m, największa naturalna głębokość sięga 8,5 m, a średnia głębokość sztucznego toru wodnego Szczecin-Świnoujście wynosi 10,5 m.

Zalew Szczeciński jest zbiornikiem wód brackich z utrudnioną wymianą wód morskich przez wąskie cieśniny i dużym dopływem wody słodkiej z rzek. Jego zasolenie waha się od 0,5‰ do 2‰, z okresowym napływem wody z Zatoki Pomorskiej o zasoleniu 6‰. Zasolenie akwenu jest zróżnicowane w zależności od położenia i głębokości, a w badaniach z 2003 roku stwierdzono różnice między wodami przydennymi a powierzchniowymi w różnych częściach zalewu (Radziejewska, Schernewski 2006). Średnia roczna temperatura wody wynosi 11°C, a maksymalna 26°C. Ta unikatowa mieszanka słodkich i słonych wód, wpływ wiatru, różnorodność sedymentacji oraz złożona morfologia czynią Zalew Szczeciński cennym i złożonym ekosystemem, który odgrywa ważną rolę w regionalnej hydrologii i gospodarce.

Unikatowym obszarem WPN jest delta wsteczna Świny. Składa się ona z kompleksu bagnistych wysp rozdzielonych kanałami o różnorodnych kierunkach przepływu i poziomach wody. Te tereny są okresowo zalewane przez wody Morza Bałtyckiego, zwłaszcza podczas zjawiska znanego jako cofka. W ramach delty znajduje się wiele małych wysp, których łączna powierzchnia wynosi niemal 3 700 ha (Bajor 2022). Na tych wyspach rozwijają się najrozleglejsze w Polsce kompleksy łąk solniskowych. Wyspy te są podmokłe, niezamieszkałe i w większości niezagospodarowane, a na niektórych z nich praktykuje się wypas krów i koni. Powstały one w wyniku akumulacji piasku i mułu, gdy wody rzeki Świny osadzały te materiały, pchane wstecznym prądem podczas silnych sztormów z wiatrem wiejącym z kierunku północnego. Proces ten był wspomagany przez tworzenie się torfu trzcinowego i turzycowo-trzcinowego.

Na części lądowej Parku wody powierzchniowe dominują głównie jako jeziora, źródła umiejscowione w obrębie klifu oraz nieliczne tereny podmokłe w sąsiedztwie niektórych zbiorników wodnych. Obszar ten nazwano Pojezierzem Wolińskim (Ryc. 2.7). W południowej części Parku znajduje się także wypełnione wodą wyrobisko eksploatacyjne kredy piszącej, tworzące Jezioro Turkusowe. W granicach WPN położone są jeziora takie jak: Gardno, Czajcze, Domysławskie, Warnowo i Rabiąż, natomiast w bezpośredniej bliskości znajdują się jeziora Żółwińskie, Zatorek i Wisetka. Jeziora Warnowo, Rabiąż, Czajcze, Domysławskie i Żółwińskie łączą się w jeden ciąg poprzez Strugę Lewińską, która uchodzi do Zalewu Kamieńskiego (Tylkowski i in. 2018).

Jeziora Parku i jego otuliny można podzielić na dwa typy: rynnowe oraz morenowe. Pierwsza grupa charakteryzuje się wydłużeniem i stromymi brzegami, ale w odróżnieniu od innych jezior

tego typu ma małą głębokość, spowodowaną znacznym zamuleniem. Specyfiką Jeziora Gardno jest silnie rozwinięta linia brzegowa oraz przegłębienia do 7 metrów. Jeziora Czajcze, Domysławskie, Warnowo i Żółwińskie można zaliczyć do zbiorników z dopływem i odpływem, a Gardno i Wisetka – do jezior bezodpływowych. Większość jezior tworzy kryptodepresje, z największą w Jeziorze Czajcze.

Na klifie na odcinku między Wzgórzem Gosań a Wisetką zlokalizowane jest kilkanaście źródeł wodnych. Tworzą one zwartą strefę, wskazując na silne powiązania hydrauliczne z Jeziorem Gardno (Kostrzewski 1986).

Główny poziom wód podziemnych to wody czwartorzędowe, składające się zazwyczaj z dwóch warstw wodonośnych z serii piaszczysto-żwirowej. Pierwsza, bezciśnieniowa warstwa występuje na całym obszarze, co sprzyja infiltracji wód opadowych. Zachodnia część wyspy Wolin absorbuje wodę z opadów, stanowiąc główne pole alimentacyjne. Niektóre wody podziemne tworzą mokradła i gęstą sieć cieków, inne natomiast uchodzą do Bałtyku i Zalewu Szczecińskiego. Wody te także zasilają międzyglinową warstwę wodonośną.

Druga międzyglinowa warstwa wodonośna obejmuje prawie całą wyspę Wolin. Miąższość utworów wodonośnych czwartorzędowych wzrasta ze wschodu na zachód, na wschodnich obszarach WPN wynosi około 30 m, a na zachodzie przekracza 40 m. Prawie cały obszar WPN według klasyfikacji infiltracji Żurawskiego z 1968 r. należy do typu kompleksowego (Choiński in. 1978). Charakteryzuje się on urozmaiconą rzeźbą, zróżnicowaną litologią i jednocześnie nieciągłą amplitudą wahań pierwszego poziomu wód gruntowych. Zasoby wód gruntowych na terenie WPN oraz w otulinie Parku są dość znaczne i przy normalnych warunkach klimatycznych będą utrzymywały się na niezmiennym poziomie. Nadmierna eksploatacja złóż może doprowadzić do m.in. wyjaławiania gleb lub do pogorszenia ich jakości, co może przyczynić się do całkowitego zniszczenia wartości użytkowej wody na terenie wyspy Wolin.

5) gleby słabo wykształcone (rankery).

Szczególną uwagę zwraca się na gleby brunatne, będące jednymi z najżyźniejszych gleb parku. Wytworzone z różnych rodzajów piasku, mają różne właściwości i zachowanie w zależności od warunków środowiskowych i roślinności, na przykład są bardziej odporne na procesy bielcowania.

Gleby w Wolińskim Parku Narodowym prezentują znaczącą różnorodność i skomplikowaną strukturę. Poniżej analiza niektórych z nich.

Gleby brunatne na terenie Wolińskiego Parku Narodowego mają typowy układ poziomów A₁-(B)-C. Występują one zawsze w podzespole typowym buczyny pomorskiej *Melico-Fagetum typicum* oraz bardzo często w obrębie piasków gruboziarnistych w borze mieszanym *Pino-Quercetum*.

Gleby w *Melico-Fagetum* pozbawione są butwiny, a ich poziomy akumulacyjne o miąższości 10—15 cm zawierają 2,8—6,4% substancji organicznej stosunku C/N 13—18. Odczyn poziomów akumulacyjnych kształtuje się najczęściej w przedziale pH 4 – 5. Skałą macierzystą tych gleb są prawie bezszkieletowe piaski luźne drobno- i średnioziarniste (Mocek 2020). Gleby te należą do podtypu gleb brunatnych kwaśnych. Gleby te znajdują się w stanie równowagi biologicznej z pokrywającym je zespołem roślinnym. To on przyczynił się do ich wytworzenia i utrzymuje je w tym stadium ewolucyjnym. Wprowadzenie do tego środowiska drzew iglastych prowadzi do szybkiej transformacji tych gleb, które są bardzo niestabilne i charakteryzują się słabymi właściwościami buforowymi, w gleby brunatne bielcowane i zbielcowane.

Obecność gleb brunatnych w borze mieszanym *Pino-Quercetum* jest zawsze powiązana z obecnością warstw zawierających 10-20% części szkieletowych, 20-40% grubego piasku i 30-50% piasku średniego. Warstwy te zawierają duże ilości krzemianów i glinokrzemianów, których wietrzenie uwalnia stale nowe ilości składników pokarmowych i związków żelaza (Borowiec 1974). Dlatego, na terenach, gdzie w runie dominuje głównie borówka czarna (*Vaccinium myrtillus*), gleby te przeciwdziałają znacznie skuteczniej procesom bielcowania dzięki dużej zawartości składników mineralnych, niż gleby brunatne wytworzone z piasków drobno- i średnioziarnistych w *Melico-Fagetum*.

Zespół *Pino-Quercetum* jest zespołem zastępczym na tych glebach, w profilu gleby zaznacza się wówczas kilkucentymetrowy poziom butwinowy. Stosunek węgla do azotu (C/N) substancji organicznej butwiny i poziomów akumulacyjnych waha się między 21 a 33. Poziomy brunatnienia są dobrze rozwinięte i zazwyczaj sięgają do 70 cm, a czasami nawet obejmują cały profil gleby (Brożek, Zwydak 2003).

Gleby brunatne bielcowane tworzą się w zespole *Fago-Quercetum typicum* (acidofilny las mieszany bukowo-dębowy), charakteryzują się jaśniejszymi plamami w poziomie A₁, ale bez wykształconego poziomu eluwalnego, obfitym zaleganiem ściółki w jesieni i wiosną, małą ilością butwiny, zmniejszoną zawartość żelaza rozpuszczalnego i pH w zakresie 4,0–4,7 (Borowiec 1974).

Gleby brunatne zbielcowane tworzą się w zespole *Pino-Quercetum*, z wykształconym poziomem A, bardzo kwaśną butwiną (pH 3,9–4,5), która zawiera 67–82% substancji organicznej o stosunku C/N = 16–24. Występujący pod butwiną poziom akumulacyjny ulega różnym przeobrażeniom pod wpływem bielcowania (Brożek, Zwydak 2003).

Gleby skrytobielicowe rozwijają się pod gęstymi drzewostanami sosnowymi, gdzie dąb, buk czy jałowiec pojawiają się tylko sporadycznie. W roślinności podszycia dominuje śmiełek pogięty (*Deschampsia flexuosa*) i różne gatunki mchów. Warstwa butwiny ma grubość od 2 do 4 cm i zawiera od 25 do 35% substancji organicznej. Jej odczyn (pH) oscyluje w zakresie od 4,1 do 4,3, a jej stopień nasycenia zasadami wynosi od 12 do 20% (Mocek 2020). Pod warstwą butwiny znajduje się 8-10 cm szary poziom akumulacyjno-eluwalny, który zawiera od 1,3 do 4,3% węgla, a jego odczyn (pH) wynosi od 4,2 do 4,5. Stopień nasycenia tego poziomu zasadami wynosi od 13,2 do 23,5%. Ten poziom akumulacyjny przechodzi w pomarańczoworodzawy poziom wietrzeniowy, który jest minimalnie zaangażowany w proces tworzenia gleby. Nie jest to typowy poziom brunatnienia gleb brunatnych, o charakterystycznym brązowo-cynamonowym zabarwieniu i obfitości korzeni roślin, które biorą udział w jego tworzeniu wraz z procesami wietrzenia, ani poziom iluwalny, który cechuje się intensywniejszym zabarwieniem w swojej najwyższej części. Jest do niego podobny ze względu na stosunkowo słabą aktywność biologiczną. Odczyn tego poziomu wynosi od 4,7 do 5,1, a stopień nasycenia zasadami wynosi od 21,7 do 42,3%.

Gleby te nie mają możliwości przejścia w gleby brunatne z powodu ubóstwa podłoża glebowego oraz roślinności pokrywającej glebę, która tylko w niewielkim stopniu jest związana z obiegiem biologicznym na głębszych poziomach. Proces bielcowania nie prowadzi do powstania typowej gleby bielcowej, gdyż butwina składająca się głównie z resztek mchów i traw ulega szybszej mineralizacji (25-35% substancji organicznej) niż butwina z krzewinek borówek i wrzosów. To właśnie roślinność (głównie obecność licznych traw i mchów) wpływa na niską agresywność procesu bielcowania. Gleby te tworzą przede wszystkim siedliska boru świeżego, rzadziej boru mieszanego.

Bielice na terenie WPN występują w zespołach *Pino-Quercetum* i *Fago-Quercetum dicranetosum*. Charakteryzują się silnie kwaśnym poziomem butwinowym (pH 3,0–3,4), miąższością 5–15 cm i zawiera 40–85% substancji organicznej o stosunku C/N=20–30.

Jakość tych gleb można polepszyć przez wprowadzenie podszytów. Pod butwiną znajduje się białawy poziom wymywania o miąższości 10–25 cm (Brożek, Zwydak 2003). Jakość tych gleb można polepszyć przez wprowadzenie podszytów.

Gleby słabo wykształcone (arenosole), występujące w południowo-wschodniej części Wolińskiego Parku Narodowego, można spotkać w borze sosnowym, z dominacją śmiałka pogiętego i trzcinnika, oraz w bażynowym borze nadmorskim (*Empetro nigri-Pinetum*). Gleby te mają formę słabo wykształconych gleb bielcowanych i znajdują się na wydmach północno-wschodniej części parku (Borowiec 1974). Charakterystyczną cechą tych gleb jest wpływ roślinności, który widoczny jest w akumulacji resztek organicznych w postaci sporadycznie występującej butwiny oraz poziomów akumulacyjnych o grubości 5-6 cm. Zawierają one od 1,1 do 2,4% substancji organicznej, a ich pH wynosi od 4,3 do 4,5. Pod tymi poziomami znajduje się prawie nienaruszona skała macierzysta. Niekiedy brakuje całkowicie poziomu A₁, który pojawia się w górnej części profilu, choć czasami jest on pogrzebany na pewnej głębokości. Takie przypadki wskazują, że utwory te niedawno były poddane przemieszczeniu eolicznemu, co utrudniało procesy glebotwórcze. Obecnie są to gleby boru świeżego (Brożek, Zwydak 2003).

Bażynowy bór nadmorski (*Empetro nigri-Pinetum*) występuje na wydmach jako niskie drzewostany sosnowe z licznymi krzewinkami i mchami w runie (Matuszkiewicz 2007). Gleby pod tym zespołem to głównie słabo wykształcone gleby bielcowe. Ich profil prezentuje się następująco: pod 2-4 cm warstwą kwaśnej butwiny, utworzonej z resztek krzewinek, mchów i porostów (o pH od 3,4 do 3,9), zawierającej 50-60% substancji organicznej, znajduje się jasnopopielaty poziom akumulacyjno-eluwialny o grubości 5-10 cm (pH od 4,5 do 5,2), zawierający od 0,7 do 1,5% substancji organicznej. Pod nim leży prawie nienaruszona skała macierzysta (Borowiec 1974). Dalszy rozwój tych gleb prowadzi w kierunku gleb bielcowych, poprzez stopniowe przekształcenie poziomu akumulacyjno-eluwialnego w poziom eluwialny. Gleby te są najbiedniejszymi siedliskami borowymi w Parku.

Każdy z tych typów gleb odgrywa unikalną rolę w ekosystemie, wpływając na roślinność, zwierzęta i procesy biogeochemiczne, a ich analiza i ochrona mają zasadnicze znaczenie dla zachowania bioróżnorodności i stabilności tego cennego obszaru przyrodniczego.

2.5. Pokrycie terenu i użytkowanie ziemi

Administracyjnie wyspa Wolin podzielona jest na 3 gminy – Międzyzdroje i Wolin wchodzące w skład powiatu kamieńskiego oraz Świnoujście należące do powiatu Miasto Świnoujście. Dużą część wyspy stanowi Woliński Park Narodowy i jego otulina, co sprawia, że zagospodarowanie terenu wyspy poza obszarem chronionym ogranicza się głównie do działalności turystycznej i rolniczej.

Pokrycie terenu i użytkowanie ziemi bywa czasem używane zamiennie, jednak na potrzeby prowadzenia monitoringu środowiska konieczne jest wyodrębnienie różnic pomiędzy pokryciem terenu a użytkowaniem ziemi. Pokrycie terenu odnosi się do obserwowanej pokrywy geo-bio-fizycznej, która jest widoczna z powierzchni ziemi lub może być rejestrowana zdalnie. Obejmuje ona roślinność, zarówno naturalną, jak i uprawną, oraz obiekty sztuczne, takie jak budynki i drogi, które przykrywają powierzchnię ziemi. Do pokrycia terenu zalicza się także wodę, lód, oraz powierzchnie skaliste i piaszczyste (Zwoliński 2021). Natomiast użytkowanie ziemi jest przejawem eksploatacji elementów pokrycia terenu, może przybierać różne formy w zależności od przyczyn, nadając krajobrazowi swoiste, charakterystyczne cechy (Olędzki 2015).

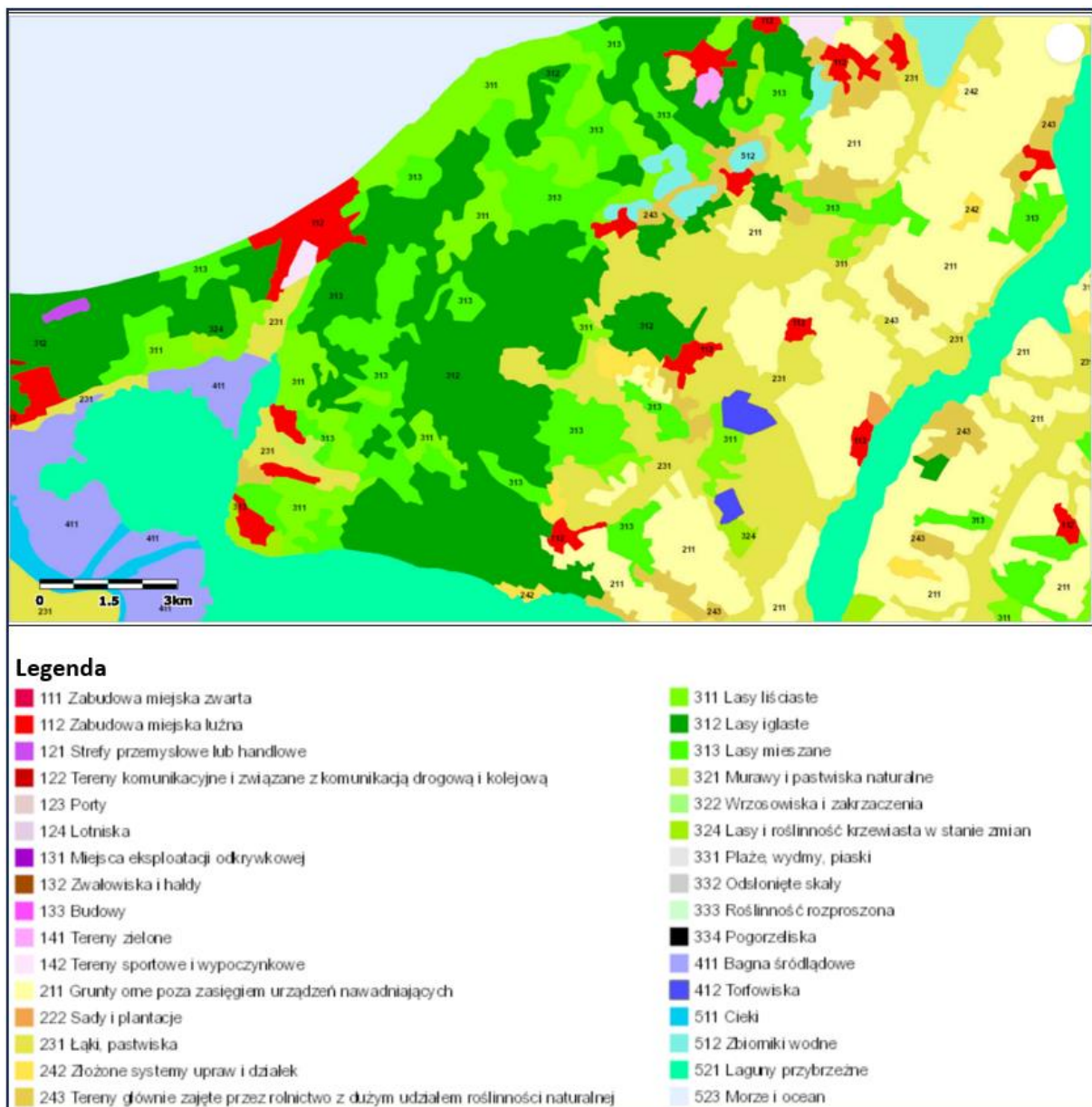
Klasyfikacja typów pokrycia terenu oraz użytkowania ziemi w niniejszej pracy, opiera się na bazie danych CORINE Land Cover, stworzonej i utrzymywanej przez Europejską Agencję Środowiska, i stanowi standard w kontynencie europejskim. CORINE Land Cover dostarcza paneuropejski katalog geo-bio-fizycznych typów pokrycia terenu, reprezentowanych w rastrach o wymiarach 250 × 250 m, wywodzących się z pierwotnych danych wektorowych w skali 1:100 000. W przypadku prac związanych z Zintegrowanym Monitoringiem Środowiska Przyrodniczego (ZMŚP), zalecane jest wykorzystywanie danych rastrowych o rozdzielczości 100 × 100 m. CORINE Land Cover pełni kluczową rolę w procesie zintegrowanej oceny środowiska (Zwoliński 2021).

Przeanalizowano mapy z 2012 (dane CLC2012) i na obszarze badań nie wykazano zmian pokrycia terenu/użytkowania ziemi w latach 2012-2018. Poniżej mapa pokrycia terenu CLC2018 (Ryc. 2.8). Powierzchnia Wolińskiego Parku Narodowego zajmuje 10,9 tys. ha, w tym ekosystemy leśne stanowią 42,5%, ekosystemy wodne 42,8%, a ekosystemy lądowe nieleśne 14,7% (klify wraz z nadmorską i nadzalewową plażą, szuwały, łąki i wydmy). Wg pokrycia najwięcej obszaru Parku w ekosystemach leśnych lasy iglaste (3.1.2), następnie lasy mieszane (3.1.3), lasy liściaste (3.1.1)

Ekosystemy wodne znajdują się w 4 różnych grupach: zbiorniki wodne (5.1.2), do których zaliczamy jeziora na wyspie, ciek (5.1.1) – rzeka Świna, laguny przybrzeżne (5.2.1) – obszar

Zalewu Szczecińskiego, morze i ocean (5.2.3) – wody Bałtyku. Między rozlewiskami Świny występują liczne wysepki, które stanowią obszar sklasyfikowany jako bagna śródlądowe (4.1.1)

W ostatnich latach można zaobserwować liczne zmiany w krajobrazie WPN. Rozbudowa gazoportu w Świnoujściu oraz budowana trasa szybkiego ruchu przyczyniła się do wycinki drzewostanu. Z pewnością kolejne mapy projektu CORINE wykażą liczne zmiany w pokryciu terenu.



Ryc. 2.8. Mapa pokrycia terenu – wyspa Wolin wg CORINE Land Cover 2018

2.6. Fauna i flora

Wyspa Wolin łączy w sobie różnorodne ekosystemy, takie jak lasy, wydmy nadmorskie, klify i tereny podmokłe, oferując schronienie dla niezliczonej ilości gatunków roślin i zwierząt. Unikatowe zasoby flory i fauny były przyczynkiem do tego by 1960 r. utworzyć obszar chroniony – Woliński Park Narodowy.

Flora Parku prezentuje mozaikę siedlisk, z dominującą sosną pospolitą (*Pinus sylvestris* L.), zajmującą 68% powierzchni leśnej, a także bukiem zwyczajnym (*Fagus sylvatica* L.)- 23%), dębem bezszypułkowym (*Quercus petraea*) – 7% i innymi gatunkami, takimi jak świerk, modrzew, daglezja i brzoza. Na terenach lasów Wolińskiego Parku Narodowego wyróżniono 15 zespołów roślinnych. Wśród zespołów leśnych znaleźć można takie osobliwości, jak żyzna buczyna pomorska (*Melico-Fagetum*), nadmorski bór bażynowy (*Empetro nigri-Pinetum*), czy olsy porzeczkowe (*Ribeso nigri-alnetum*). Drzewostan cechuje się znacznym bogactwem form i typów, z pięknymi naturalnymi buczynami nadmorskimi, które w regionie pozostały tylko w obrębie parku narodowego. Do unikatów parku należą również drzewiaste formy jałowca (*Juniperus* L.) i brzozy brodawkowej (*Betula pendula* Roth).

W wariacie świeżym zespołu *Empetro nigri-Pinetum*, z krzewinkami, największą rolę odgrywają bażyna czarna (*Empetrum nigrum*) i borówka brusznica (*Vaccinium vitis-idaea*), a miejscami wrzos pospolity (*Calluna vulgaris*) i borówka czarna (*Vaccinium myrtillus*). W wariacie suchym, porosty tworzą warstwę pokrywającą glebę, z przewagą chrobotków (*Cladoniaceae*).

Oprócz tego Woliński Park Narodowy stanowi siedlisko dla około 1300 gatunków roślin naczyniowych, w tym około 50 gatunków chronionych. Z rzadkich i chronionych roślin można tu znaleźć liczne gatunki storczyków, wiciokrzew pomorski (*Lonicera periclymenum*), mikołajka nadmorskiego (*Eryngium maritimum*), woskownicę europejską (*Myrica gale* L.), zimoziół północny (*Linnaea borealis*), długosza królewskiego (*Osmunda regalis* L.) i pajęcznicę liliową (*Anthericum liliago* L.), a także wiele mchów – głównie widłozęby (*Dicranum* sp.), bielistka siwa (*Leucobryum glaucum*). Roślinność ekosystemów nieleśnych (14.7% pow. Parku) reprezentują rzadkie gatunki halofitów, takie jak świbka nadmorska (*Triglochin maritima*) czy solanka kolczysta (*Salsola kali* L.).

Fauna Wolińskiego Parku Narodowego jest równie bogata, z ponad 200 gatunków ptaków, w tym orła bielika (*Haliaeetus albicilla*), który jest symbolem parku. Obejmuje również takie gatunki jak kulik wielki (*Numenius arquata*), żuraw (*Gruidae*), wąsatka (*Panurus biarmicus*), kobuz (*Falco subbuteo*), sokół i inne. Park spełnia doniosłą rolę w ochronie ptaków wodno-błotnych, oferując im spokój i bazę pokarmową w okresie migracji. Powszechnie występujące

gatunki to m.in.: łabędź niemy (*Cygnus olor*), liczne gatunki mew, jak srebrzysta (*Larus argentatus*), śmieszka (*Chroicocephalus ridibundus*), pospolita (*Larus canus*), rybitwy (*Sterninae*), kaczki (*Anatinae*), perkozy (*Podicipediformes*), kurki wodne (*Gallinula chloropus*) itp. Z bardziej oryginalnych gatunków występuje gnieźdząca się w ziemnych norach, kaczka ohar (*Tadorna tadorna*), ostrygojad (*Haematopus ostralegus*), budujący misterne wiszące gniazda remiz oraz bataliony (*Calidris pugnax*) – o niepowtarzalnym ubarwieniu. Bogactwo owadów na terenie parku jest również imponujące, z siedliskami największego polskiego chrząszcza – jelonka rogacza (*Lucanus cervus*), a także pachnicą dębową (*Osmoderma eremita*) i trzema gatunkami nowymi dla nauki, w tym chrząszczem (*Teredus opacus*) i dwoma gatunkami skoczogonków (*Collembola*).

Zwierzęta lądowe, takie jak jeleni (*Cervus*), sarna (*Capreolus*), dzik (*Sus scrofa*), borsuk (*Meles*), lis (*Vulpes vulpes*), wiewiórka (*Sciurus vulgaris*), wydra (*Lutra lutra*), kuna (*Martes martes*), gronostaj (*Mustela erminea*) tworzą zróżnicowaną faunę parku. Rzadkie ssaki morskie, takie jak foka szara (*Halichoerus grypus*) i morświn zwyczajny (*Phocoena phocoena*), oraz ryby anadromiczne, takie jak łosoś i troć, są istotnym elementem ekosystemu wód Zatoki Pomorskiej. Rodzajem bioindykatora, który informuje o zmianach stosunków wodnych na danym obszarze (z powodów m.in. naturalnej sukcesji roślinnej lub w wyniku nieodpowiednich zabiegów melioracyjnych) są płazy. Park jest miejscem bytowania wielu gatunków chronionych płazów, z najważniejszych wymienić należy: traszkę zwyczajną (*Lissotriton vulgaris*), traszkę grzebieniastą (*Triturus cristatus*), ropuchę szarą (*Bufo bufo*, Ryc. 2.9), ropuchę zieloną (*Bufo viridis*) i żabę moczarową (*Rana arvalis*).

Obszar parku jest jednym z najbardziej różnorodnych ekosystemów w Polsce, oferującym różnorodność siedlisk i gatunków zarówno na lądzie, jak i w wodach Morza Bałtyckiego. Dzięki takiemu bogactwu możliwe jest zastosowanie bardzo wielu gatunków fauny i flory jako bioindykatorów, np. do oceny ekspansji danego gatunku. Dobrze sprawdzają się gatunki rzadkie lub/i o określonych wymaganiach. Takim gatunkiem jest z pewnością mikołajek nadmorski (*Eryngium maritimum*, Ryc. 2.10) – Woliński Park Narodowy by ograniczyć nielegalny ruch ludzi po terenach wydmowych jego siedliska zabezpiecza płotem. Aby chronić szczególnie unikatowe siedliska gatunkowe w parku wydzielono kilka obszarów ochrony ścisłej, w których całkowicie zaniechana jest bezpośrednia ingerencja człowieka, np. Obszar ochrony ścisłej im. prof. Mariana Raciborskiego – jego celem jest zachowanie buczyny storczykowej (*Cephalanthero-Fagenion*) z licznymi stanowiskami wiciokrzewu pomorskiego (*Lonicera periclymenum*) i zimoziołu północnego (*Linnaea borealis*); Obszar ochrony ścisłej im. dr. Bogdana Dyakowskiego, w którym chronione są stanowiska perlówki jednokwiatowej (*Melica uniflora*).



Ryc. 2.9. Ropucha szara (*Bufo bufo*)



Ryc. 2.10. Mikołajek nadmorski (*Eryngium maritimum*)

2.7. Antropopresja wyspy Wolin i WPN

Najstarsze ślady osadnictwa na terenie wyspy Wolin są datowane na okres młodszej epoki kamienia (4200–1700 r. p.n.e.). Z tego okresu odkryto ceramikę i kamiennie narzędzia. Również z kolejnych epok zachowały się materialne relikty dawnych kultur. Obszar ten był korzystnym miejscem dla osadnictwa ze względu na sąsiedztwo Morza Bałtyckiego i przebiegające przez te tereny szlaki handlowe (Musiaka 2014).

Na terenie Wolińskiego Parku Narodowego (WPN) i w sąsiedztwie jego granic również można znaleźć pozostałości grodzisk oraz miejsc związanych z osadnictwem historycznym. Szczególnie liczne są ślady z czasów II wojny światowej, takie jak okopy, bunkry i fundamenty broni V-3 w Wicku. W miejscowości Lubin, przed II wojną światową, działała cementownia Quistorpa, wykorzystująca wyrobisko kopalni kredy w Wapnicy. W 1948 r. władze polskie postanowiły wznowić eksploatację złoża, które wypełniało się wodą. Wypompowano ją i sprowadzono niezbędne maszyny i urządzenia. Kopalnia funkcjonowała do 1954 r., kiedy to ze względu na wyczerpywanie się złoża i rosnące trudności z pozyskiwaniem kredy zakończono jego eksploatację. Od tego czasu wyrobisko ponownie zaczęło stopniowo wypełniać się wodami podskórnymi i opadowymi, tworząc dzisiejsze Jezioro Turkusowe.

W 1960 roku, z inicjatywy Mieczysława Tarchalskiego, został utworzony Woliński Park Narodowy. Jego bogata fauna, flora oraz charakterystyczny krajobraz nadmorski uczyniły go atrakcyjnym celem turystycznym. Struktura turystycznego udostępnienia WPN ukształtowała się pod koniec XX wieku, z główną bazą noclegową w Międzyzdrojach, Wiselce i Międzywodziu, a także dwoma ośrodkami wypoczynkowymi w Parku.

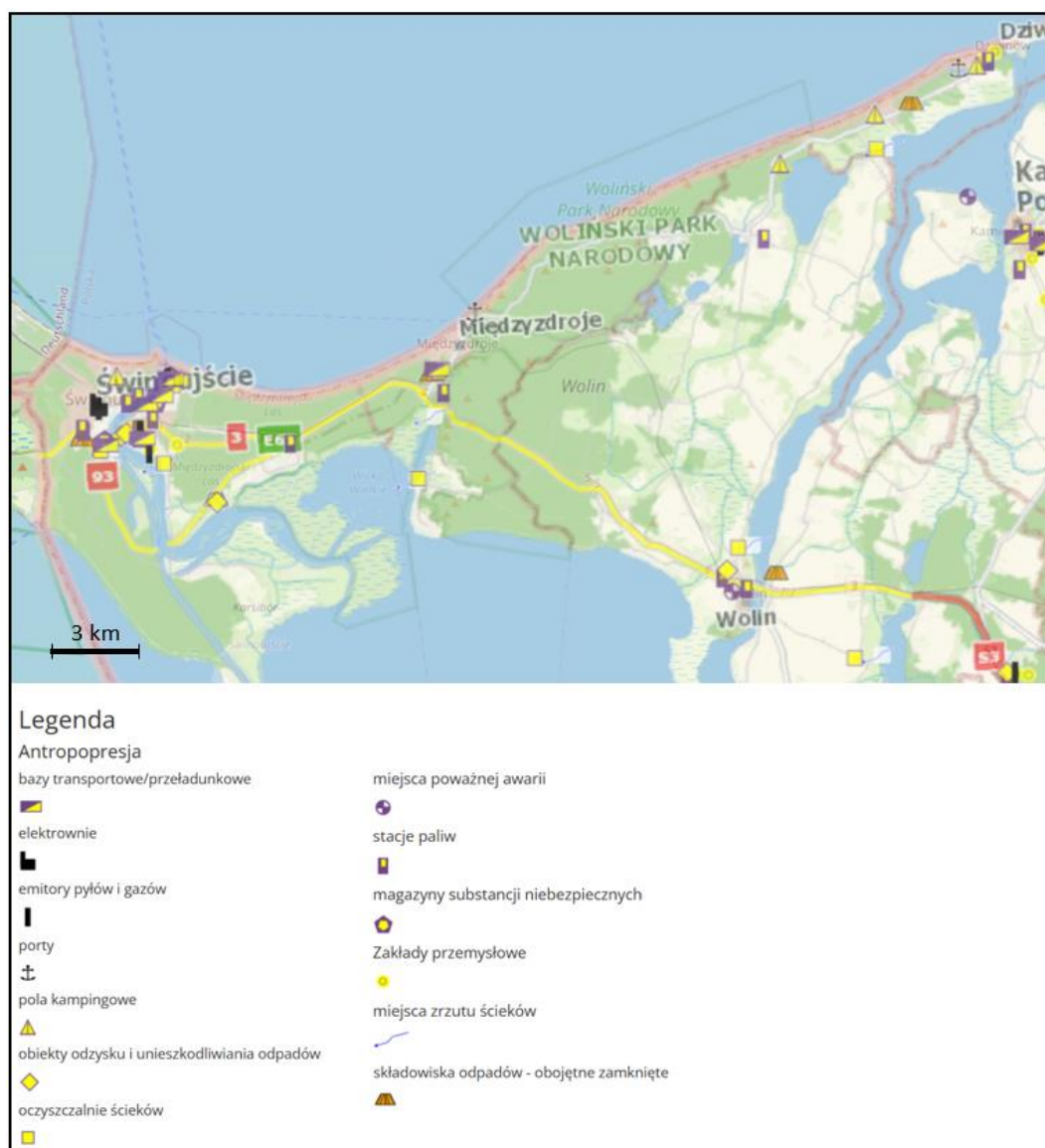
Obszar WPN oferuje około 50 km szlaków pieszych i rowerowych, w tym międzynarodowy szlak rowerowy R-10 i różne trasy rowerowe o znaczeniu lokalnym. Dla miłośników wędrówek dostępna jest także sieć szlaków pieszych, m.in. czerwony szlak "Brzegiem Bałtyku" E9. Ponadto, Park oferuje obiekty turystyczno-edukacyjne, takie jak Zagroda Pokazowa Żubrów i Centrum Edukacyjno-Muzealne (Łeppek 2023). Analiza natężenia ruchu turystycznego przeprowadzona w latach 2001-2011 w m.in. zagrodzie żubrów pokazuje, że rocznie Park odwiedza 120 -150 tys. Turystów (Dusza 2013). Znaczącą rolę w zagospodarowaniu rekreacyjnym WPN odgrywają punkty widokowe, takie jak klify Kawcza Góra i Wzgórze Gosań oraz możliwość obserwacji ptaków na wyspie Karsiborska Kępa. Niektóre aktywności turystyczne są jednak ograniczone ze względu na ochronę środowiska.

Nadmorskie położenie Parku oraz niedaleka odległość od granicy polsko-niemieckiej wpływa na wzrost gospodarczy regionu, a turystyka kwalifikowana, agroturystyka i turystyka pobytowa mają możliwości ciągłego rozwoju. Niestety zauważalny jest także wyraźny wzrost produkowanych przez gminy odpadów. Pomimo licznych działań i kampanii edukacyjnych wciąż wiele śmieci trafia do lasów i co roku przeprowadzane są akcje sprzątania obszaru WPN.

Innym zagrożeniem Parku jest rozwój infrastruktury, takiej jak przecinające jego tereny drogi, linia kolejowa łącząca port w Świnoujściu z resztą Polski oraz linie energetyczne i gazociągi wysokiego ciśnienia, które transportują paliwo gazowe z gazoportu w Świnoujściu do tłoczni w Goleniowie. Antropopresja na terenie wyspy Wolin wyraźnie wzrosła w ostatnich latach (Ryc. 2.11). W wyniku rozbudowy dróg krajowych, w tym drogi ekspresowej S3, oraz sieci przesyłowych gazu ziemnego, wycięto kilka tysięcy drzew, z których wiele znajdowało się na obszarze Wolińskiego Parku Narodowego. Niestety, przy realizacji tych inwestycji często pomija się specyfikę lokalnych siedlisk. Korzenie usuniętych drzew i krzewów są nierzadko składowane w dużych ilościach, co nie tylko uniemożliwia regenerację rodzimych gatunków, ale także zakłóca naturalne procesy odnowy ekosystemu, powodując długotrwałe szkody dla przyrody parku (Ryc. 2.12).

WPN również prowadzi wycinkę drzew, jako rodzaj zabiegu pielęgnacyjnego. W 2009 podjęto decyzję o przebudowie drzewostanu. Stare sosny, zasadzone po II wojnie światowej, zostają wycięte, w ich miejsce sadi się drzewa liściaste, głównie buki i dęby – pozwoli to na odtworzenie się pierwotnego siedliska. Oprócz tych czynności, wykonuje się także zabiegi hodowlane zwane czyszczeniami wczesnymi i późnymi. Usuwa się wówczas z drzewostanu w fazie młodnika, tych drzewek, które zostały ukształtowane źle, są krzywe, albo wykształcają grube i długie gałęzie ograniczające przestrzeń do życia innym drzewkom. Nie warto jednak martwić się o los tych drzewek, gdyż przestrzeń jaka powstanie w wyniku ich wycięcia natychmiast zostanie wykorzystana przez te drzewka jakie pozostają. Kolejnym etapem

pielęgnacji drzewostanu są cięcia przebudowy zabiegi zwane trzebieżami. Podczas tych zabiegów usuwa się drzewa zgodnie z selekcją pozytywną, czyli możliwość rozwoju daje się tym gatunkom roślin, które są pożądane na danym siedlisku i najlepiej roją na przyszłość. Zapewnia to dynamiczny i prawidłowy rozwój zbiorowisk oraz zmniejsza udział gatunków obcych. Do zadań służb WPN należy również kontrola stanu sanitarnego drzewostanów i występowania szkodników wtórnych. Do tego celu wykorzystuje się m.in. pułapki feromonowe, dzięki którym można zorientować się jaka jest liczebność danego gatunku i w razie potrzeby prognozować masowe pojawy groźnych szkodników i w porę im przeciwdziałać.



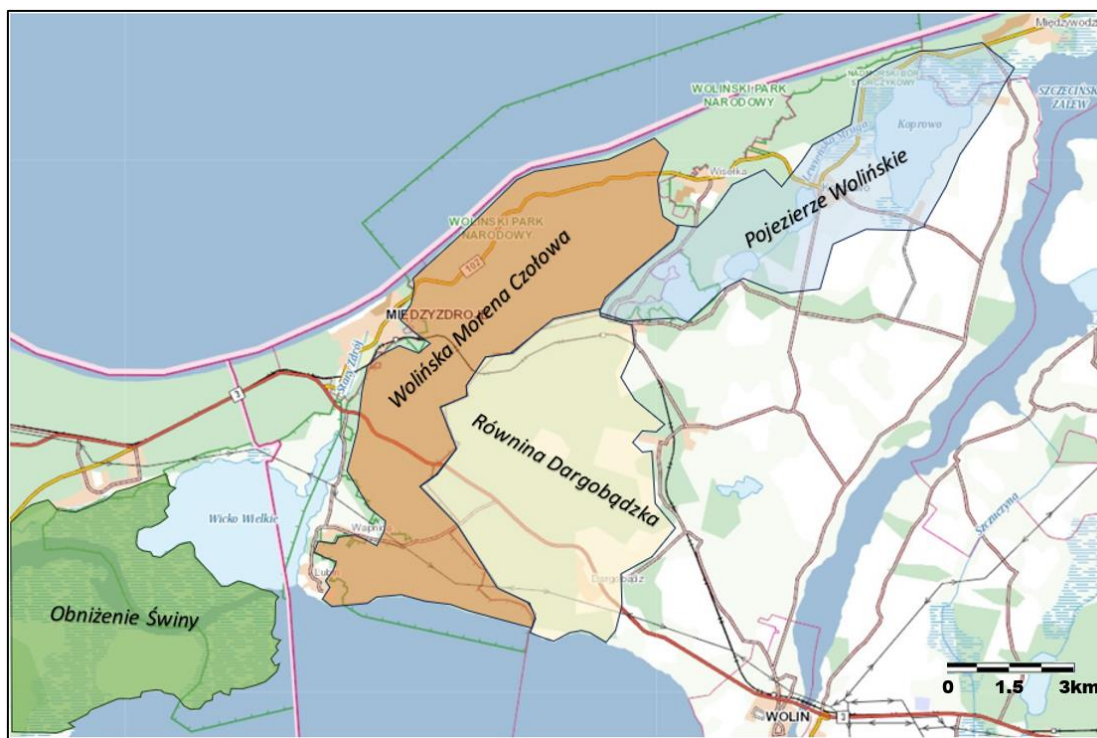
Rys. 2.11. Mapa antropopresji wyspy Wolin (na podstawie danych Państwowego Instytutu Geologicznego)



Rys. 2.12. Zdewastowane siedlisko dębu, *Quercus-Fagetea* z *Leucobryo* 2023 r.

2.8. Geosystemy Wolińskiego Parku Narodowego

Wydzielenie geosystemów można poczynić na kilka sposobów stosując zróżnicowanie wg danego elementu środowiska: geomorfologii, warunków wodnych, zasięgu występowania dominującego gatunku. Ekosystemy, które na swoim obszarze posiadają zbiornik wodny (ruchomy lub stały), zazwyczaj w dużej mierze kształtowane są pod jego wpływem. Właściwe wydaje się w tym wypadku wydzielenie geosystemów w oparciu o zlewnie morskie, rzeczne i jeziorne. Jednak, sugerując się dotychczasową literaturą, w pracy zastosowano podział obszaru Wolińskiego Parku Narodowego na podstawie zidentyfikowanych wyraźnych jednostek geomorfologiczne, które różnią się zarówno charakterem krajobrazu, jak i bioróżnorodnością. Jednostki te można uznać za 4 odrębne geosystemy: Wolińska Morena Czołowa, Pojezierze Wolińskie, Równina Dargobądzka oraz Obniżenie Świny (Ryc. 2.13).



Ryc. 2.13. Podział regionalny WPN

2.8.1 Wolińska Morena Czołowa

To najbardziej zróżnicowany hipsometrycznie obszar wyspy Wolin. Charakteryzuje się pagórkowatą powierzchnią, której osie nie mają jednoznacznego kierunku, aczkolwiek na północy dominuje orientacja NE-SW. Wiele stromych zboczy tego terenu przecinane jest przez bezodpływowe zagłębienia. Na północy morena jest ograniczona klifem skierowanym ku morzu. To klif aktywny, który ciągnie się od Międzyzdrojów aż do Świętoustia. Ukazuje on gwałtownie zarysowaną, często pionową krawędź z charakterystyczną niszą abrazyjną. Wolińskie klify dostarczają informacji o geologicznej budowie wyspy, prezentując wychodnie starszych formacji, takich jak gliny, pokryte osadami wodnolodowcowymi oraz eolicznymi. Na zachodniej stronie wyspy znajdują się tzw. klify martwe, obecnie zarosłe roślinnością. Morena czołowa prezentuje swoje geologiczne oblicze w wielu lokalizacjach, lecz najbardziej imponujące odsłonięcia znajdują się w klifach nad Zalewem Szczecińskim i Bałtykiem. Z urwistych klifów ukazuje się glina morenowa w odcieniach szarości, która zazwyczaj nie posiada warstwowania ani wyraźnej struktury wewnętrznej. Sucha i zwięzła glina staje się żółtawo-szarą lub rdzawą pod wpływem wietrzenia. Można w niej znaleźć liczne fragmenty skał o różnych wielkościach – od kilku centymetrów do dużych głazów narzutowych. Wśród tych fragmentów zauważyć można zarówno skały krystaliczne, takie jak granity czy gnejsy, jak i osadowe, w tym piaskowce czy wapienie. Co ciekawe, niektóre z tych osadów skrywają skamieniałości, które pozwalają określić ich wiek, zwłaszcza te pochodzące z okresów

jurajskiego i kredowego. Wielokrotnie nad gliną morenową można spotkać piaski fluwioglacjalne. Interpretacje dotyczące wieku tej moreny oraz jej związku z innymi morenami południowego Bałtyku były różnorodne w literaturze. Niemniej jednak, jest pewne, że mamy tu do czynienia z formacją z okresu stadium pomorskiego, kończącego zlodowacenie bałtyckie. Na terenie Wolińskiej Moreny Czołowej dominują gleby brunatne, rdzawe oraz brunatne zbielicowane. Dominują tu zespoły bukowe (*Melico-Fagetum*), bór bażynowy (*Empetro nigri-Pinetum*), ale w wielu miejscach naturalne siedlisko zostało poddane degradacji przez pinetyzację (głównie świerkiem pospolitym, ale również daglezią, czeremchą i tują). Tu również występują najcenniejsze i unikatowe siedliska storczykowej buczyny wolińskiej *Carici-Fagetum balticum*).

2.8.2 Równina Dargobądzka

Równina ta zajmuje południowo-wschodnią część parku. Genetycznie jest sandrem, opadającym głównie w kierunku wschodnim. Składa się z piasków i żwirów fluwioglacjalnych. Ukształtowanie terenu zawdzięcza obecności wielu bezodpływowych zagłębień oraz form akumulacji szczelinowych. Dominują tutaj gleby bielicowe o średnim odczynie kwasowym. Na nich wykształciły się głównie lasy mieszane z przewagą buków, dębów i sosen (*Fago-Quercetum*) oraz bory mieszane z przewagą sosny (*Pino-Quercion*). Na obszarze tym występują liczne stuletnie dęby szypułkowe (*Quercus robur*). Wśród flory tego lasu wyróżnia się przede wszystkim wiciokrzew pomorski (*Lonicera periclymenum*). Zbocza klifów nad zalewem ozdabiają gęste zarośla tarniny, głogu oraz róży, podczas gdy obszary niezajęte przez krzewy zdobią ciepłolubne gatunki roślin. W północnej części równiny występują łąki, a poza obszarem WPN pola uprawne i jednostki osadnicze.

2.8.3 Pojezierze Wolińskie

Pojezierze Wolińskie to obszar położony w północno-wschodniej części WPN. Jego geneza nierozzerwalnie związana jest ze zlodowaczeniami z plejstocenu, które dotyczyły wyspy Wolin. Dominującą grupę jezior stanowią zbiorniki rynnowe, usytuowane w dwóch rynnach polodowcowych o kierunku SW-NE, m.in. Warnowo, Czajcze, Kołczewo i wiele innych. Choć zbiorniki te mają ograniczoną powierzchnię i głębokość, ich specyficzne położenie sprawia, że dno większości z nich jest niżej niż poziom morza, co klasyfikuje je jako kryptodepresje. Wodami jezior zarządza Lewieńska Struga, która uchodzi do Zalewu Kamieńskiego.

Ichtiofauna Pojezierza Wolińskiego jest zbliżona do fauny innych jezior eutroficznych – żyznych i bogatych w składniki odżywcze. Klasyfikując jeziora tego regionu pod względem

rybackim, możemy je zaklasyfikować jako jeziora szczupakowo-linowe. To oznacza dominację takich gatunków jak szczupak czy lin, ale także obecność innych ryb, takich jak ukleja czy sandacz. Istotnym aspektem jest połączenie jezior Pojezierza z Zalewem Kamieńskim przez Lewińską Strugę, co sprzyja migracji ryb anadromicznych. Są to ryby, które choć spędzają większość życia w jednym zbiorniku, rozmnażają się w innym, bardziej pierwotnym dla nich środowisku. Na obszarze dominują gleby brunatne i rdzawe, z dominującym powierzchniowo siedliskiem kwaśnych buczyn (*Luzulo pilosae-Fagetum*) oraz buczyny żyznej (*Melico-Fagetum*). W okolicach Warnowa, na małopowierzchniowych obszarach z glebami bagiennymi występują olsy porzeczkowe (*Ribbo nigri-alnetum*) – płynnie odcinają teren geosystemu od terenów zurbanizowanych i przekształconych rolniczo.

2.8.4 Obniżenie Świny

Obszar ten pokrywa zachodnią część Parku i jest wynikiem holocenijskiej akumulacji morskiej, organicznej oraz deltowej, usytuowanej na wschód od rzeki Świny. Od północy ogranicza go Zatoka Pomorska, a od wschodu - krawędź Wysoczyzny Wolińskiej. Charakteryzuje się subtelnym zróżnicowaniem wysokości. Powstał poprzez zalanie terenu przez Bałtyk, a następnie wypełnienie go piaskami morskimi i osadami brzegowymi. Jak morze stopniowo się wycofywało na północ, nasiliły się procesy brzegowe, prowadząc do powstania trzech rodzajów wydmy: brunatnych, żółtych i białych.

Brunatne wydmy, położone najbardziej na południe, powstały w okresie subborealnym i maleją ku południowi. Na północ od nich rozmieszczone są żółte wydmy, które są młodsze i całkowicie zakorzenione w lesie. Najmłodsze, białe wydmy, znajdują się przy wybrzeżu, które jest nieustannie przekształcane przez procesy brzegowe i wiatrowe.

Z Obniżeniem Świny związane są zjawiska delty wstecznej tej rzeki. Wywołują one gromadzenie się osadów w miejscach, gdzie woda przepływa między morzem a Zalewem Szczecińskim. Fluktuacja poziomu wód tych akwenów prowadzi do zmiennej wymiany wód, co z kolei powoduje zróżnicowanie zasolenia, które maleje w kierunku północno-wschodnim.

Znacząca część tego obszaru to równiny organiczne, które przylegają do rzeki Świny, Zalewu Szczecińskiego i Jeziora Wicko. Ich ekspansja jest możliwa dzięki narastaniu nowych terenów delty.

Delta Świny składa się z wielu małych wysp o sumarycznej powierzchni ok. 3650 ha. Należą do nich takie wyspy jak: Uznam, Wolin, Karsibór i inne, w tym Karsiborska Kępa, Bielawki czy Wielki Krzek. Wyróżniają się one najobszerniejszymi w Polsce kompleksami łąk solniskowych.

Karsiborska Kępa i Bielawki są rozpoznawane jako społeczne rezerваты. Choć nie mają formalnego statusu rezerwatu przyrody, są one chronione przez Ogólnopolskie Towarzystwo Ochrony Ptaków. Na tym obszarze gnieździ się niemal 150 gatunków ptaków. Wśród nich można wymienić biegusa zmiennego, ohar, błotniaki czy mewy różnego rodzaju. Podczas sezonów migracyjnych niebo zdobią wielotysięczne stada gęsi, kaczek i ptaków siewkowatych, takich jak ostrygojad czy sieweczka obrożna.

Roślinność wysp również jest wyjątkowa. Wśród rzadszych gatunków znajdują się kłóc wiechowata i turówka wonna. Dodatkowo w tym unikatowym ekosystemie, rośnie wiele gatunków halofitów, czyli roślin solniskowych, takich jak babka pierzasta (*Plantago coronopus*) czy muchotrzew solniskowy (*Spergularia salina* J. Presl & C. Pres).

3. Koncepcja badań – metodyka

Praca badawcza polegała na monitorowaniu zmian chemicznych i fizycznych zachodzących w środowisku przyrodniczym na terenie Wolińskiego Parku Narodowego w latach 2012-2013. Obecnie powszechnie stosowany monitoring opiera się na pomiarze parametrów fizykochemicznych w danym miejscu i o określonym czasie. Zadaniem pracy było wyznaczenie relacji chemogenicznych, przyrodniczych i przestrzennych pomiędzy wybranymi substancjami lub wskaźnikami chemicznymi w geoekosystemach na terenie WPN.

Na etapie planowania prac badawczych został wykonany rekonesans terenowy obszarów WPN, na podstawie którego wybrano 10 stanowisk pomiarowych. Miejsca te wyróżniają się indywidualną strukturą krajobrazową wyrażoną przez formy rzeźby oraz szatą roślinną, przy czym stanowią reprezentatywne fragmenty poszczególnych subgeoekosystemów WPN. Stanowiska zostały skonsultowane z geomorfologiem, który określił zespół form i typ rzeźby oraz fitosocjologiem, który określił rośliny wskaźnikowe danego siedliska. Każde wybrane stanowisko składało się z kilku punktów poboru próbek reprezentujących różne etapy obiegu materii w geoekosystemie. Wśród nich wyróżnić można pobór próbek:

- wód powierzchniowych;
- charakterystycznej i reprezentatywnej dla danego siedliska biomasy roślinnej (w zależności od gatunku liście, igły, łodyga itp.);
- gleby występującej w obrębie planowanego pola badawczego.

Pomiary na stanowiskach testowych wykonano 5 razy w roku, co wynika z charakterystycznych dla tego obszaru pór roku (Woś 1999) i związanego z nimi okresu wegetacyjnego. Próbki biomasy (części zielone roślin) do analizy laboratoryjnej zbierano 3 razy w roku, tj. na początku, w połowie i na końcu okresu wegetacyjnego.

Aby uzyskać bardziej przestrzenny obraz migracji substancji chemicznych, jedno ze stanowisk pomiarowych zostało wybrane w obrębie stacji bazowej ZMŚP. Wyniki pomiarów na nim uzyskane były uzupełnione o dane z analiz z innych komponentów środowiska, m.in. wód gruntowych, opadów atmosferycznych, opadów podkoronowych – analizy chemiczne wykonane na potrzeby ZMŚP.

Do oznaczenia wybrane zostały te substancje, które łatwo przenikają do różnych elementów geoekosystemów, zarówno abiotycznych jak i biotycznych. Parametry fizykochemiczne zostały oznaczane bezpośrednio w terenie. Badania chemiczne przeprowadzono w

laboratorium na Białej Górze, Storkowie, Szczecinie oraz Kielcach (biomasa roślinna). Część próbek gleby zostało dodatkowo wysłane do firmy SGS Polska Sp. z o.o., laboratorium w Pszczynie – przeprowadzone terenowe oznaczenia zawartości poszczególnych jonów w glebie okazały się niewystarczająco czułe, ponieważ większość stężeń znajdowała się poniżej granicy oznaczalności.

W celu weryfikacji parametrów fizykochemicznych, które były mierzone w wybranych stanowiskach przeprowadzono badania wstępne. Ich zadaniem była walidacja wybranych metod poboru i analizy pobranych próbek środowiskowych. Zauważono, że niektóre wcześniej zakładane do pomiaru substancje chemiczne są mało przydatne, gdyż ich stężenie jest zbyt małe. Dotyczy to głównie stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i alifatycznych w poszczególnych komponentach. Także pomiary oparte o mierniki wielogazowe okazały się nieodpowiednie (planowany pierwotnie pomiar tlenków siarki oraz azotu zawartych w powietrzu). Obszar WPN należy do najczystszych miejsc w Polsce, gdzie wartości wymienionych powyżej związków w powietrzu znajdują się często na granicy wykrywalności (Migaszewski, Gałuszka 2007). Dane dotyczące tych związków pozyskano z dostępnych raportów Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Szczecinie, który prowadzi na terenie parku pomiary pasywne (głównie NO_x i SO_2).

W pracy posłużono się również udostępnionymi zasobami danych Państwowego Instytutu Geologicznego, serwisu Geoportal, Generalnej Inspekcji Ochrony Środowiska, Informatycznego Systemu Osłony Kraju oraz systemu Europejskiej Agencji Środowiska – CORINE.

Zebrane dane z badań laboratoryjnych i baz danych posłużyły do wyznaczenia lub oceny sprzężeń zwrotnych między poszczególnymi substancjami w środowisku. Często zwiększenie stężenia pewnego związku chemicznego prowadzi do zmiany w przebiegu reakcji chemicznych innych substancji obecnych w tym samym środowisku reakcyjnym. To zachowanie jest zgodne z zasadą Le Chateliera i Brauna, która mówi, że system, na który oddziałuje jakiś bodziec, reaguje w sposób, który przeciwdziała temu bodźcowi (Atkins 2001).

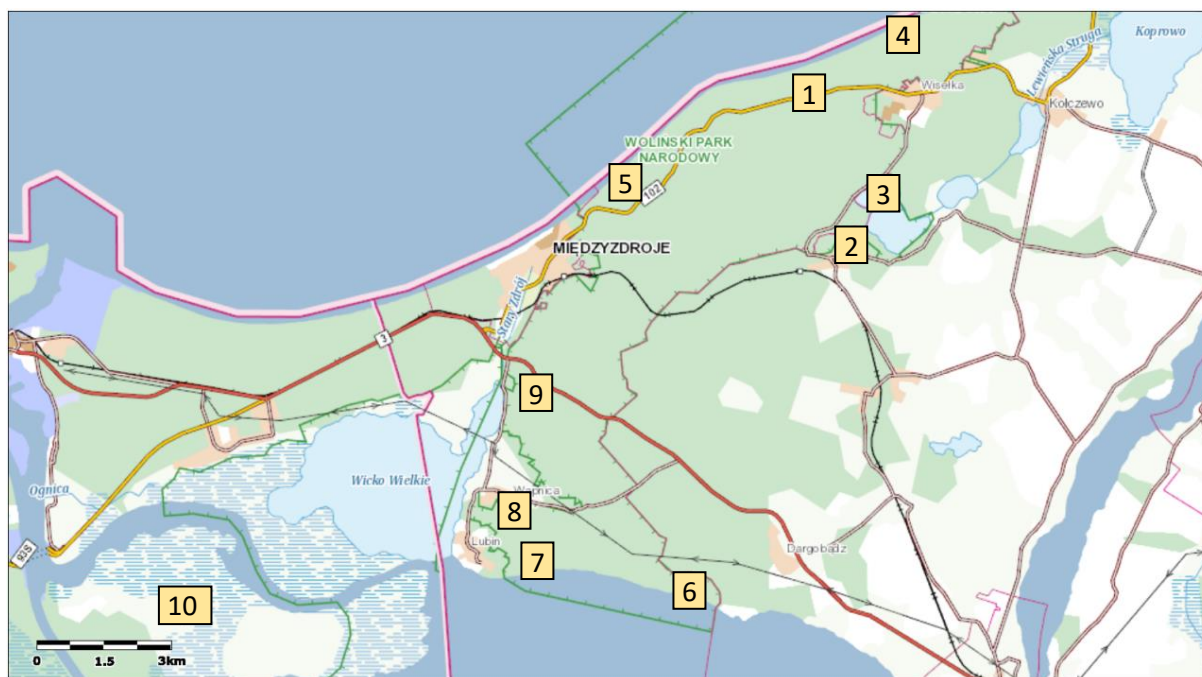
Co ważne reakcje chemiczne przebiegają nie tylko z wymianą materii (atomów lub ich grup), ale zazwyczaj przemiana jednego związku w drugi generuje wzrost (reakcje egzotermiczne) lub deficyt (reakcje endotermiczne) energii w układzie. Może prowadzić to do dalszych przemian innych cząsteczek lub związków chemicznych.

Wyniki pracy były przyczynkiem do budowania uproszczonego modelu powiązań i migracji substancji chemicznych w subgeoekosystemach WPN. Model ten, uzupełniony o nowe dane,

może stanowić podstawę do określenia tempa i kierunku przemian jakie występują lub mogą nastąpić środowisku.

3.1. Stanowiska pomiarowe

Na podstawie dostępu do zbiornika wód powierzchniowych wytypowano 15 stanowisk badawczych na terenie WPN. Po konsultacjach eksperckich wybrano 10 z nich do dalszych badań pomiarowych – różniły się one rodzajem siedlisk gatunkowych lub odległością miejsca poboru próbek gleby i biomasy rośliny wskaźnikowej (Ryc. 3.1). Aby ułatwić interpretację wyników pobór próbek odbywał się wzdłuż linii prostopadłej do zbiornika powierzchniowego. Taki charakter poboru miał ułatwić obserwacje kierunku migracji jonów analizowanych substancji chemicznych. Wybrane stanowiska pomiarowe prezentuje poniższa mapa.



Ryc. 3.1. Lokalizacja stanowisk pomiarowych

Legenda

1. Krajobraz moreny czołowej – siedlisko buczyny pomorskiej, *Galio odorati-Fagetum* (Jez. **Gardno**)
2. Krajobraz pojezierny moreny dennej – siedlisko olszy czarnej *Alnus glutinosa* (Jez. **Warnowo**)
3. Krajobraz pojezierny przedpola moreny czołowej – siedlisko buczyny pomorskiej, *Galio odorati-Fagetum* (Jez. **Czajcze**)
4. Krajobraz wydmy przedniej – murawa psammofilna, siedlisko sosny nadmorskiej *Helichryso-Jasionetum litoralis* (wybrzeże wydymowe Morza Bałtyckiego – **Wisielka**)

5. Krajobraz moreny czołowej – siedlisko buczyny pomorskiej spinetyzowane daglezią, *Melico-Fagetum Pseudotsuga menziesii*, (wybrzeże klifowe Morza Bałtyckiego – **Kwasowo**)
6. Krajobraz nadbrzeżny akumulacyjny poddany presji człowieka – siedlisko trzcinnika piaskowego spinetyzowane sosną *Pinus Calamagrostis* (Zalew Szczeciński – **Karnocice**)
7. Krajobraz nadbrzeżny z martwym klifem moreny czołowej – siedlisko grabu *Stellario - Carpinetum* (Zalew Szczeciński – **Lubin**)
8. Krajobraz moreny czołowej z porwakiem kredowym – siedlisko buczyny pomorskiej, *Galio odorati-Fagetum* (Jez. **Turkusowe**)
9. Krajobraz moreny czołowej poddany presji człowieka – siedlisko dębu spinetyzowane sosną *Quercu-Fagetea z Leucobryo - Pinetum* (Jez. **Wicko Małe**)
10. Krajobraz delty wstecznej – szuwar trzcinowy, *Phragmitetum australis* (Jez. Wicko Wielkie – **Karsibór**)

3.1.1. Krajobraz moreny czołowej – siedlisko buczyny pomorskiej, *Galio odorati-Fagetum* (Jez. **Gardno) 53°57,822 N; 14°31,710 E**



Ryc. 3.2. Stanowisko pomiarowe Gardno (widok na południowy wschód)

Stanowisko ulokowane na północno-wschodnim brzegu Jeziora Gardno, 470 m od Bałtyku, na morenie czołowej (Ryc. 3.2 – 3.4). Strome zbocza wzgórza morenowego o wysokości 45 m n.p.m. moreny umożliwiają łatwy spływ wód w czasie opadów. Jezioro Gardno jest jeziorem polodowcowym z misą w morenie dennej. To zbiornik bezodpływowy zasilany przez wody

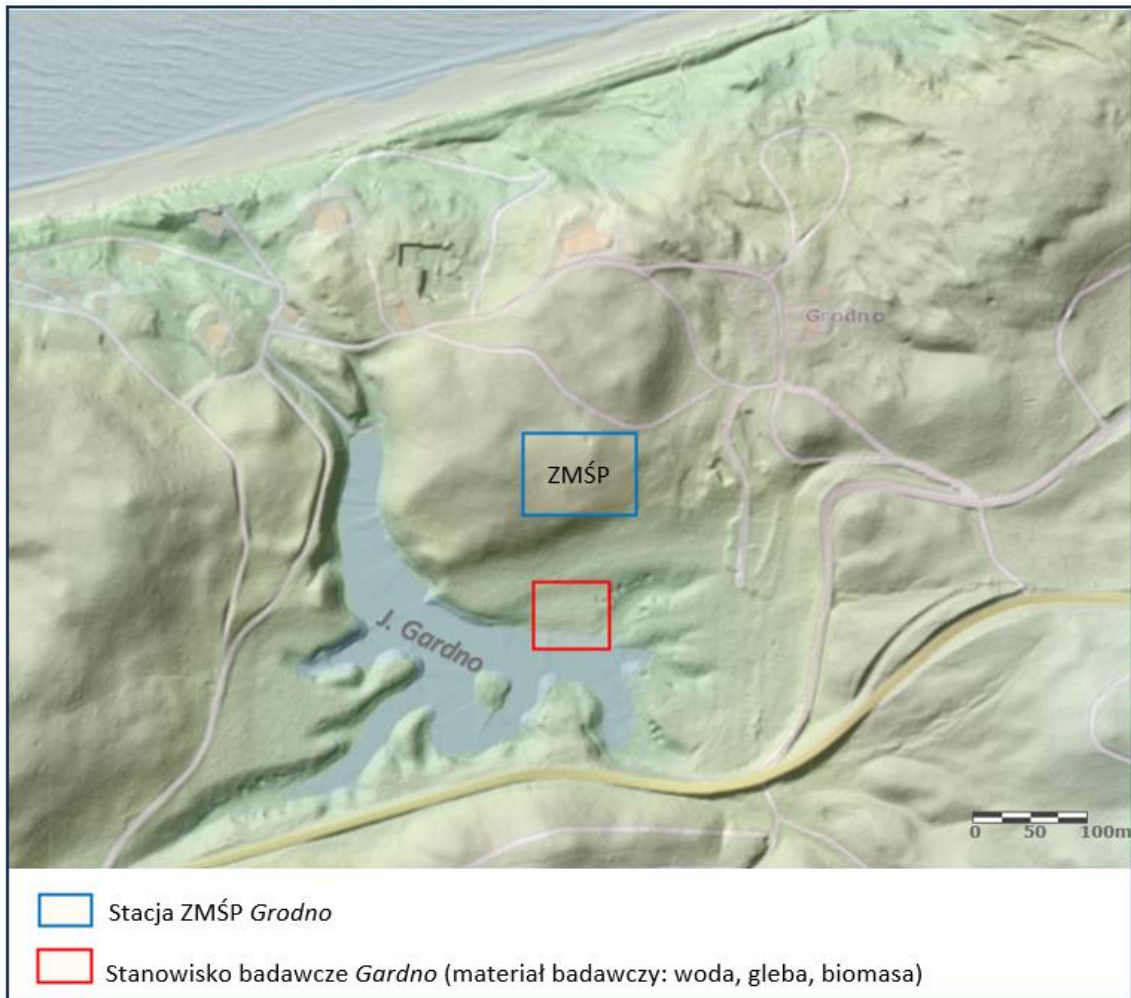
podziemne, odpady atmosferyczne i spływ powierzchniowy. Jezioro jest z każdej strony otoczone lasem, co zmniejsza aktywność wiatru, a to przekłada się na niewielkie falowanie i tym samym małą intensywność miksji wód. Jezioro wykazuje się dużą przejrzystością i można zakwalifikować je jako jezioro oligotroficzne. W tym obszarze wykształciła się gleba brunatna.

Brzeg porośnięty jest bukami (*Fagus sylvatica*). W runie występują, głównie trawy – perlówki (*Melica sp.*) i turzyce (*Carex sp.*) Gatunkiem charakterystycznym jest marzanka wonna (*Galium odoratum*). Dno lasu nieco w kierunku północnym jest silnie zacienione, dlatego nie obserwuje się tu praktycznie roślin zielnych, a jedynie grubą warstwę ściółki liści buków. Warstwa krzewów jest słabo wykształcona, najczęściej składająca się z podrostu bukowego w okolicy brzegu jeziora.

Próbki wody były pobierane 4-5 m od brzegu przy pomocy pompki.

Próbki gleby pobierano z odległości 5 m od linii brzegowej (wys. 31 m n.p.m.), ok. 1 m nad lustrem wody (Ryc. 3.6). Próbki biomasy roślinnej stanowiły liście buka zwyczajnego (*Fagus sylvatica*) zbieranego w bezpośrednim sąsiedztwie miejsca poboru gleby (Ryc. 3.5).

Około 40 m od miejsca poboru znajduje się stacja bazowa ZMŚP Grodno. W czasie badań teren był zamknięty z ograniczonym ruchem turystycznym. W pobliżu zauważa się sporą ilość wiatrołomów. Na obszarze znajdują się ośrodki wczasowe "Grodno" należące do Wolińskiego Parku Narodowego.



Ryc. 3.3. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Gardno



Ryc. 3.4. Stanowisko pomiarowe Gardno
(widok na północny zachód)



Ryc. 3.6. Gleba – st. Gardno (rdzeń zaznaczony na czerwono to część pobierana do badań)



Ryc. 3.5. Liście buka zwyczajnego (*Fagus sylvatica*) – st. Gardno

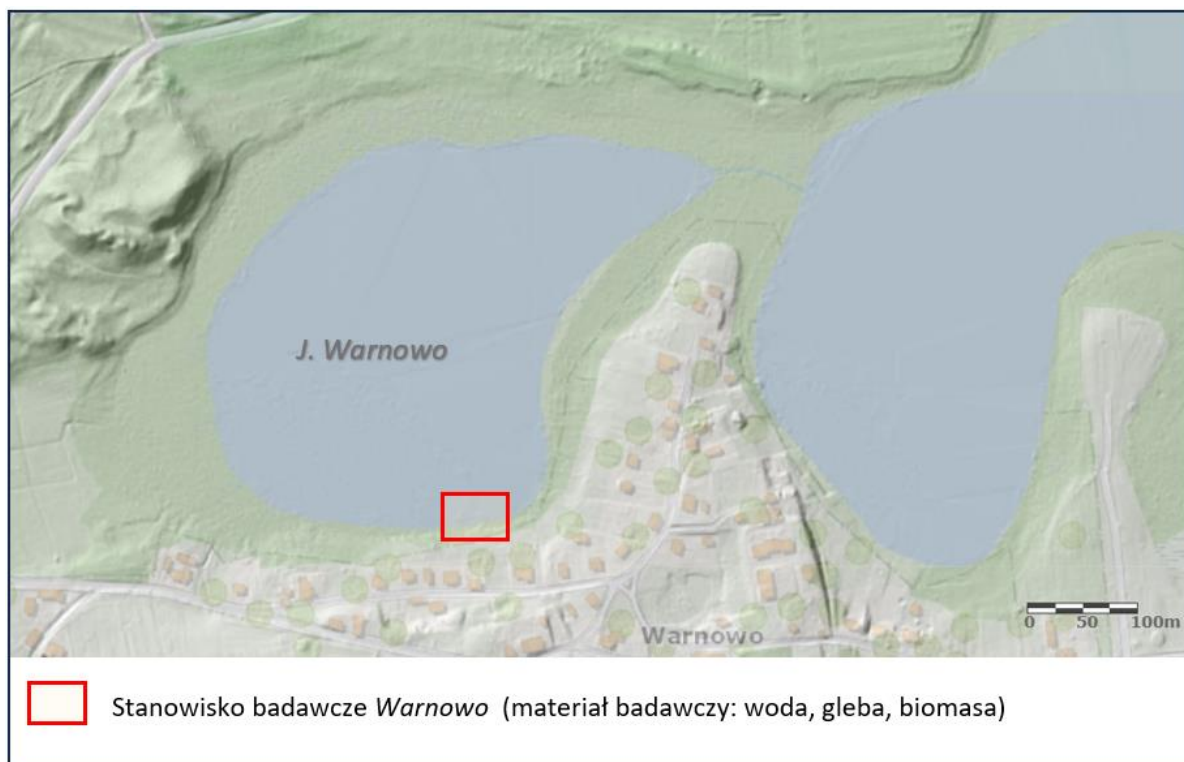
3.1.2. Krajobraz pojezierny moreny dennej – siedlisko olszy czarnej *Alnus glutinosa* (Jez. Warnowo) 53°55,967 N; 14°32,708 E



Ryc. 3.7. Stanowisko pomiarowe Warnowo

Stanowisko ulokowane na południowym brzegu Jeziora Warnowo, w miejscowości Warnowo (Ryc. 3.7 – 3.8). Jezioro Warnowo jest płytkie, jego średnia głębokość wynosi zaledwie 1,3 m, maksymalna natomiast 2,1 m. Jezioro jest mało przezroczyste i żyzne lub prawdopodobnie mezotroficzne. Teren podmokły o niewielkich niwelacjach, umiejscowiony na granicy WPN. Wykształciła się tu gleba hydrogeczniczna, prawdopodobnie murszowata, powstała w wyniku zmurszenia płytkich organicznych osadów, które zalegają na podłożu mineralnym, ponad poziomem wody gruntowej w warunkach tlenowych. Brzeg porośnięty jest olszą czarną (*Alnus glutinosa*), która tworzy zespół ols porzeczkowy (*Ribeso nigri-Alnetum*). Charakterystyczną rośliną jest tu występowanie w warstwie podszytu porzeczeki czarnej (*Ribes nigrum*) oraz

turzyc bagiennych (*Carex limosa*), te ostatnie były pobierane do dalszych badań (Ryc. 3.9). Na stanowisku zauważalna była działalność ludzi, mieszkańcy w pobliżu gromadzili biomasę roślinną, prawdopodobnie po koszeniu ogrodów (Ryc. 3.10). Teren o utrudnionym dostępie – w pobliżu liczne pokrzywy (*Urtica dioica*) i niewielkie zastoiska wody.



Ryc. 3.8. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Warnowo



Ryc. 3.9. Turzyca bagienna (*Carex limosa*) – st. Warnowo



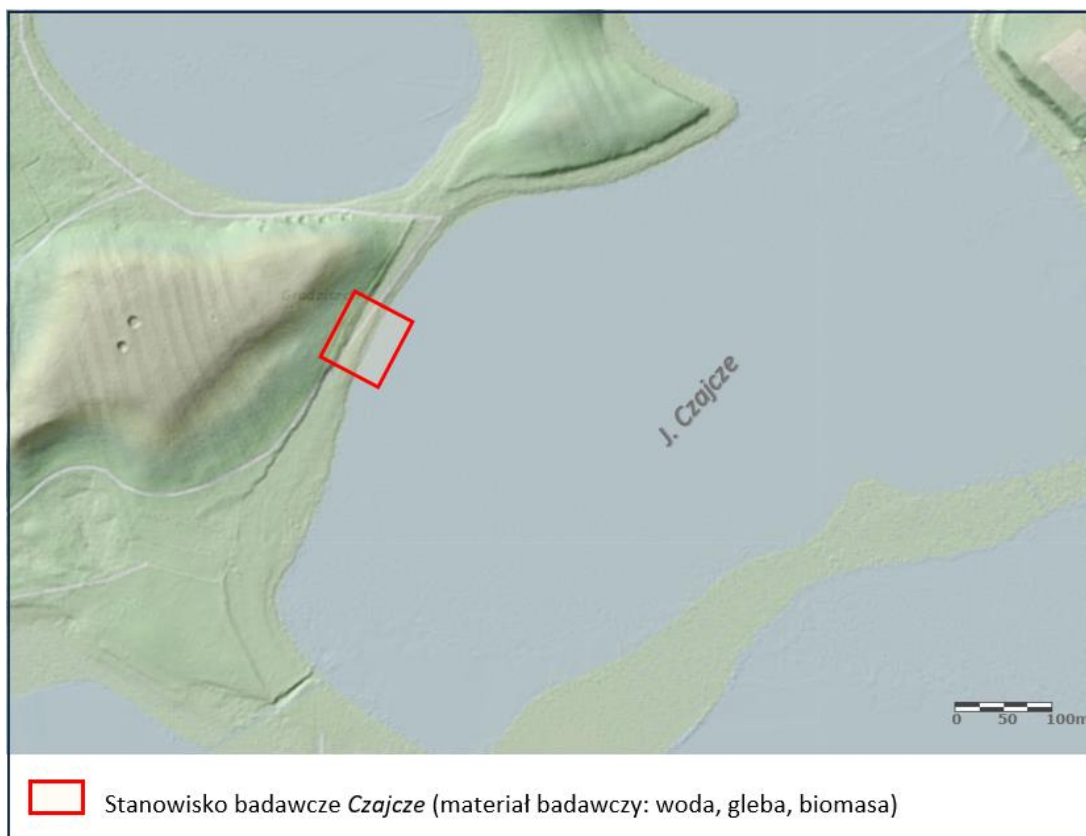
Ryc. 3.10. Pozostałości odpadów biodegradowalnych – st. Warnowo

3.1.3. Krajobraz pojezierny przedpoła moreny czołowej – siedlisko buczyny pomorskiej, *Galio odorati-Fagetum* (Jez. Czajcze) 53°56,462 N; 14°33,489 E

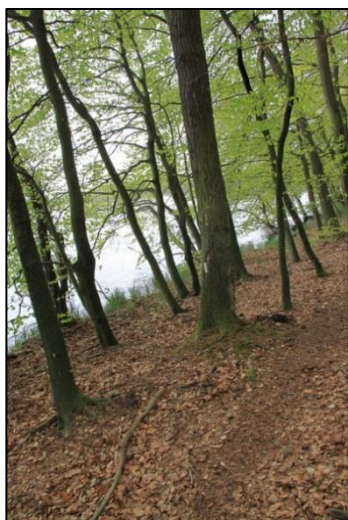


Ryc. 3.11. Stanowisko pomiarowe Czajcze (widok na południowy wschód)

Stanowisko ulokowane na północnym brzegu Jeziora Czajcze, południowej strony półwyspu Grodziszcze (Ryc. 3.11 – 3.13). 150 m od strony północnej zbiornika gdzie pobierane były próbki wody zlokalizowane jest wzniesienie o wys. 20 m n.p.m., które łagodnie opada do brzegu jeziora. Na zalegających w tym obszarze piaskach gliniastych wykształciła się gleba brunatna kwaśna (Ryc. 3.15). Brzeg porośnięty jest bukami (*Fagus sylvatica*) z licznymi wiatrołomami od wschodniej strony (Ryc. 3.14). W podszycie i podroście zaobserwowano wyłącznie młode buki. W runie zalega niemal wyłącznie gruba warstwa ściółki (tzw. buczyny nagie) z kępowym występowaniem turzyc (*Carex sp.*) przy samym brzegu jeziora. 25 m od miejsca poboru próbek znajduje się szlak turystyczny. Brak wyraźnych oznak antropopresji.



Ryc. 3.12. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Czajcze



Ryc. 3.13. Stanowisko pom. Czajcze (widok na południowy zachód)



Ryc. 3.14. Liście buka zwyczajnego (*Fagus sylvatica*) – st. Czajcze



Ryc. 3.15. Gleba – st. Czajcze

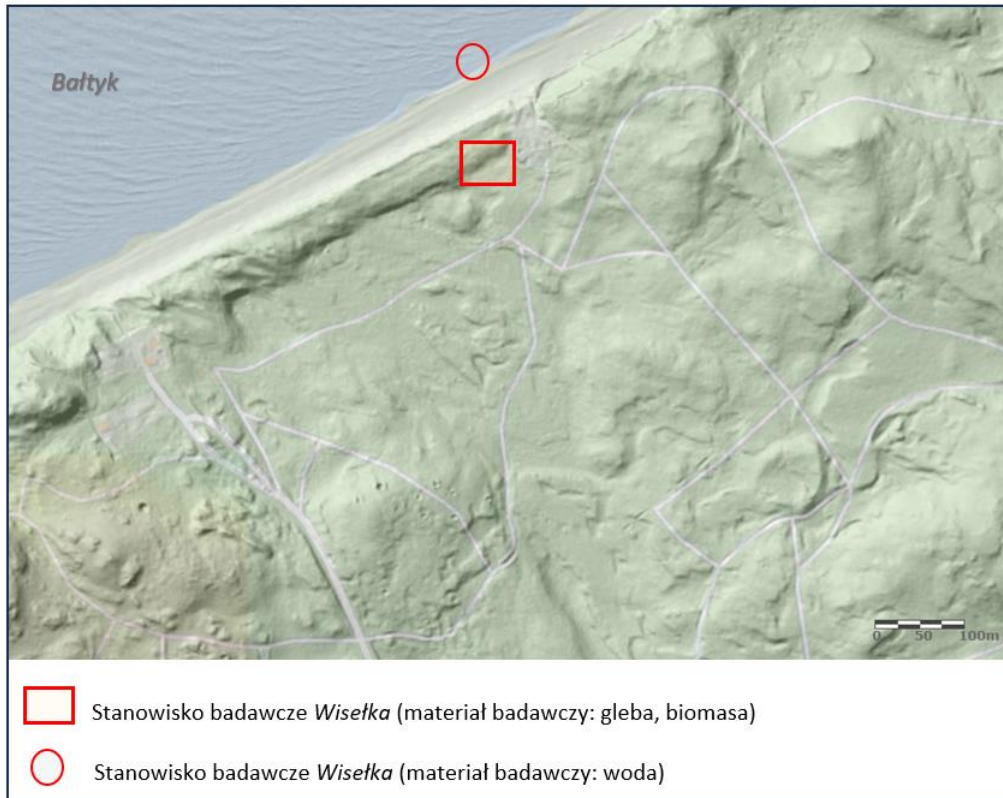
3.1.4. Krajobraz wydmy przedniej – murawa psammofilna, zespół nadmorskiej wydmy szarej z murawą psammofilną *Helichryso-Jasionetum litoralis* (wybrzeże wydmowe Morza Bałtyckiego **Wisetka**) 53°58,676 N; 14°33,553 E.



Ryc. 3.16. Stanowisko pomiarowe Wisetka (widok na północ)

Stanowisko ulokowane na wydmie, w odległości ok. 85 m od brzegu morza (skąd pobierano próbkę wody), na granicy, gdzie zaczyna się siedlisko sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestri*) (Ryc. 3.16 – 3.18). Wydma ma wysokość ok. 4-5 m n.p.m. To obszar słabo wykształconych gleb biellicowych – arenosole (Ryc. 3.19). Powstały one z piasków pochodzenia morskiego pod wpływem chłodnego i wilgotnego klimatu morskiego. Głównym zbiorowiskiem roślinnym są turzyce piaskowe (*Carex arenaria*) pobierane do dalszych badań (Ryc. 3.20). Odnaleźć można również szczytlicę siwą (*Corynephorus canescens*) oraz mikołajka nadmorskiego (*Eryngium maritimum*). Dobrze rozwinięta jest warstwa porostowo-mszysta (zwłaszcza chrobotki). Ponadto zaobserwować można borówkę brusznicę (*Vaccinium vitis-idaea*) wrzos zwyczajny (*Calluna vulgaris*) i bażynę czarną (*Empetrum nigrum*).

Stanowisko wystawione jest na działanie aerozoli morskich, które osadzają się na powierzchni roślin i podłoża. Teren jest wydzielony ogrodzeniem, co ogranicza dostęp ludzi i zwierząt do tego fragmentu Parku.



Ryc. 3.17. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Wisetka



Ryc. 3.18. Stanowisko pomiarowe Wisetka
(widok na południowy zachód)



Ryc. 3.19. Gleba – st. Wisetka



Ryc. 3.20. Turzyca piaskowa (*Carex arenaria*)

3.1.5. Krajobraz moreny czołowej – siedlisko spinetyzowane daglezią, *Melico-Fagetum Pseudotsuga menziesii* (wybrzeże klifowe Morza Bałtyckiego **Kwasowo**)
53°56,741 N; 14°28,240 E

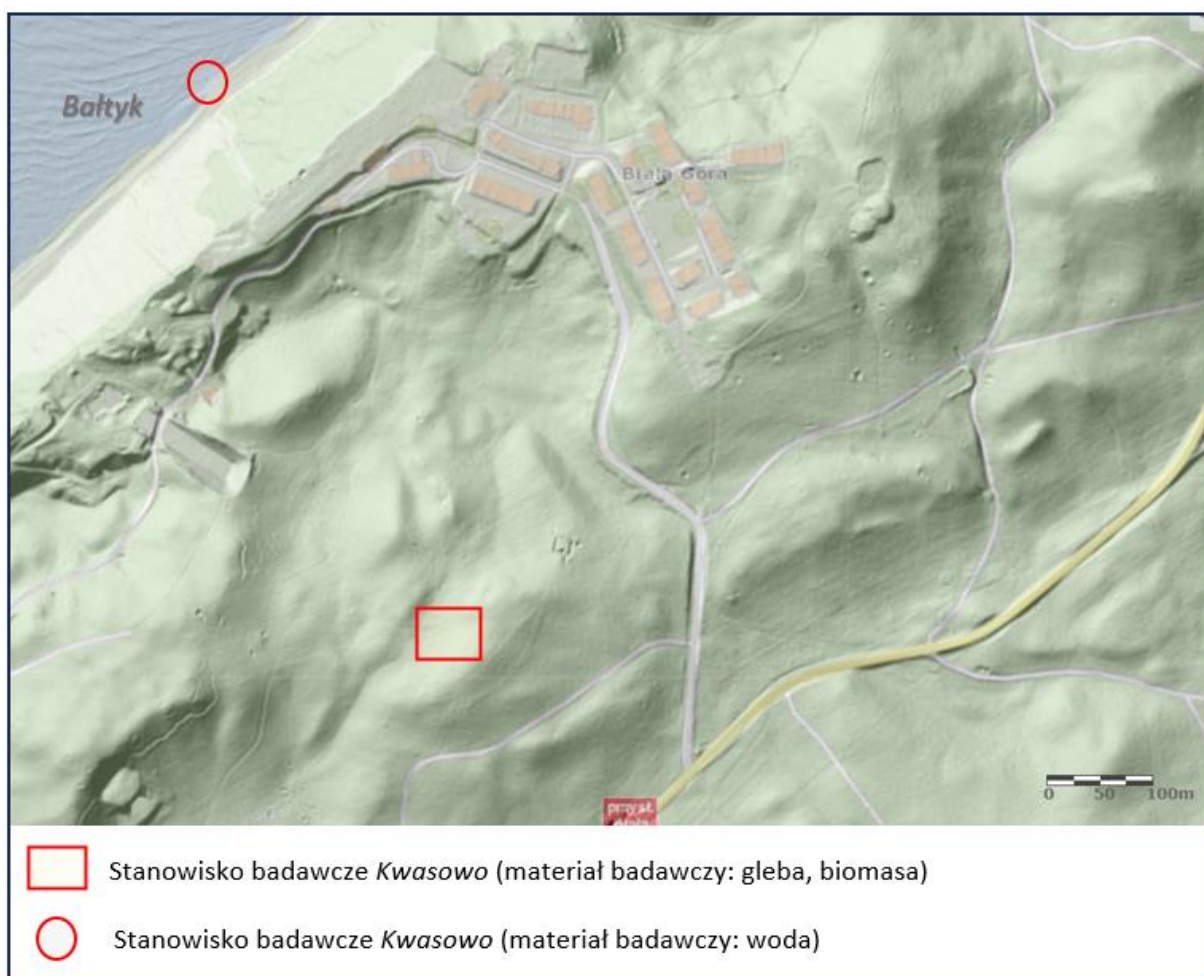


Ryc. 3.21. Stanowisko pomiarowe Kwasowo – miejsce poboru próbek wody

Stanowisko poboru gleby i biomasy roślinnej położone było na klifie, 450 m od linii brzegowej Bałtyku, skąd pobierano próbki do badań, wys. ok. 75 m n.p.m. (Ryc. 3.21 – 3.23)

Naturalny zespół roślinny buczyny pomorskiej *Melico-Fagetum* został poddany pinetyzacji daglezią zieloną *Pseudotsuga menziesii*. Gęste korony drzew sprawiają, że do dna lasu

dociera mało światła. W runie rozwijają się cieniulubne byliny, jak szczawik zajęczy (*Oxalis acetosella* L.) czy przyłaszczka pospolita (*Hepatica nobilis*). W czasie wiosny, w miejscach z dostępem do większej ilości światła odnaleźć można zawilce gajowe (*Anemone nemorosa* L.) W podszycie występują młode buki i pobierana do dalszych badań narecznica samcza (*Dryopteris filix-mas*), charakterystyczny gatunek dla zbiorowisk lasów liściastych (Ryc. 3.24). W miejscu tym wykształciła się gleba rdzawa (skrytobelicowa) lub brunatna zbelicowana, która ulega przeobrażeniom na skutek nasadzonych daglezi (Ryc. 25). Stanowisko znajdowało się 120 m od drogi nr 102.



Ryc. 3.22. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Kwasowo



Ryc. 3.23. Stanowisko pomiarowe Kwasowo – miejsce poboru gleby i biomasy



Ryc. 3.24. Narecznica samcza (*Dryopteris filix-mas*)



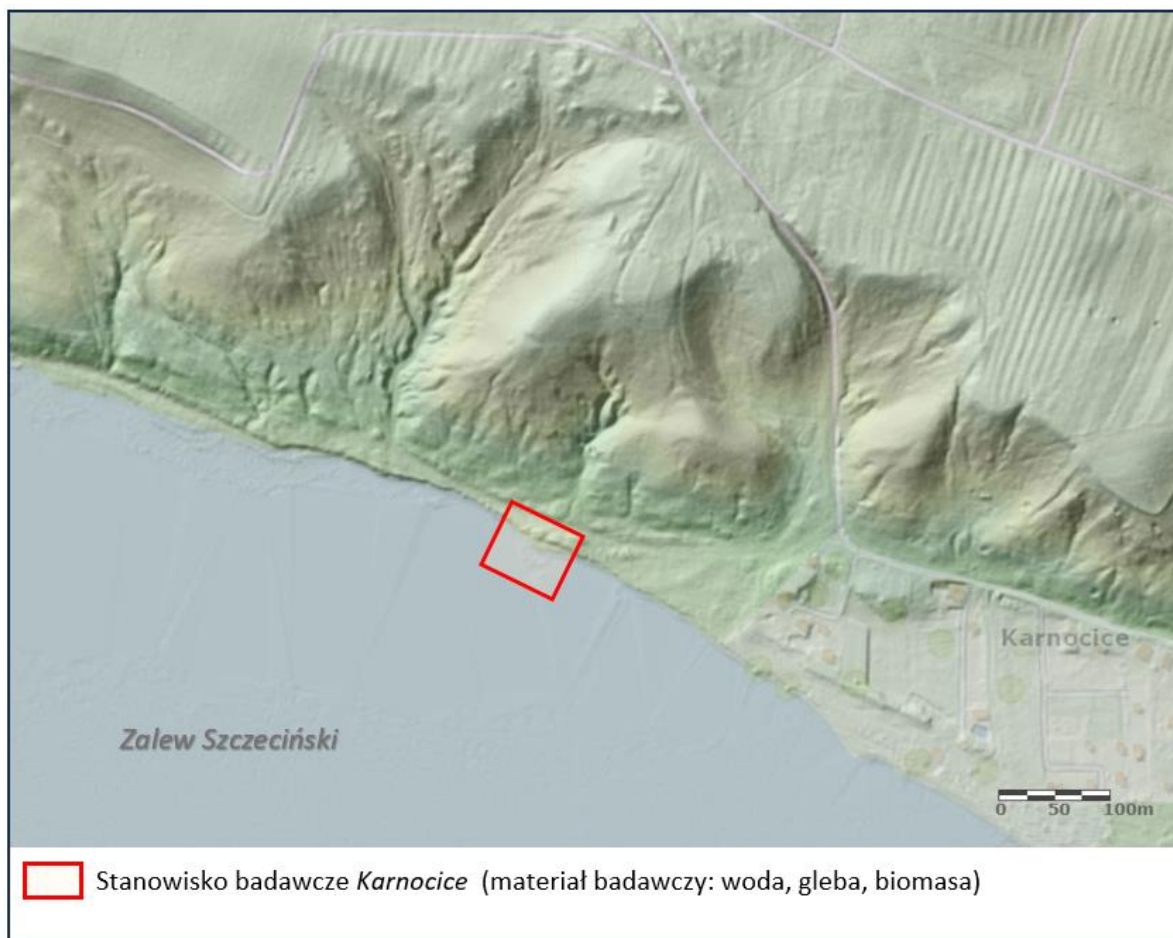
Ryc. 3.25. Gleba – st. Kwasowo

3.1.6. Krajobraz nadbrzeżny akumulacyjny poddany presji człowieka (pinetyzacja) – siedlisko trzcinnika piaskowego, *Pinus Calamagrostis* (Zalew Szczeciński **Karnocice**) 53°51,628 N; 14°30,684 E



Ryc. 3.26. Stanowisko pomiarowe Karnocice

Stanowisko położone ok. 400 m od zabudowy mieszkaniowej w m. Karnocice (Ryc. 3.26 – 3.27), materiał rośliny i gleby były pobierane 15-20 m od brzegu Zalewu Szczecińskiego (wys. 3 m n.p.m.). Teren poddany presji człowieka i licznymi nasadzeniami sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*) - zbiorowisko jest formą posuniętej degeneracji mezotroficznym lasów liściastych, prawdopodobnie dąbrowy. Wykształciły się tu gleby brunatne z cechami bielcowania (Ryc. 3.29). Liczne występowanie trzcinnika piaskowego (*Calamagrostis epigeios*), pobieranego do dalszych badań (Ryc. 3.28), wyklucza się przestrzennie z siedliskiem borów. Ta część Zalewu zarasta trzciną (*Phragmites australis*) w formie szuwaru, w którym bytują liczne gatunki ptaków. Na plaży zalegają masowo piórka oraz muszle małż (Ryc. 3.30), zwłaszcza szczeżui pospolitej (*Anodonta anatina*).



Ryc. 3.27. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Karnocice



Ryc. 3.28. Trzcinnik piaskowy (*Calamagrostis epigeios*)



Ryc. 3.29. Gleba – st. Karnocice



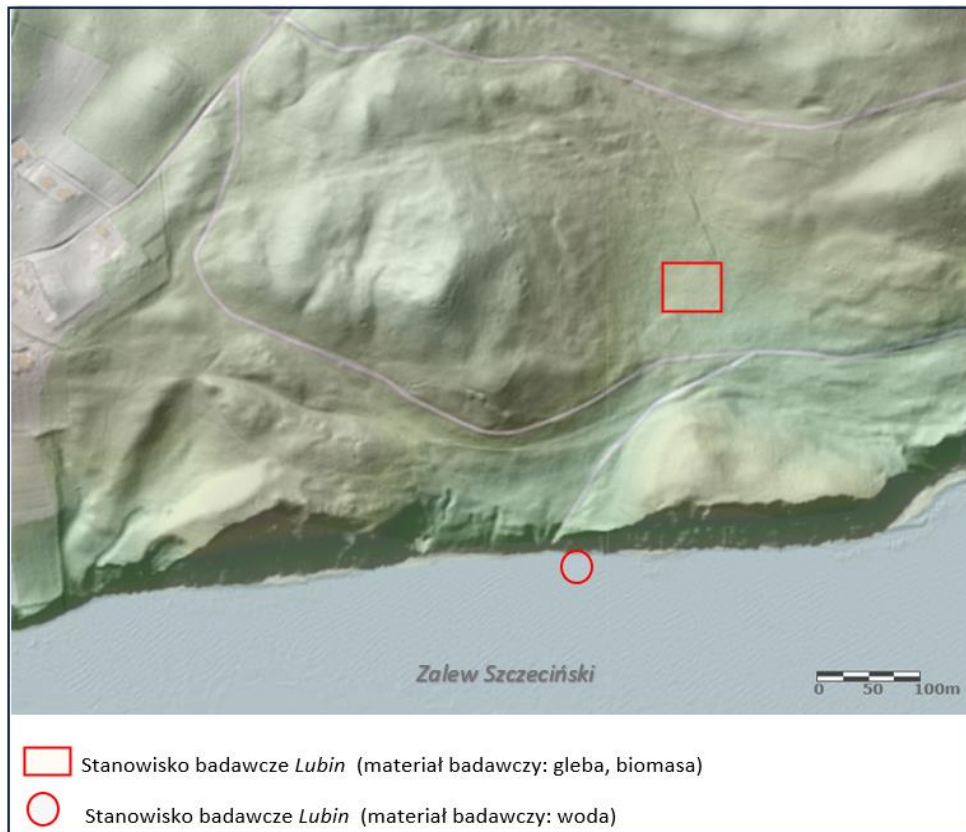
Ryc. 3.30. Zalegający materiał organiczny i muszle – st. Karnocice

3.1.7. Krajobraz nadbrzeżny z martwym klifem moreny czołowej – siedlisko grabu, *Stellario - Carpinetum* (Zalew Szczeciński **Lubin) 53°51,796 N; 14°26,534 E**



Ryc. 3.31. Stanowisko pomiarowe Lubin

Stanowisko poboru gleby i biomasy roślinnej usytuowane 150 m na północ od miejsca poboru wody z Zalewu Szczecińskiego (Ryc. 3.31 – 3.32), na wzniesieniu moreny czołowej (wys. 61 m n.p.m). Morena ta opada stromym klifem będącym poza strefą oddziaływania fal (klif martwy Ryc. 3.33). Na wzniesieniu występuje naturalny grąd (*Stellario – Carpinetum*) z takimi gatunkami jak: grab pospolity (*Carpinus betulus*) – liście pobierane do dalszych badań (Ryc. 3.34), dąb szypułkowy (*Quercus robur*), gwiazdnica wielkokwiatowa (*Stellaria holostea*), fiołek leśny (*Viola reichenbachiana*), przylaszcza pospolita (*Hepatica nobilis*), zawilec gajowy (*Anemone nemorosa*), turzycza palczasta (*Carex digitata*). Teren mocno zacieniony, w miejscu poboru próbek (naturalnej niecce), gruba ściółka utworzona z opadłych liści grabów i dębów. W tym obszarze wykształciła się gleba brunatna (Ryc. 3.35). Teren trudno dostępny, odległy 200 m od szlaku turystycznego.



Ryc. 3.32. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Lubin



Ryc. 3.33. Stanowisko pomiarowe Lubin – klif martwy



Ryc. 3.34. Grab pospolity (*Carpinus betulus*)



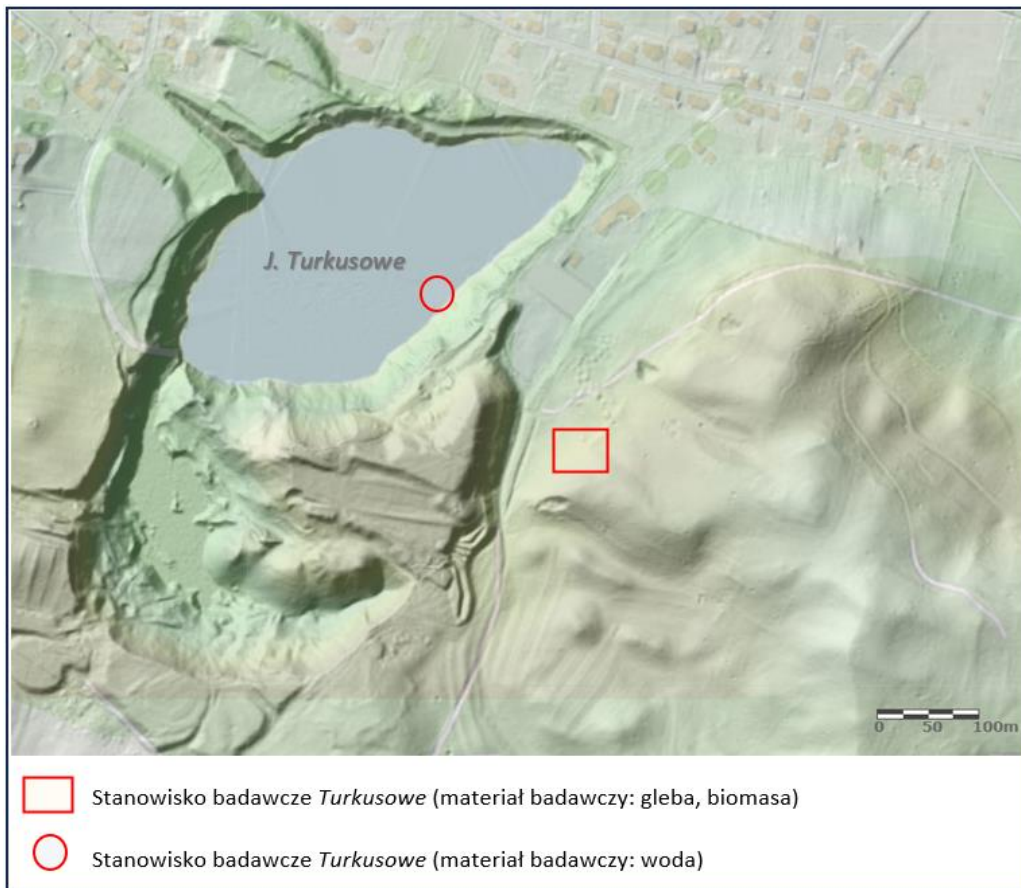
Ryc. 3.35. Gleba st. Lubin

3.1.8. Krajobraz moreny czołowej z porwakiem kredowym – siedlisko buczyny pomorskiej, *Galio odorati-Fagetum* (Jez. **Turkusowe**) 53°52,553 N; 14°26,526 E



Ryc. 3.36. Stanowisko pomiarowe Turkusowe – miejsce poboru próbek wody

Stanowisko ulokowane na wschodnim brzegu Jeziora Turkusowego (Ryc. 3.36 – 3.37). Brzeg Jeziora porośnięty jest licznymi gatunkami drzew i krzewów, znaczna ich część została zasadzona. Stanowisko do poboru próbek usytuowane 200 m od brzegu jeziora na wys. 23 m n.p.m. (16 m nad lustrem jeziora), w zespole buczyny nadmorskiej *Galio odorati-Fagetum* (Ryc. 3.38 – 3.39). Wykształciły się tu gleby brunatne (Ryc. 3.40). Okazy buków (*Fagus sylvatica*) w tym miejscu są wysokie i strzeliste, dzięki czemu do dna lasu dochodzi znaczna ilość światła słonecznego. Podszyt dzięki temu dobrze się rozwija, widać liczne młode buki, klony (*Acer*) oraz pojedyncze okazy jesionów (*Fraxinus excelsior*) i lip (*Tilia platyphyllos*), które zostały introdukowane in situ przez pracowników WPN lub wtórnie introdukowane z nasadzeń poczynionych w m. Wapnica.



Ryc. 3.37. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Turkusowe



Ryc. 3.38. Stanowisko pomiarowe Turkusowe



Ryc. 3.39. Buk zwyczajny (*Fagus sylvatica*)



Ryc. 3.40. Gleba – st. Turkusowe

3.1.9. Krajobraz moreny czołowej poddany presji człowieka (pinetyzacja) – siedlisko dębu, *Quercus-Fagetea* z *Leucobryo - Pinetum* (Jez. **Wicko Małe) 53°54,230 N; 14°27,186 E**



Ryc. 3.41. Stanowisko pomiarowe Wicko Małe – miejsce poboru próbek wody

Stanowisko położone ok. 400 m od zabudowy mieszkaniowej w m. Zalesie, najdalej oddalone od zbiornika wodnego – Jeziora Wicko Małe – ok. 550 m w linii prostek od jeziora stąd pobierano próbki wody (Ryc. 3.41 – 3.42). Miejsce poboru biomasy roślinnej i gleby znajdowało się w borze sosnowym (wys. 48 m n.p.m.), sztucznie nasadzonym ok. 60-70 lat temu (Ryc. 3.43). Zbiorowisko jest formą posuniętej degeneracji mezotroficznych lasów liściastych, naturalnie występujące dęby szypułkowe (*Quercus robur*) powoli odtwarzają swoje siedlisko – materiał pobierany do badań (Ryc. 3.34) . Obecna gleba to bielica lub silnie zbielicowana gleba brunatna (Ryc. 3.35). Wykształciły się tu gleby brunatne z cechami bielicowania. Występują tu inne charakterystyczne rośliny dla siedliska pierwotnego: zawilec gajowy (*Anemonoides nemorosa*), przylaszczka pospolita (*Hepatica nobilis*), perlówka zwisła (*Melica nutans*). W runie widać także roślinność boru świeżego jak: borówka czarna (*Vaccinium myrtillus*), wrzos pospolity (*Calluna vulgaris*) i śmiełek pogięty (*Avenella flexuosa*).



Ryc. 3.42. Lokalizacja stanowiska pomiarowego *Wiczków Mały*



Ryc. 3.43. Stanowisko pomiarowe *Wiczków Mały* – miejsce pomiaru gleby i biomasy



Ryc. 3.44. Dąb szypułkowy (*Quercus robur*)



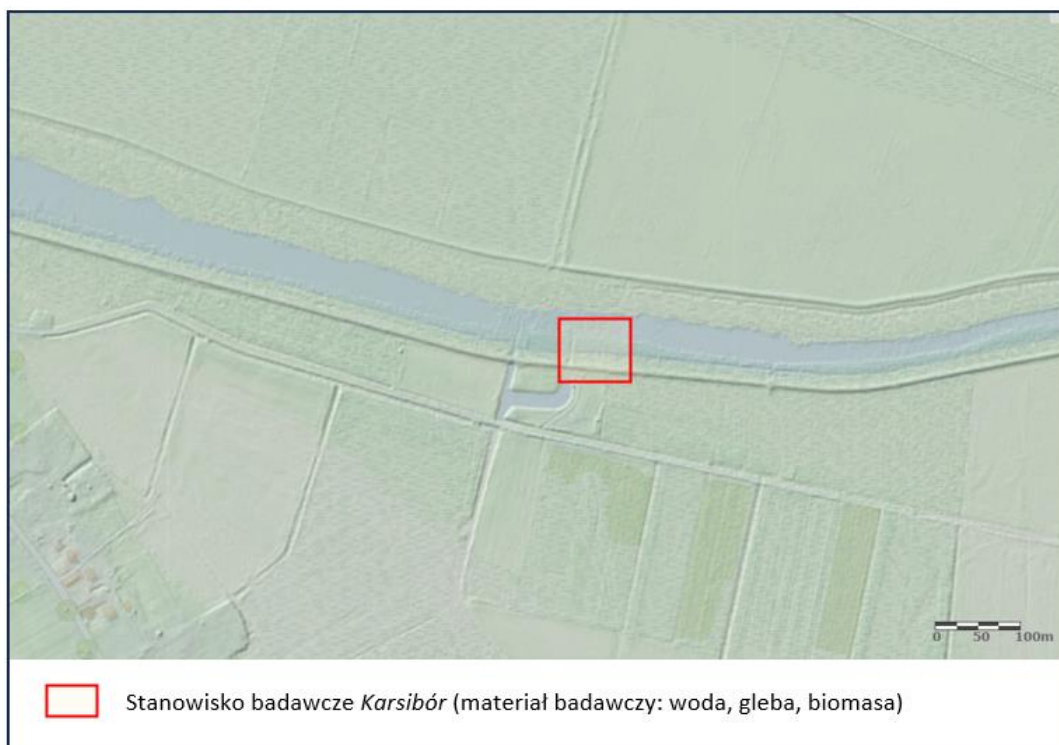
Ryc. 3.45. Gleba – st. *Wiczków Mały*

3.1.10. Krajobraz delty wstecznej – szuwar trzcinowy, *Phragmitetum australis* (Jez. Wicko Wielkie, Karsibór) 53°51,183 N; 14°20,611 E



Ryc. 3.46. Stanowisko pomiarowe Karsibór (widok na północ)

Stanowisko poboru próbek zlokalizowane na obszarze wyspy Karsibór, na Łęgach Zajęczych (Ryc. 3.46 – 3.47). Próbki wody pobierano z kanału łączącego się ze Stara Świną. Próbki gleby i biomasy pobierane w bezpośredniej bliskości z kanałem – 2-3 m. Obszar często zalewany wodami cofki z Bałtyku. Teren bardzo podmokły z licznymi zastoiskami wody. Wykształciła się tu gleba hydrogeczniczna, murszowa (Ryc. 3.48). To typowy szuwar trzcinowy *Phragmitetum australis* z gatunkami: trzcina pospolita, ponikło błotne (*Eleocharis palustris*), skrzyp bagienny (*Equisetum fluviatile*), pałka szerokolistna (*Typha latifolia*), sadziec konopiasty (*Eupatorium cannabinum*) – gat. pobierany do badań (Ryc. 3.49). Drzewostan jest tu ubogi, z brzozą brodawkowatą (*Betula pendula* Roth) i topolą osiką (*Populus tremula*). Zauważalna jest działalność bobrów (*Castor fiber*), które nadgryzają większość okazów drzew.



Ryc. 3.47. Lokalizacja stanowiska pomiarowego *Karsibór*



Ryc. 3.48. Gleba – st. *Karsibór*



Ryc. 3.49. Sadziec konopiasty
(*Eupatorium cannabinum*)

3.2. Badania terenowe

Na terenie WPN znajduje się Stacja Bazowa Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego (Stacja Monitoringu Środowiska Przyrodniczego UAM w Białej Górze). Aby wyniki niniejszej pracy były porównywalne metodyka badań została opracowana na podstawie zasad organizacji i systemów pomiarowych wykorzystywanych w ZMŚP (Kostrzewski i in. 2006).

Pomiary na stanowiskach przeprowadzono 5 razy w roku przez 2 lata w tym samym czasookresie. Próbkę z 10 stanowisk były pobrane i częściowo przebadane w przeciągu 1-2 dni. Pozwoliło to na lepszą charakterystykę chemiczną danego stanowiska pomiarowego oraz poznanie ewentualnych relacji między podobnymi geoekosystemami.

Parametry fizykochemiczne i chemiczne (pH, przewodność, potencjał redoks, temperatura próbek) wykazujące tendencję zmian swoich wartości w czasie, oznaczono bezpośrednio terenie (Migaszewski, Gałuszka 2007). Pomiar odczynu próbek wody oznaczono za pomocą przenośnego pH-metru CPC-411 z czujnikiem temperatury firmy Elmetron, który umożliwia również pomiar przewodności. Natomiast pH gleby zbadano kwasomierzem glebowym Heliga.

Do poboru próbek wody używane były przepłukane wodą destylowaną butelki z polietylenu, a do poboru próbek gleby worki polietylenowe. Przepłukanie wodą destylowaną pozwoliło na zmniejszenie błędu związanego występowaniem w śladowych ilości niektórych pierwiastków (np. metali ciężkich), które mogą być zaadsorbowane na materiale pojemnika (Namieśnik i in. 2000).

Próbki wody powierzchniowej były pobierane minimum 3,0 m od brzegu na głębokości 0,5 m przy pomocy pompki, aby ograniczyć wymieszanie się wody z różnych poziomów. Porób następował do dwóch butelek. Pierwsza, konserwowana była w terenie stężonym 65% kwasem azotowym (V) do spadku pH poniżej 2 (Kostrzewski i in. 2006). W drugiej woda nie była konserwowana w celu oznaczenia związków amonu w laboratorium.

Próbki gleby były pobierane za pomocą sondy glebowej z głębokości 0,3-0,4 m (mierzonej po zdjęciu zalegającej warstwy ściółki opadłych liści). Próbkę biomasy roślinności pobierano w zależności od gatunku: całe łodygi w przypadku traw i paproci oraz liście drzew z wysokości 1,5 - 2,0 m – biomasa zbierano w rękawicach do worków materiałowych. Sposób poboru materiału gleby z konkretnej głębokości, a nie z danego poziomu pozwolił uzyskać informacje o anomaliach geochemicznych, np. braku odpowiednich związków na danym poziomie genetycznym gleby (VanLoon, Duffy 2008).

Na każdym stanowisku były dodatkowo za pomocą higrometru oraz miernika wielogazowego firmy Sewerin Tetra 3 badane parametry powietrza: temperatura, wilgotność, oraz dodatkowo stężenie O_2 oraz CH_4 .

W terenie oznaczano także kolorymetrycznie zawartość NO_2^- , NO_3^- i PO_4^{3-} w wodzie. Badania przeprowadzone były metodą kolorymetryczną przy pomocy reagentów dostarczonych przez firmę HANNA Instruments.

Prócz poboru próbek, w czasie każdej wizyty terenowej sporządzono organoleptyczną ocenę stanu geosystemu. Polegała ona na obserwacjach zmian jakie mogły mieć wpływ na wyniki badań chemicznych: wystąpienie zjawisk naturalnych (sztormy, wiatrołomy, działalność zwierząt), chorób poszczególnych gatunków roślin, pojawienie się zanieczyszczeń, wykonanie zabiegów pielęgnacyjnych drzewostanu lub inne zmiany będące skutkiem antropopresji. Oceniono również czy stanowisko i pobrane próbki miały wyczuwalny zapach, co ma wpływ na hedoniczną jakość środowiska. Ponadto na stanowiskach wizualnie oceniono barwę pobranej próbki gleby z wykorzystaniem skali barw Munsella. Pomiary tego typu metodami są mniej dokładne niż pomiary instrumentalne, ale pozwalają na szybki pomiar w terenie, który nie jest obciążony błędem związanym z przechowywaniem próbek do oznaczeń.

3.3. Badania laboratoryjne

Pobrane próbki transportowane były do Stacji Monitoringu Środowiska Przyrodniczego UAM w Białej Górze, gdzie bezpośrednio po przyjeździe przeprowadzono część oznaczeń chemicznych. Część pobranej próbki niezakonserwowanej wody wykorzystano do oznaczenia zasadowości i stężenia jonów NH_4^+ . Zasadowość oznaczana była metodą miareczkową (acydymetryczną) w obecności oranżu metyloвого (Minczewski, Marczenko 2009a). Natomiast zawartość jonów NH_4^+ wyznaczono metodą kolorymetryczną (Minczewski, Marczenko 2009b) z wykorzystaniem spektrometru UV-Vis.

W Stacji w Białej Górze oznaczane były także parametry próbek gleby. Przed badaniem próbki wysuszone zostały w temperaturze pokojowej. Sprzęt do określenia składu granulometrycznego i struktury gleby znajduje się na miejscu w Stacji. Do badań chemicznych pozostawiono frakcję gleby o średnicy ziaren poniżej 0,5 mm. Jednocześnie dwukrotnie w trakcie trwania okresu pomiarowego przeprowadzono pełne badanie uziarnienia próbek gleby z danego stanowiska w oparciu o klasyfikację grup granulometrycznych wg standardu USDA. Analiza składu granulometrycznego odbywała się metodą sitową na mokro.

Niewielka ilość (ok. 10 g) próbki gleby została rozłożona za pomocą H_2SO_4 na gorąco w aparacie Parnasa-Wegnera w celu wyznaczenia metodą Kjeldahla zawartości związków azotu

(tj. NH_4^+ , NO_3^- i NO_2^-). Próbki gleby z trzech terminów pomiarowych zostały oddane do laboratorium firmy SGS Polska Sp. z o.o. w Pszczynie w celu wykonania oznaczeń metali: Cu, Al, Pb, Mn, Ca, Mg, K, Fe oraz fosforu ogólnego (P). Ograniczenie oznaczeń wynikało z przyczyn ekonomicznych. Pierwotnie badania miały być wykonane w laboratorium metodami chemicznymi, lecz ich czułość była zbyt mała, co uniemożliwiłoby porównanie wyników pobranych próbek gleby z próbkami wody czy biomasy roślinnej. Oznaczenie ww. pierwiastków wykonano metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES). Metodą analizy fotometrycznej oznaczono zawartość chlorków w próbkach gleb, niestety większość uzyskanych wyników była poniżej dolnej granicy oznaczalności metody.

Zakonserwowane i niezakonserwowane HNO_3 próbki wody przewiezione zostały do Stacji Geoekologicznej UAM w Storkowie w celu dalszej analizy.

W Stacji w Storkowie wykonane zostało oznaczenie metali Na, K, Mg, Fe, Mn, Cd, Cu, Pb za pomocą Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej (ASA) na aparacie Varian.

Dodatkowo pozostała część niezakonserwowanej próbki wody ze stanowisk testowych zostały przeanalizowane z użyciem chromatografu jonowego DX-120 firmy Dionex, w celu oznaczenia anionów. Kolumnę stanowi tu anionit wykonany z żywic syntetycznych. Chromatografia jonowa posłużyła do oznaczenia zawartości jonów F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} .

Próbki biomasy roślinnej przewieziono do laboratorium Uniwersytetu im. Jana Kochanowskiego w Kielcach, gdzie wykonano ich oznaczenia za pomocą emisyjnej spektroskopii atomowej z wykorzystaniem ICP plazmy indukowanej radiowo (AES-ICP). Przed analizą wysuszone próbki biomasy zostały na miejscu zmielone i poddane mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym (do dalszych oznaczeń wykorzystano 1 g suchej masy próbki zważonej na wadze analitycznej). W pracy stosowana była mineralizacja na mokro z wykorzystaniem ultraczystego kwasu azotowego (V) 65% wraz z dodatkiem nadtlenku wodoru (30%) w stosunku 5:1 (Matusiewicz 2004). AES-ICP pozwolił na oznaczenie zawartości badanych w wodzie pierwiastków, tj.: Fe, Mn, Cd, Cu, Pb. Jednocześnie aparatura pozwalała na jednoczesne oznaczenie stężeń innych metali: Li, Zn, Sn, Ba, Co, As, Hg, Be, Sr, Ag, Al, Ni, Ti, V, U, Cr, Cs, Se, które były cennym uzupełnieniem informacji o relacjach pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami i związkami chemicznymi. Oznaczenie zawartości Na, K, Mg i Ca wykonano z wykorzystaniem metody fotometrii płomieniowej.

Część zebranych próbek biomasy roślinnej pozostawiono bez zmielenia w celu badań z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej. Miała ona za zadanie zbadać obecność zanieczyszczeń naturalnych i antropogenicznych na powierzchni pobranego materiału.

Jednorazowo wykonano oznaczenie przewodności roztworu powstałego przez wyplukanie w wodzie destylowanej biomasy roślinnej ze stanowisk nadmorskich – 10 g biomasy zalano 100 ml wody destylowanej. Badanie miało na celu wyznaczenie ilości łatwo rozpuszczalnych jonów w wodzie, jakie mogły się zgromadzić w pobranym materiale. Wg założeń aerozole morskie osadzają na powierzchni roślin sole morskie, które w formie osadów lub struktury krystalicznej mogą zalegać w aparatach szparkowych roślin, co ogranicza prowadzenie procesu fotosyntezy.

3.4. Metody numeryczne

W badaniach geoekosystemów kluczową rolę odgrywa właściwe przygotowanie danych oraz dobór odpowiednich metod statystycznych, geostatystycznych i geoinformacyjnych, które pozwalają na efektywną analizę złożonych zależności między różnorodnymi czynnikami środowiskowymi. Proces ten zaczyna się od starannego zebrania i przetworzenia danych, które następnie poddawane są analizie za pomocą wybranych metod statystycznych. W niniejszej pracy zastosowano kombinację metod, które zostały dobrane na podstawie specyfiki dostępnych danych oraz celów badawczych.

Dane użyte w analizach pochodziły przede wszystkim z pomiarów terenowych, a braki zostały uzupełnione danymi z baz geochemicznych (ogólnodostępnych zasobów Systemu Informacji Przestrzennej PIG oraz serwisu geoportal) oraz wynikami monitoringu prowadzonymi w ramach Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego (ZMŚP). Pierwszym krokiem w przygotowaniu danych było ich odpowiednie przekształcenie, w tym normalizacja i standaryzacja, co umożliwiło porównywanie wyników z różnych źródeł. W niektórych przypadkach konieczne było uzupełnienie brakujących danych (imputacja), co zrealizowano przy użyciu metod interpolacyjnych i estymacyjnych, w zależności od charakteru brakujących informacji. Historyczne dane meteorologiczne pozyskano z pomiarów wykonywanych w ramach ZMŚP na stacji meteorologicznej Biała Góra UAM. Wykresy pogodowe zawarte w niniejszej pracy zostały wygenerowane na podstawie danych ze stacji w Białej Górze i Świnoujściu, korzystając z modeli pogodowych Meteoblue NMM.

W celu zrozumienia złożoności badanych geoekosystemów zastosowano różne metody statystyczne, które umożliwiły analizę i interpretację wyników. Podstawowymi narzędziami były analiza wariancji, która pozwoliła na ocenę różnic pomiędzy grupami danych, oraz analiza korelacji, która służyła do identyfikacji związków pomiędzy poszczególnymi zmiennymi. Zastosowano także analizę regresji, co umożliwiło modelowanie zależności między zmiennymi niezależnymi a zależnymi, co było kluczowe dla prognozowania zmian w geoekosystemach.

Analizy geostatystyczne zostały przeprowadzone w celu zbadania przestrzennej zmienności danych oraz identyfikacji ewentualnych wzorców przestrzennych. Wykorzystano semiwariogramy, które pozwoliły na ocenę stopnia i zasięgu autokorelacji przestrzennej badanych zmiennych. Następnie zastosowano metody krigingu, które umożliwiły wygenerowanie przestrzennie ciągłych map przedstawiających rozkład poszczególnych parametrów chemicznych i fizykochemicznych w badanym obszarze (Cressie 1990). Kriging okazał się szczególnie użyteczny w prognozowaniu wartości dla miejsc, gdzie brakowało danych pomiarowych.

Zastosowanie systemów informacji geograficznej (GIS) stanowiło integralny element analizy przestrzennej, pozwalając na wizualizację wyników oraz integrację danych z różnych źródeł. W GIS przeprowadzono analizy wielokryterialne, które umożliwiły identyfikację obszarów szczególnie narażonych na zmiany środowiskowe. Narzędzia GIS były także wykorzystywane do analizy trendów czasowych, co pozwoliło na ocenę dynamiki zmian w geosystemach na przestrzeni lat.

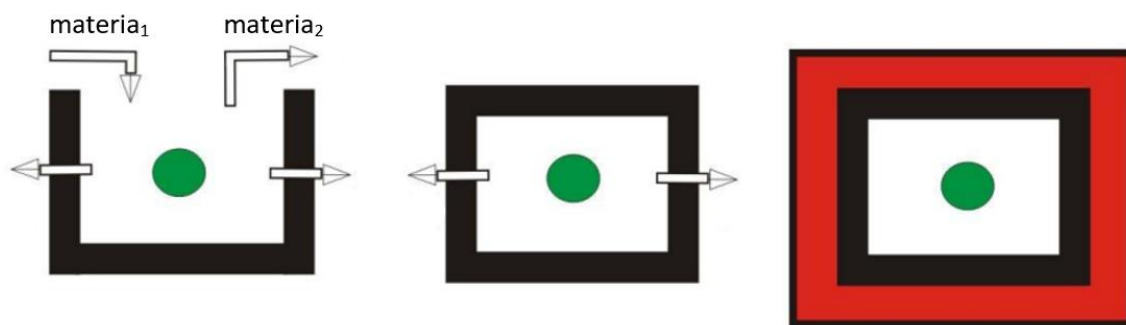
Przeprowadzone analizy statystyczne, geostatystyczne i geoinformacyjne dostarczyły cennych informacji na temat struktury i dynamiki geosystemów Wolińskiego Parku Narodowego. Metody te umożliwiły identyfikację najważniejszych zmiennych wpływających na funkcjonowanie ekosystemów oraz tych, które są zbędne, nieistotne lub obciążone są dużym błędem pomiarowym, więc powinno się je pominąć. Właściwie dobrane zmienne mogą być przydatne w budowie modeli prognostycznych, m.in. do przewidywania przyszłych zmian w warunkach rosnącej antropopresji i zmieniającego się klimatu.

4. Zróżnicowanie przestrzenne chemoindykatorów na terenie Wolińskiego Parku Narodowego

4.1. Równowaga termodynamiczna

Wszystkie procesy w przyrodzie przebiegają w kierunku osiągnięcia stanu równowagowi termodynamicznej. Materia, na którą składają się cząsteczki i związki chemiczne, ulega ciągłej przemianie, aby uzyskać najlepiej dopasowany stan energetyczny obiektu w danym czasie. W termodynamice obiekt badań nazywany jest układem. Układem takim będzie także każda część przyrody, której właściwości lub zachowanie się podczas przemiany mamy zamiar badać. Wszystko to co się znajduje poza układem nazywamy otoczeniem. W zależności od relacji między układem a otoczeniem, można wyróżnić układy zamknięte, które nie wymieniają masy z otoczeniem oraz układy otwarte, które tę masę wymieniają. Jeśli między układem a otoczeniem nie zachodzi wymiana masy i energii, układ taki nazywa się układem izolowanym. Oznacza to, że każdy układ izolowany jest układem zamkniętym, ale nie każdy układ zamknięty jest układem izolowanym. W kategorii układów zamkniętych można wyróżnić układy adiabatyczne, które nie wymieniają masy ani ciepła, lecz mogą wymieniać inne formy energii oraz układy izotermiczne, które swobodnie wymieniają wszystkie formy energii, nie wymieniając przy tym masy (Ufnalski 2004).

Badania monitoringu środowiska mają za zadanie poznanie w jaki sposób dany geosystem lub podsystem, jako układ, dochodzi do stanów równowagi (osiągnięcie czasu relaksacji). Ustalenie relacji materii i energii w układach otwartych jest bardzo trudne, stąd do badań przyrodniczych i obserwacji powinno wybierać się układy zamknięte, np. obszar zlewni rzecznej, obszar wzgórza lub siedliska danego gatunku. Układy izolowane w środowisku występują bardzo rzadko, np. w jaskiniach, głębinach morskich lub powyżej granicy wiecznego śniegu (Ryc. 4.1).



Rys. 4.1. Układ otwarty (lewy), zamknięty i izolowany (Bełtowska-Brzezińska 2009)

W niniejszej pracy stanowiska pomiarowe miały charakter układów zamkniętych, względem siebie – odległości pomiędzy stanowiskami były na tyle duże, że nie było możliwości obserwacji bezpośredniej wymiany materii między nimi w okresie pomiarowym – ewentualna materia z danego stanowiska mogła być przeniesiona dzięki działalności wiatrów (zanieczyszczenia, pyłki roślin, aerozole).

Aby jednoznacznie określić stan układu, który ulega przemianom musimy podać szereg liczbowych informacji. Należy do nich zaliczyć na przykład wartość ciśnienia (p), temperaturę (T), objętość (v), liczbę moli składników w układzie (n), liczbę faz oraz stężenia składników w każdej z tych faz. Wielkości, które numerycznie określają stan układu, nazywamy parametrami stanu. Parametry te można podzielić na intensywne i ekstensywne. Parametry intensywne, takie jak temperatura, stężenie czy ciśnienie, nie zależą od wielkości układu, a przy łączeniu elementów w układ nie można ich sumować. Natomiast parametry ekstensywne, takie jak objętość czy masa, zależą od wielkości układu i charakteryzują się właściwością addytywności (Ufnalski 2004).

Nie da się określić przemian w środowisku analizując jedynie parametry ekstensywne. Wzrost lub spadek danej substancji w określonym miejscu związany jest z transportem energii do układu, w postaci pracy (W) lub ciepła (Q). Pracę wykonujemy, przesuując ciało i pokonując przy tym przeciwdziałającą siłę. Wielkość pracy jest określona jako iloczyn przebytej drogi oraz siły, która działa na przesuwane ciało w kierunku przeciwnym do ruchu. W kontekście molekularnym, pracę można postrzegać jako uporządkowany przepływ energii, który indukuje zorganizowany ruch atomów w otoczeniu. W przeciwności do tego, ciepło to przepływ energii, powodujący chaotyczny ruch atomów w otoczeniu. Energię układu zamkniętego można modyfikować na dwa sposoby: przenosząc ją jako pracę albo jako ciepło. Wyraża to I zasada termodynamiki, sformułowana jako (Atkins 2001):

$$\Delta U = Q + W$$

gdzie:

ΔU – zmiana energii wewnętrznej układu.

Q – energia cieplna

W – praca

Pierwsza zasada termodynamiki jest odzwierciedleniem zasady zachowania energii. Stwierdza, że energii nie można ani stworzyć, ani zniszczyć, ale można ją przenosić między różnymi układami, przy ewentualnej zmianie formy, w jakiej energia ta jest wymieniana.

Dlatego pomiary parametrów intensywnych pozwalają określić, co jest siłą napędową procesów przebiegających w poszczególnych komponentach środowiska.

Znając parametry intensywne i ekstensywne układu można dokonać prognozowania czasu relaksacji, po którym układ będzie w stanie równowagi, tj. skład jakościowy i ilościowy układu nie będzie ulegał zmianom, a przepływ materii i energii ustanie. W środowisku naturalnym to raczej nie możliwe, pomiary obu rodzajów parametrów dają nam natomiast informację o kierunku i tempie postępujących procesów fizycznych i chemicznych.

4.2. Parametry fizykochemiczne

4.2.1. Temperatura

Pomiar temperatury w czasie badań nie mógł ograniczać się do danych ze stacji meteorologicznej. Badanie miejscowe ułatwia interpretacje wyników, zwłaszcza w przypadku wartości, które mogą wydawać się zawyżone lub zaniżone. Temperatura ma istotny wpływ na procesy chemiczne. W ogólnym przypadku, wzrost temperatury zwykle zwiększa prędkość reakcji chemicznych. Dzieje się tak, ponieważ cząsteczki mają więcej energii kinetycznej, więc częściej zderzają się i z większą siłą, co prowadzi do łatwiejszego zerwania więzi chemicznych. Szybkość reakcji zależna od temperatury, określona jest równaniem Arrheniusa (Atkins 2001; Pazdro, Rola–Noworyta 2014):

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

lub w postaci logarytmicznej:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji,

A – czynnik przedeksponencjalny związany z częstością zderzeń skutecznych w danej reakcji,

e – podstawa logarytmu naturalnego,
 E_a – energia aktywacji reakcji ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),
 T – temperatura (K),
 R – uniwersalna stała gazowa wynosząca $8,31446 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Równanie Arrheniusa w postaci logarytmicznej ma dwie zmienne k i T . Oznacza to, że między $\ln k$ a $1/T$ zachodzi zależność liniowa.

Temperatura może również wpłynąć na położenie równowagi chemicznej. Na przykład, w reakcjach egzotermicznych, zwiększenie temperatury przesunęła równowagę w kierunku substratów, podczas gdy w reakcjach endotermicznych przesunęła ją w kierunku produktów. W niektórych przypadkach, temperatura może wpływać na selektywność reakcji, decydując, który z kilku możliwych produktów jest głównie tworzony.

Jednocześnie temperatura ma kluczowy wpływ w przemianach fizycznych. Po pierwsze od niej zależą stany skupienia materii. Przykładowo, zwiększenie temperatury może spowodować, że substancja przejdzie ze stanu stałego do ciekłego (topnienie) lub z ciekłego do gazowego (parowanie). Temperatura wpływa na rozpuszczalność substancji stałych w cieczach, zazwyczaj zwiększa się ona wraz z temperaturą, podczas gdy rozpuszczalność gazów w cieczach zwykle maleje wraz z wzrostem temperatury.

W pracy pomiary temperatury były oznaczeniem wspomagającym, do interpretacji uzyskanych wyników pomiarów pH, przewodności czy potencjału redoks.

4.2.2. Wilgotność

Pomiar wilgotności miał na celu przeprowadzony został na potrzeby właściwego oszacowania suchej masy pobranego materiału (gleb i biomasy roślinnej) do dalszych badań chemicznych. To pomiary wspomagające, również do dalszych wniosków wynikających z badań laboratoryjnych. Jednocześnie także wilgotność może prowadzić do zmian w środowisku. Zbyt niska wilgotność może prowadzić do wysychania roślin, podczas gdy zbyt wysoka wilgotność może prowadzić do rozwoju chorób i pleśni. Poza okresem wegetacyjnym duża wilgotność sprzyja wytrącaniu się kropelek wody na powierzchni podłoża i skał czy budowli, co przyspiesza ich erozję. Drewno drzew i krzewów pęcznieje lub obkurcza się w zależności od wilgotności powietrza, co może prowadzić do pęknięć i deformacji.

4.2.3. Pomiary pH

Jednym z kluczowych przykładów równowagi chemicznej jest równowaga, która ustala się w roztworze, gdy obecne są kwasy i wodorotlenki. Według teorii Brønsteda-Lowry'ego,

substancją zdolną do odłączenia jonu wodorowego (protonu) od swojej cząsteczki jest kwas, podczas gdy substancją, która przyłącza protony, jest zasada (Smith, Johnston 2001). W związku z tym kwas pełni rolę donora protonu, natomiast zasada jest jego akceptorem (Atkins 2001). W omawianiu wodnych roztworów kwasów i zasad kluczową rolę odgrywa wielkość oznaczona jako pH, której definicję można podać następująco:

$$pH = -\log[H^+]$$

lub

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Wskaźnik pH to miara stężenia jonów wodoru (H^+) lub bardziej dokładnie H_3O^+ w roztworze wodnym.

Wartości pH wskazują na poziom kwasowości lub zasadowości w danym ekosystemie. Skala pH waha się między 0 a 14; pH 7 jest obojętne, wyższe niż 7 to zasadowe lub alkaliczne, a poniżej 7 to kwasowe. Warto zaznaczyć, że ponieważ wskaźnik pH jest przedstawiony w jednostkach logarytmicznych, nawet niewielka zmiana jego wartości może prowadzić do poważnych zmian w większości charakterystyk chemicznych oraz niektórych procesach biologicznych w danym ekosystemie.

4.2.4. Pomiar przewodności elektrolitycznej (SEC)

Pomiar przewodności elektrolitycznej wody polega na określeniu zdolności wody do przewodzenia prądu elektrycznego. Przewodność jest bezpośrednio związana z ilością zjonizowanych substancji rozpuszczonych w wodzie, takich jak sole, kwasy i zasady, które umożliwiają przewodzenie prądu.

Wysoka przewodność może wskazywać na obecność dużej ilości substancji rozpuszczonych i zjonizowanych. Może być używana do śledzenia zanieczyszczeń lub naturalnych zmian w składzie wód, gdyż woda czysta niemal nie przewodzi prąd elektrycznego. Przy pomiarach konieczne jest zastosowanie kompensacji temperaturowej, gdyż wzrost temperatury o $1^\circ C$ powoduje zwiększenie ruchliwości jonów, a co za tym idzie większą przewodność o ok. 2-6% (Reimann, De Caritat 2000).

4.2.5. Potencjał redoks

Pomiar potencjału redoks, znany również jako pomiar potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (ORP), służy do oceny zdolności substancji do oddawania lub przyjmowania elektronów.

Pomiar ORP jest stosowany do określenia obecności i stężenia substancji utleniających i redukujących.

Wszystkie procesy redoks to złożone reakcje, w których następuje zmiana stopnia utlenienia reagentów przez przeniesienie elektronów z donora do akceptora. Wiąże się to z wykonywaniem pracy elektrycznej. Wartości potencjału redoks są wyrażane w milivoltach (mV) i dostarczają informacji na temat stanu chemicznego próbki, co czyni go cennym narzędziem w wielu zastosowaniach. Zmiana ORP może informować o różnych reakcjach utleniania i redukcji, które zaczynają przebiegać inaczej, np. do uzyskania innych produktów. Najbardziej podatne na zmianę są te pierwiastki, które w przyrodzie występują na różnych stopniach utlenienia, jak azot, siarka, żelazo (Bielański 2010).

4.2.6. Wyniki pomiarów dla stanowisk pomiarowych

Wyniki pomiarów przedstawione w tym rozdziale stanowią średnie arytmetyczne badań przeprowadzonych w lipcu z dwóch lat pomiarowych (środek okresu wegetacyjnego roślin; Tab. 4.1).

Tab. 4.1. Uśrednione wyniki pH, SEC, redoks dla stanowisk pomiarowych

Lp.	Stanowiska	pH wody	pH gleby	Przewodność [mS/m]	Temperatura [st. C]	Potencjał redoks
1	Warnowo	8,40	7,2	33,3	22,7	211,0
2	Czajcze	8,75	4,1	32,2	23,2	217,0
3	Wisielka	8,39	7,3	970,5	21,7	173,0
4	Gardno	8,20	4,3	39,2	21,3	217,0
5	Karsibór	7,42	7,2	216,5	21,3	190,0
6	Kwasowo	8,49	4,2	982,0	22,8	184,0
7	Karnocice	8,88	4,3	132,0	24,0	187,0
8	Lubin	8,69	4,1	127,9	22,6	172,0
9	Turkusowe	8,39	4,2	37,4	23,2	226,0
10	Wicko Małe	8,04	4,2	168,4	23,2	171,0

Przedział rozpiętości wskaźnika pH dla próbek wód powierzchniowych zebranych w ciągu lipca ze stanowisk pomiarowych zawiera się w przedziale 7,42 – 8,88. Najniższą wartość odnotowano na stanowisku delty Świny (Karsibór), najwyższą nad Zalewem Szczecińskim w Karnocicach. Wszystkie zebrane próbki posiadały odczyn zasadowy, wskazuje to na obecność rozpuszczonych soli i wodorosoli alkalicznych (Na, K, Mg, Ca) – przede wszystkim węglanów i wodorowęglanów. Przeciwdziałają one dopływowi kwaśnych wód, m.in. kwaśnym opadom oraz nadmiarowi wymywanych kwasów humusowych będących produktami rozkładu materii organicznej. Można było się spodziewać wyników wysokiego pH dla wód o dużym zasoleniu,

jednak również w badanych jeziorach polodowcowych odczyn przyjmuje wyraźne alkaiczne wartości. Na zdolność zobojętniania kwasów (ANC) ma wpływ naturalna materia organiczna, jej obecność ma właściwości buforowe (Hinsinger 2001; Mocek 2014).

Na glebach bagiennych (Warnowo, Karsibór), gdzie ilość materii organicznej jest duża (15-20%), a gleba jest przesiąknięta wodą, pH ma wartości 7,2 – znacznie wyższe niż na innych stanowiskach. Wysokie wartości pH dla gleby w Wiselce może wynikać z jej słabego wykształcenia, suchości, oraz pozostałości osadów morskich w poziomie, z którego pobierano próbę do oznaczeń.

Przewodność badanych próbek można zaklasyfikować do 3 grup:

- wody o niskiej przewodności stanowiły wody jeziorne. Najwyższe wartości SEC zaobserwowano w przypadku Jeziora Gardno, 39,2 mS/m, najniższe dla Jeziora Czajcze, 32,3 mS/m;
- wody morskie o wysokich wartościach SEC, w ok. 970 - 982 mS/m;
- wody Zalewu Szczecińskiego, z okresowym napływem wód morskich i wód narażonych na antropopresję – SEC > 130 mS/m. Próbkę wody pobrane w jednym z kanałów doprowadzających wodę do Świny (Karsibór) wykazują się najwyższą przewodnością z tej grupy – 216,5 mS/m, która wynika z dużej ilości rozpuszczonej materii nieorganicznej i organicznej oraz niewielkiej miksi – w porze letniej kanał osłonięty jest szuwarem trzcinowym, nie obserwuje się w tym miejscu falowania, utrudniona jest wymiana wód kanału z wodami Świny czy Zalewu Szczecińskiego.

Przedział potencjału redoks dla stanowisk zamyka się w dość wąskim przedziale 171 – 226 mV, najniższą wartość zaobserwowano na stanowisku poboru wody z Jeziora Wicko Małe oraz z Zalewu Szczecińskiego (Lubin). Najwyższą wartość odnotowano w próbce wody z Jeziora Turkusowe oraz z jezior polodowcowych (Gardno, Czajcze, Warnowo).

4.3. Zwartość metali

W pracy dokonano oznaczeń następujących metali w poszczególnych próbkach (wody, gleby i biomasy roślinnej): Na, K, Mg, Fe, Ca, Cu, Pb. Możliwości niektórych użytych metod aparaturowych (AES-ICP) pozwoliły na oznaczenie zawartości innych metali (Cd, Cr, Co, Se, Ni, As), których nie mierzono w wodzie, poza glinem (Al) i cynkiem (Zn) nie będą ujęte w niniejszej pracy.

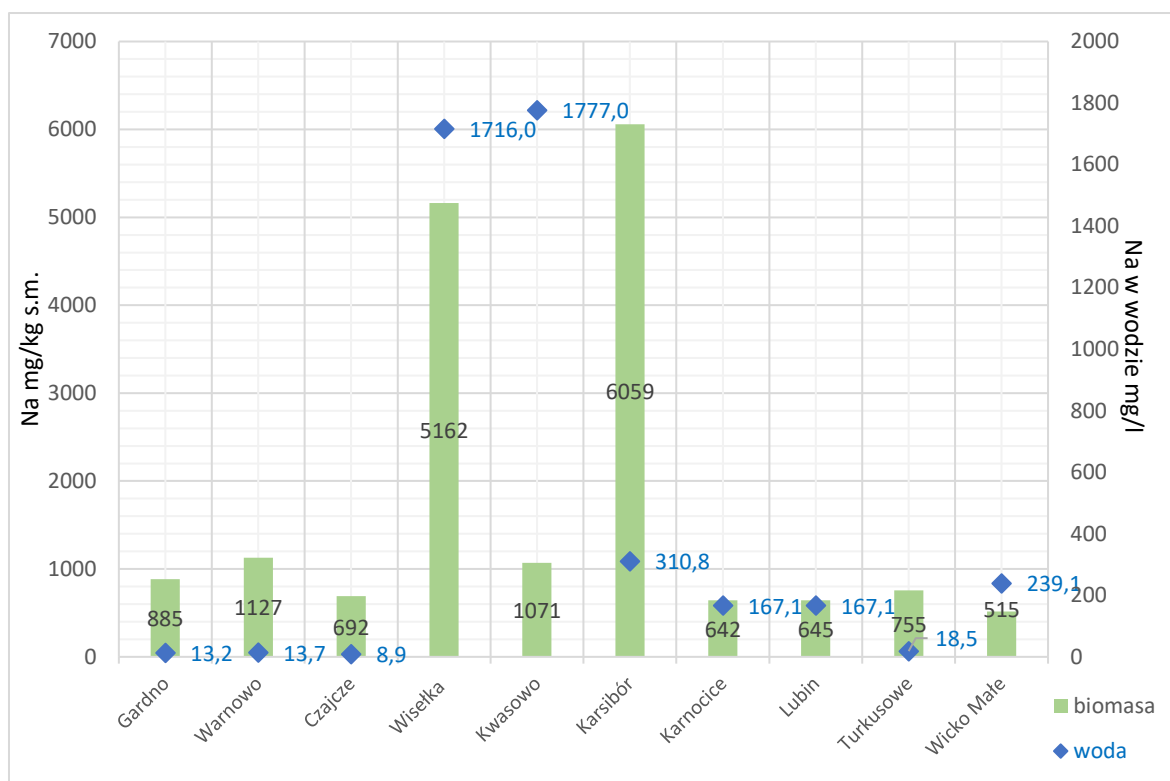
4.3.1 Sód

Sód jest jednym z najważniejszych kationów w środowisku naturalnym. Jest obecny w skałach, glebie, wodzie, roślinach i zwierzętach. Jego obecność w różnych składnikach środowiska ma różne konsekwencje dla organizmów żywych. Sód jest obecny w wielu różnych typach skał, na przykład w granitach i bazaltach. Może być uwalniany do środowiska przez procesy erozji i wietrzenia skał. Wietrzenie skał sodowych prowadzi do uwalniania jonów sodu do gleby i wody, co może wpłynąć na ich jakość i przydatność dla roślin i zwierząt (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

W glebie występuje w różnych ilościach, w zależności od jej rodzaju i historii użytkowania powierzchni. Może być wymieniany z kationami innych metali w kompleksach glebowych. Nadmiar sodu w glebie może prowadzić do jej zasolenia, co jest problemem w wielu częściach świata. Zasolenie gleby prowadzi do spadku jej produktywności, ponieważ większość roślin ma trudności z przyswajaniem wody w obecności wysokich stężeń sodu. W glebach o niskim poziomie sodu, może być on jednak korzystny dla niektórych roślin, które mogą wykorzystywać sód jako alternatywę dla potasu w niektórych procesach fizjologicznych (Mocek 2014).

W wodach słonych, jak morza i oceany, sód jest jednym z głównych składników soli. W wodach słodkich, stężenie sodu jest zazwyczaj niższe, ale może być zwiększone przez wpływ człowieka, na przykład przez zanieczyszczenie wód odpadami przemysłowymi lub ściekami (Poleszczuk 1997). Wysokie stężenia sodu w wodzie pitnej mogą być szkodliwe dla zdrowia ludzkiego, prowadząc do nadciśnienia tętniczego i innych problemów zdrowotnych. Wysokie stężenia sodu w wodzie mogą również być toksyczne dla niektórych organizmów wodnych.

Sód jest niezbędnym składnikiem odżywczym zarówno roślin, jak i zwierząt. U roślin, sód może zastępować potas w niektórych procesach fizjologicznych, chociaż nie jest to pierwiastek niezbędny dla większości roślin. U zwierząt, sód jest ważny dla regulacji ciśnienia krwi i bilansu wodnego w organizmie. Niedobór sodu może prowadzić do osłabienia organizmów, podczas gdy nadmiar sodu może prowadzić do zatrucia.



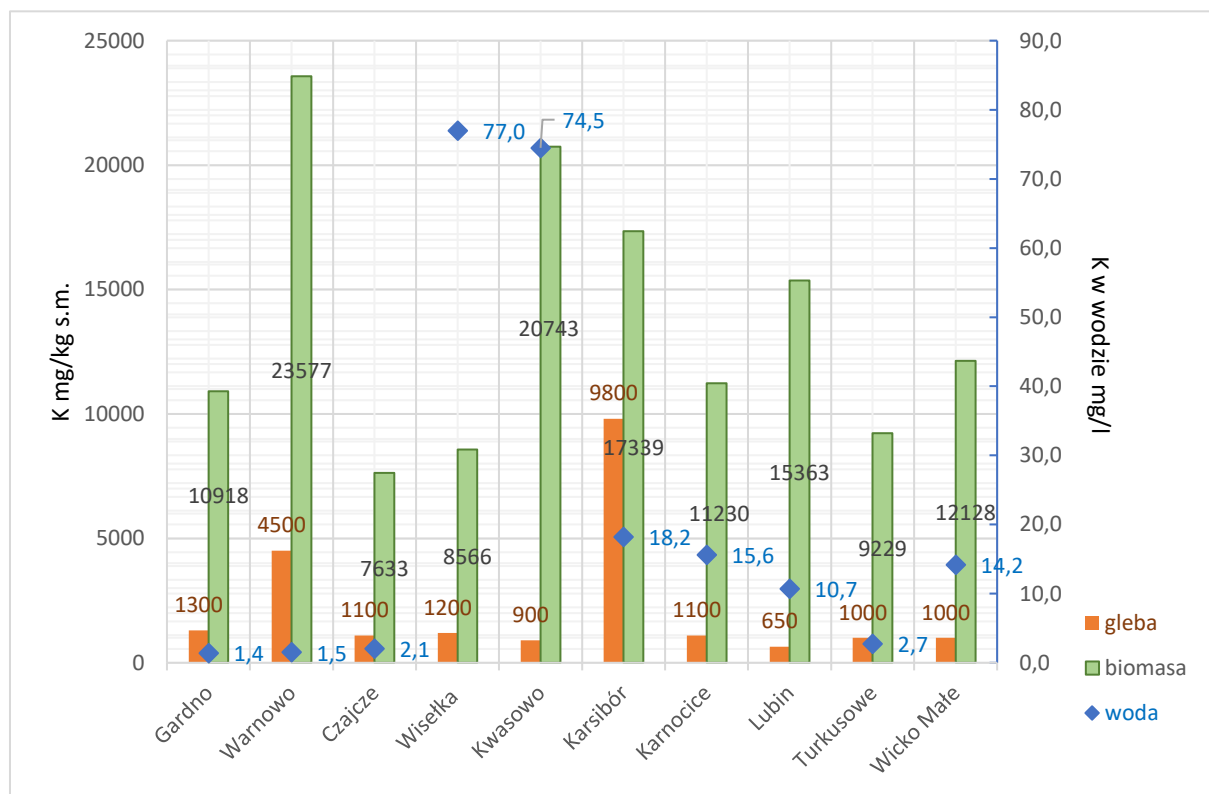
Ryc. 4.2. Uśredniona zawartość Na w wodzie i biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych

W pobranych próbkach (Ryc. 4.2) najwyższe stężenia Na^+ odnotowano w wodach morskich, tj. powyżej 1700 mg/l, najniższe w próbkach wód jezior polodowcowych, wartości te nie przekraczały 20 mg/l. W próbkach biomasy roślinnej dwie z nich w sposób wyraźny odstawały od pozostałych, pobrane na wybrzeżu w Wisielce liście *Galium* zawierały 5162 mg/kg s.m. Na oraz liście *Eupatorium cannabinum* na Karsiborze aż 6059 mg/kg s.m. Na. Stosunkowo dużo sodu zawierał materiał pobrany w Warnowie – 1127 mg/kg s.m. Pozostałe rośliny w swojej suchej masie zawierały sód na poziomie 500-800 mg/kg.

4.3.2 Potas

Potas jest jednym z trzech głównych składników pokarmowych potrzebnych roślinom do wzrostu, obok azotu (N) i fosforu (P). Jest niezbędny dla wielu procesów fizjologicznych roślin, takich jak synteza białek, fotosynteza, regulacja otwarcia aparatów szparkowych i transport soli. Niedobór potasu prowadzi do osłabienia roślin, objawiającego się żółknieniem i brązowieniem brzegów liści, opóźnionym wzrostem i zredukowanym plonem. Nadmiar potasu w glebie jest zazwyczaj nieszkodliwy dla roślin, ale może wpływać na dostępność innych składników pokarmowych, takich jak Mg i Ca (Kopcewicz, Lewak 2015). W glebie uwalniany jest do środowiska głównie przez procesy erozji i wietrzenia skał m.in. gnejsów, granitów czy ortoklazów.

W wodach słodkich, stężenie potasu jest zazwyczaj niższe niż w wodach morskich, choć jego ilość może być zwiększona przez wpływ człowieka, na przykład przez zanieczyszczenie wód odpadami przemysłowymi lub ściekami. U zwierząt, potas jest ważny dla prawidłowego funkcjonowania mięśni i nerwów. Niedobór potasu może prowadzić do osłabienia organizmów, podczas gdy nadmiar potasu może prowadzić do zaburzeń metabolicznych, takich jak hiperkaliemia (wysoki poziom potasu we krwi).



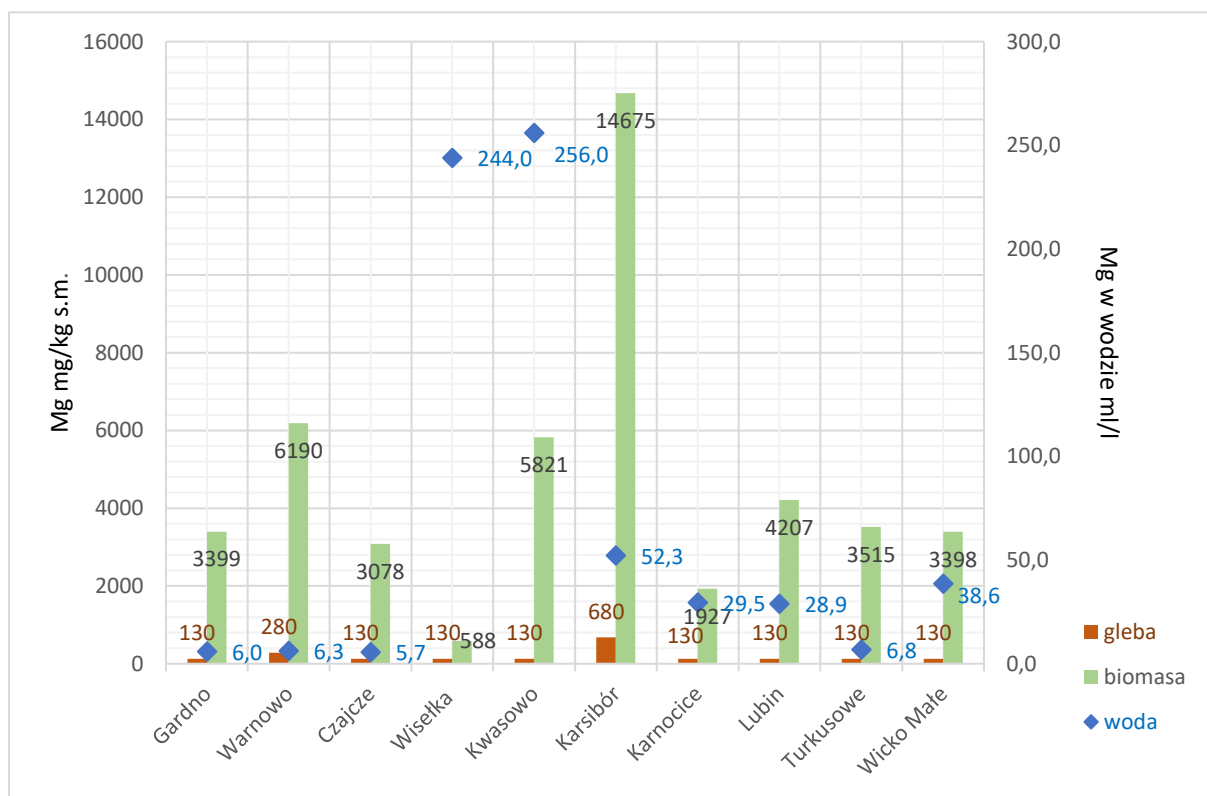
Ryc. 4.3. Uśredniona zawartość K w wodzie, glebie i biomase roślinnej dla stanowisk pomiarowych

W analizowanych próbkach (Ryc. 4.3) największe stężenia potasu (K^+) zaobserwowano w wodach morskich, ok. 75 mg/l, natomiast najmniejsze w wodach jezior polodowcowych 1,4-21 mg/l. Gleby bagienne w Warnowie i na Karsiborze w sposób wyraźny wykazywały się większą zawartością potasu. Tam również pobrany materiał roślinny zawierał bardzo dużo potasu. Gleba w Warnowie zawierała 300 razy więcej potasu niż pobrana woda, a liście turzyc rosnące w tym siedlisku zawierały 50 razy więcej potasu niż gleba. Podwyższone zawartości K zaobserwowano w materiale roślinnym zebranym na klifie – wysuszone liście *Dryopteris filix-mas* zawierały go aż 20743 mg/kg. Najmniejszą ilość K zawierał materiał roślinny nad J. Czajcze 7633 mg/kg.

4.3.3 Magnez

Magnez jest jednym z głównych składników pokarmowych potrzebnych roślinom do wzrostu. Jest centralnym atomem w cząsteczce chlorofilu, co czyni go niezbędnym dla fotosyntezy. Niedobór magnezu prowadzi do chlorozy (żółknienia liści) i zredukowanego wzrostu roślin. Nadmiar magnezu w glebie jest rzadko szkodliwy dla roślin, ale może wpływać na dostępność innych składników pokarmowych, takich jak Ca i K (Kopcewicz, Lewak 2015).

Magnez występuje w różnorodnych rodzajach skał, takich jak dolomity czy serpentynity, i może być uwalniany do środowiska w wyniku procesów erozyjnych oraz wietrzenia skał (Bielański 2010). U zwierząt, w tym ludzi, magnez jest ważny dla prawidłowego funkcjonowania mięśni i nerwów. Niedobór magnezu prowadzi do miastenii (osłabienia mięśni), drgawek i innych objawów neurologicznych. Nadmiar magnezu rzadko jest toksyczny, ale może prowadzić do zaburzeń metabolicznych, takich jak hipermagnezemia, czyli podwyższony poziom magnezu we krwi (Kabata-Pendias i in. 1993).



Ryc. 4.4. Uśredniona zawartość Mg w wodzie, glebie i biomase roślinnej dla stanowisk pomiarowych

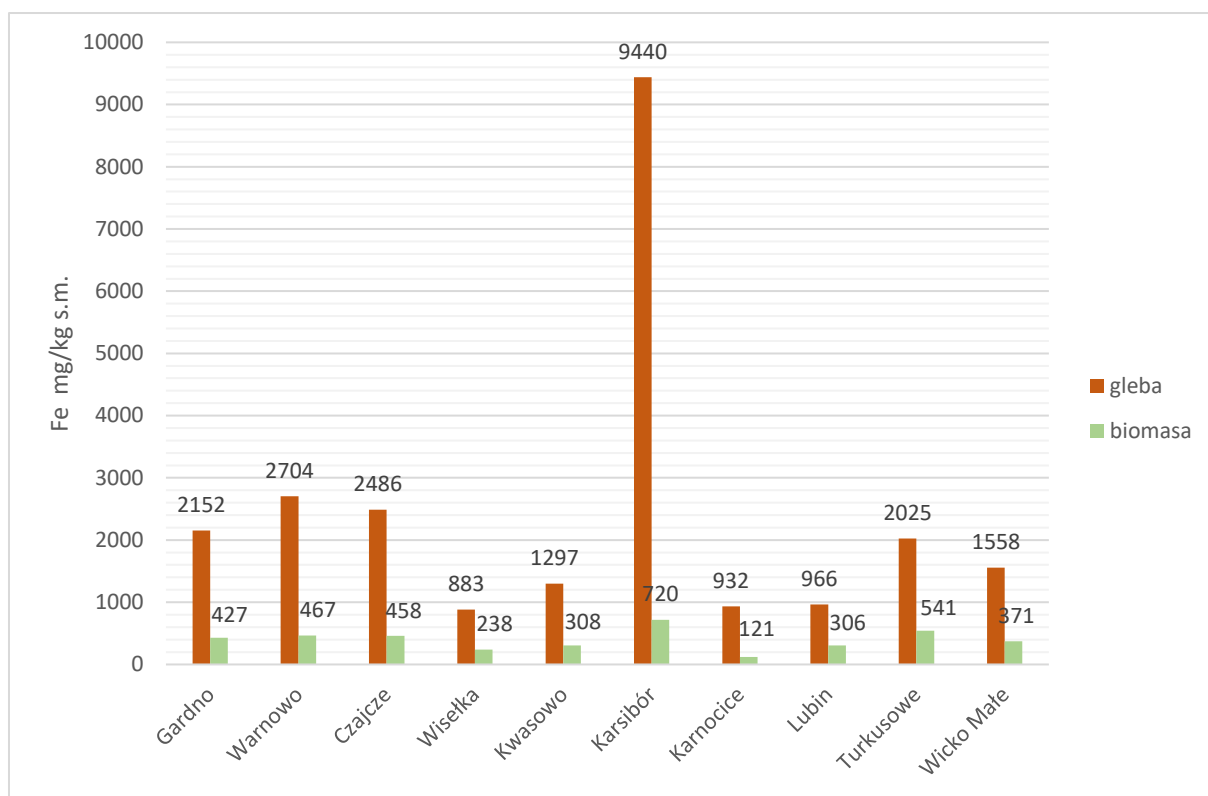
W zebranych próbkach wody stężenie magnezu (Mg^{2+}) było najwyższe w wodach morskich, w okolicach 250 mg/l (Ryc. 4.4). Natomiast w wodach jezior polodowcowych ponownie

obserwowane były najniższe stężenia jonów Mg^{2+} , które wynosiły ok. 6,0 mg/l. Gleba pobrana na Karsiborze miała największą zawartość Mg wynoszącą 680 mg/kg, poza Warnowem reszta stanowisk posiadała zbliżoną ilość Mg. W badaniach biomasy roślinnej zauważono znaczące różnice. Na przykład, liście sadzka konopiastego z Karsiboru osiągały poziom 14675 mg/kg s.m., natomiast materiał roślinny zebrany w Wiselce zaledwie 588 mg/kg s.m.

4.3.4 Żelazo

Żelazo jest obecne w glebie w różnych formach, zarówno w formie rozpuszczalnych jonów (Fe^{2+} i Fe^{3+}), jak i nierozpuszczalnych tlenków i hydroksysoli. Jest to składnik wielu enzymów i białek roślin, i jest niezbędne dla procesów takich jak synteza chlorofilu i oddychanie komórkowe. Niedobór żelaza prowadzi do chlorozy i zahamowania wzrostu roślin. Jest obecne w wielu skałach, przede wszystkim w hematycie, magnetycie i limonicie, oraz bazaltach i gabbro, a do środowiska uwalniany jest przez procesy erozji i wietrzenia skał (Kopcewicz, Lewak 2015).

Żelazo jest obecne w wodach powierzchniowych i podziemnych, zarówno w formie rozpuszczalnych jonów, jak i nierozpuszczalnych cząstek. Wysokie stężenia żelaza w wodzie mogą wpływać na jej smak, zapach i kolor. Jest ono niezbędnym składnikiem diety zarówno roślin, jak i zwierząt. U zwierząt, żelazo jest ważne dla transportu tlenu w czerwonych krwinkach. Niedobór żelaza prowadzi do anemii, podczas gdy nadmiar żelaza może prowadzić do zatrucia żelazem, co może być śmiertelne (VanLoon, Duffy 2008).



Ryc. 4.5. Uśredniona zawartość Fe w glebie i biomase roślinnej dla stanowisk pomiarowych

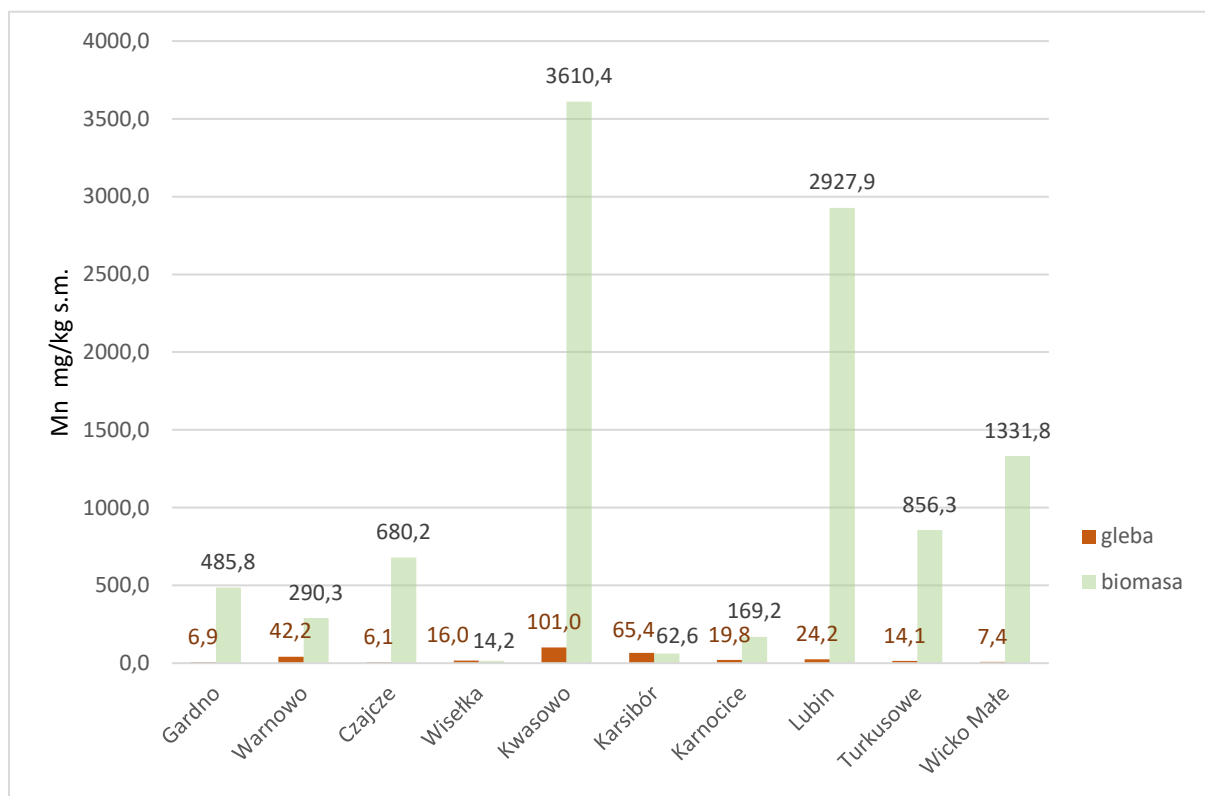
W pobranych próbach (Ryc. 4.5) najwyższe stężenia Fe (w formie kationów Fe^{2+} i Fe^{3+} oraz żelaza koloidalnego), odnotowano w glebie bagiennej na Karsiborze, tj. powyżej 9400 mg/kg, najniższe w Wiselce – 883 mg/kg oraz w glebach bielcowych (lub ulegającym bielcowaniu) nad Zalewem Szczecińskim 930-960 mg/kg. Zawartość żelaza w biomase roślinnej jest ściśle związana z jego ilością w glebie, najwyższe wartości obserwowano na terenach szuwarowych Karsiboru 720 mg/kg, najniższe w Karnocicach oraz Wiselce.

4.3.5 Mangan

Mangan jest obecny w różnych formach mineralnych w skałach i glebach. Minerale manganu obejmują piroluzyt, braunit, rodnochrozyt i inne. Mangan jest uwalniany do gleby przez procesy wietrzenia i erozji skał. W wodzie może występować w formie rozpuszczonej lub cząsteczkowej, a jego specjacja chemiczna jest silnie związana z potencjałem redoks wody. W warunkach utleniających, mangan występuje głównie w formie nierozpuszczalnych tlenków manganu Mn^{4+} . W warunkach redukujących, mangan występuje głównie w formie rozpuszczalnych jonów manganu (Mn^{2+}) (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Mangan jest niezbędnym mikroelementem dla roślin i zwierząt. W roślinach, mangan jest ważnym składnikiem wielu enzymów i jest kluczowym kofaktorem w procesach fotosyntezy,

respiracji i azotowego metabolizmu. Niedobór manganu prowadzi do zaburzeń w fotosyntezie i metabolizmie roślin, co prowadzi do żółknienia liści, deformacji i zahamowania wzrostu. Nadmiar manganu może być toksyczny dla roślin, prowadząc do zahamowania wzrostu korzeni i liści. W organizmach zwierzęcych, mangan jest ważny dla prawidłowego funkcjonowania układu nerwowego, kości i innych tkanek (Kopcewicz, Lewak 2015).



Ryc. 4.6. Uśredniona zawartość Mn w glebie i biomase roślinnej dla stanowisk pomiarowych

W analizowanych próbkach (Ryc. 4.6) najwyższe stężenie manganu (Mn), zanotowano w glebie w Kwasowie – spinetyzowanym siedlisku *Melico-Fagetum Pseudotsuga menziesii* – 101 mg/kg, najniższe w glebie brunatnej przy J. Czajcze – 6,1 mg/kg. Zawartość Mn w biomase roślinnej jest zróżnicowana, wyraźnie większe wartości odnotowano w Kwasowie 3610 mg/kg, najniższe w Wisetce, zaledwie 14,2 mg/kg.

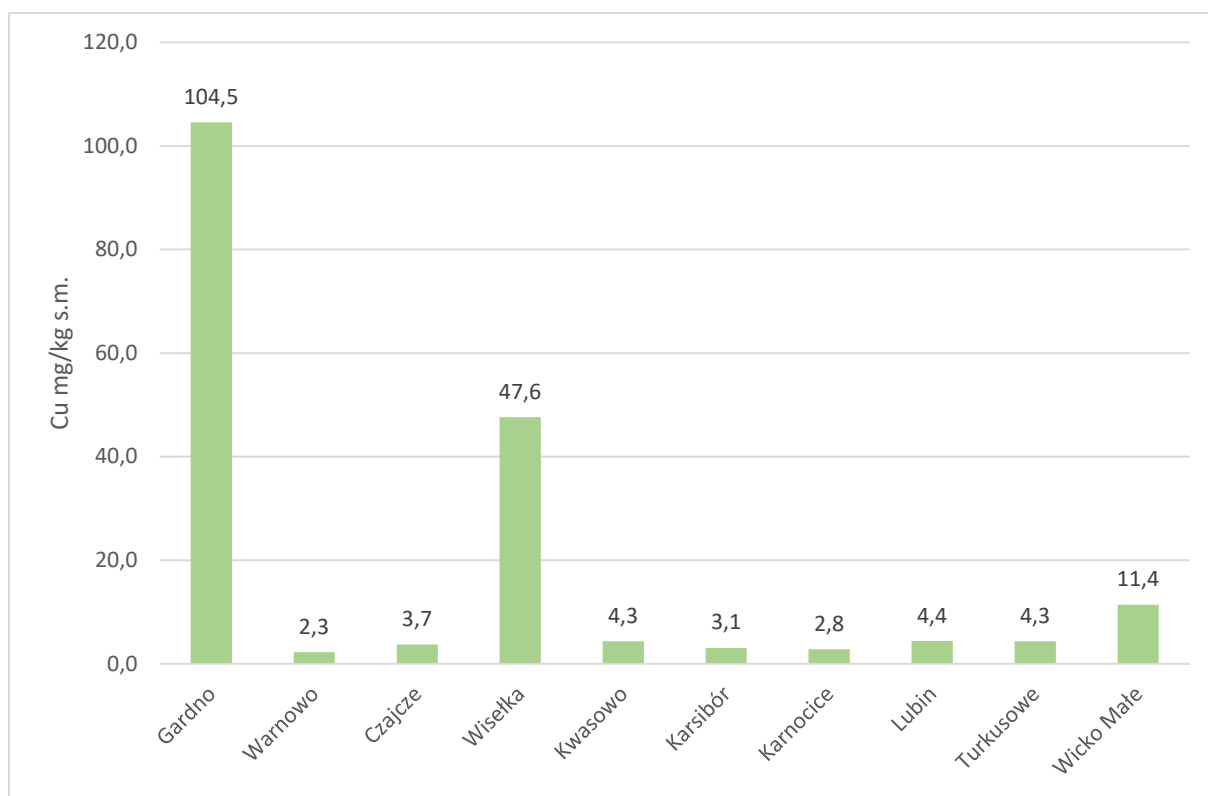
4.3.6 Miedź

Miedź jest mikroelementem niezbędnym głównie dla wzrostu roślin. Jest składnikiem wielu enzymów i białek roślinnych, uczestniczy w procesach takich jak fotosynteza, oddychanie komórkowe, i synteza ligniny. Niedobór miedzi prowadzi do zahamowania wzrostu roślin,

deformacji liści i osłabienia łodyg. Nadmiar miedzi w glebie może być toksyczny dla roślin, prowadząc do zahamowania wzrostu korzeni i liści.

Miedź występuje w skałach głównie w postaci minerałów siarczkowych, takich jak chalkopiryt (CuFeS_2), chalkozyn (Cu_2S) i bornit (Cu_5FeS_4) oraz węglanowych jak malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), czy azuryt ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Jest ona uwalniana do środowiska przez naturalne procesy wietrzenia skał i erozji (Bielański 2010). W glebie jest obecna w postaci jonów miedzi (Cu^{2+}), związków organicznych i mineralnych. Jest to ważny mikroelement potrzebny dla prawidłowego wzrostu roślin, ponieważ jest kluczowym składnikiem wielu enzymów roślinnych i jest niezbędny dla procesów takich jak fotosynteza, oddychanie i utlenianie azotu. Niedobór miedzi w glebie prowadzi do spowolnienia wzrostu, deformacji liści i innych zaburzeń morfologicznych roślin. Jednakże, nadmiar miedzi w glebie może być toksyczny dla roślin i może wpływać na mikroorganizmy glebowe. Miedź w wodzie może występować w formie jonów Cu^{2+} i miedzi koloidalnej jaka może powstać, jeśli z minerałów uwolni się miedź Cu^+ , związków organicznych i kompleksów z innymi jonami. Wysokie stężenia miedzi w wodzie mogą być toksyczne dla organizmów wodnych i mogą wpływać na jakość wody pitnej.

W organizmach zwierząt miedź jest ważna dla produkcji hemoglobiny i kolagenu, a także dla funkcji układu nerwowego. Niedobór miedzi może prowadzić do anemii i problemów z układem nerwowym. Nadmiar miedzi może prowadzić do zaburzeń metabolicznych i toksyczności (Wittig 1993). W roślinach, miedź jest ważna dla syntezy chlorofilu, metabolizmu azotu, i różnych procesów enzymatycznych.



Ryc. 4.7. Uśredniona zawartość Cu w biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych

Zawartość Cu w glebie na wszystkich stanowiskach była na bardzo niskim poziomie (Ryc. 4.7), jedynie w Warnowie i na Karsiborze, stężenie tego metalu było nieco większe niż granica oznaczalności, ok. 4,5 mg/kg. Zawartość miedzi w biomacie roślinnej wykazywała się większą różnorodnością. Najwyższe stężenie zaobserwowano na d J. Gardno, 104,5 mg/kg, najniższe w Warnowie i Karnocicach – poniżej 3,0 mg/kg.

4.3.7 Glin

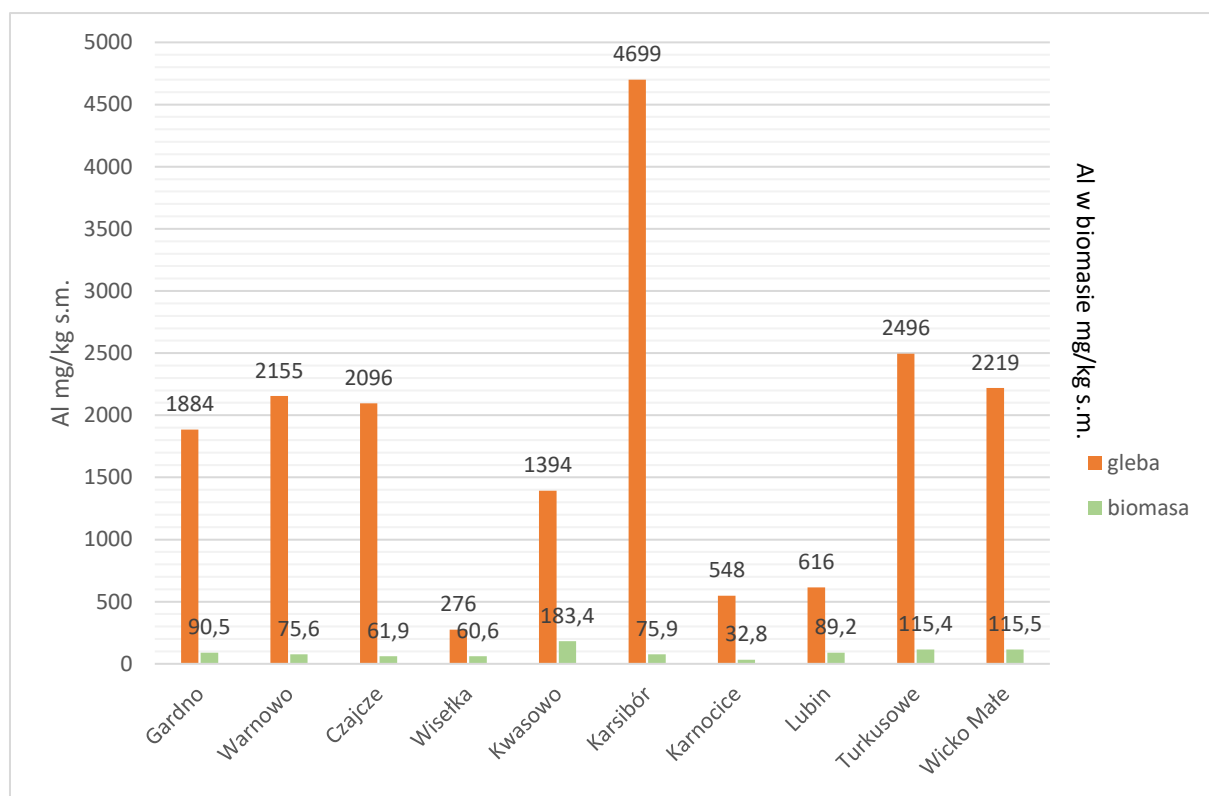
Glin jest trzecim co do obfitości pierwiastkiem w skorupie ziemskiej i występuje głównie w postaci minerałów takich jak skalenie, boksyt i kaolinit. W środowisku naturalnym, Al występuje głównie w postaci jonów Al^{3+} . W glebach kwasowych, glin może być uwolnione z minerałów

i stać się dostępne dla roślin i mikroorganizmów. Związki Al mogą reagować z organicznymi i nieorganicznymi składnikami gleby, wpływając na ich właściwości fizykochemiczne. Jego związki wykazują się silną amfoterycznością, w zależności od obecności innych substancji mogą zachowywać się jak kwasy lub wodorotlenki (Kabata-Pendias i in. 1993).

W środowiskach wodnych, aluminium może reagować z jonami fosforanowymi i w ten sposób wpływać na cykl fosforu w ekosystemie. Glin ma również wpływ na jakość wody, wchodząc w reakcje z różnorodnymi jej składnikami, na przykład z kwasem huminowym.

Jon Al^{3+} jest toksyczny dla większości roślin i może prowadzić do zakłóceń w przyswajaniu wody i składników pokarmowych przez korzenie. Objawy toksyczności aluminium obejmują zahamowanie wzrostu korzeni, chlorozę, opóźnienie rozwoju rośliny i zmniejszenie plonu (Migaszewski, Gałuszka 2007).

Jednocześnie glin przyczynia się do tworzenia nierozpuszczalnych związków z fosforanami w glebie, co zmniejsza dostępność fosforu dla roślin. U zwierząt duże dawki glinu mogą prowadzić do problemów neurologicznych i kostnych. Toksyczne działanie aluminium może także powodować uszkodzenia skrzelu ryb, co w konsekwencji utrudnia lub uniemożliwia im oddychanie.



Ryc. 4.8. Uśredniona zawartość Al w glebie i biomase roślinnej dla stanowisk pomiarowych

Oznaczona ilość glinu w glebie była wyraźnie większa niż w materiale roślinnym (Ryc. 4.8). Najniższe stężenie Al w glebie stwierdzono w Wisetce – 276 mg/kg, najwyższe na Karsiborze 4699 mg/kg. Na stanowiskach Pojezierza Wolińskiego jego zawartość była porównywalna, tj.

w okolicach 2000 mg/kg. W materiale roślinnym najwyższą zawartość posiadała próbka nerecznicy (*Dryopteris filix-mas*) z Kwasowa, 183,4 mg/kg, najniższą łądygi trzcinnika (*Calamagrostis epigeios*) w Karnocicach.

4.4. Jony niemetaliczne

Niemetale stanowią ważną grupę pierwiastków chemicznych. Są one kluczowym składnikiem każdego żywego organizmu i odgrywają niezwykle ważną rolę w różnych procesach biologicznych i chemicznych, które mają miejsce w geosystemach (pierwiastki H, O i C to niemetale, których zawartość sięga 70-99% każdego komponentu środowiska, w którym jest możliwe życie). W pracy skupiono się tylko na kilku formach niemetalu, które w sposób istotny kształtują ekosystemy, a w zależności od panujących warunków tworzą poszczególne jony: NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ (formy azotu), PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- i F^- .

Oznaczenie niektórych niemetalu w pobranych próbkach środowiskowych było niemożliwe, w przypadku, gdy materiał musiał być zmineralizowany. Dotyczy to próbek biomasy roślinnej, która była mineralizowana z użyciem ultra czystych HNO_3 i H_2O_2 , aniony mogły zostać zredukowane do innych form danego pierwiastka (Cl, N, P, S).

4.4.1 Jony azotu

Azotany (NO_3^-) są jedną z głównych form azotu dostępnych dla roślin. Mogą być one produkowane naturalnie w glebie przez mikroorganizmy w procesie nityfikacji, gdzie amoniak (NH_3) jest przekształcany w azotyny (NO_2^-) przez bakterie nityfikacyjne, takie jak *Nitrosomonas*, a następnie azotyny są przekształcane w azotany przez inne bakterie nityfikacyjne, takie jak *Nitrobacter* (Kopcewicz, Lewak 2015). Azotany i azotyny są także składnikami wielu nawozów syntetycznych i mogą być obecne w ściekach przemysłowych i komunalnych. W wodach powierzchniowych, NO_3^- są zwykle dominującą formą azotu, podczas gdy azotyny są zwykle obecne w mniejszych ilościach.

Azotyny są produktem zatem pośrednim w cyklu azotu i są zwykle szybko przekształcane w azotany lub inne formy azotu przez mikroorganizmy glebowe i wodne.

Jony amonu (NH_4^+) są formą azotu, która występuje naturalnie w wodach i glebach. Powstają one w procesie mineralizacji, gdzie organiczne związki azotu, takie jak aminokwasy, białka i mocznik, są rozkładane przez mikroorganizmy glebowe do amoniaku (NH_3), który następnie jest protonowany do NH_4^+ . Jony NH_4^+ są jednym z głównych form azotu dostępnych dla roślin w glebie. Mogą być adsorbowane przez cząsteczki glebowe, takie jak gliny i humus, co

zapobiega ich wymywaniu z gleby. Jednakże, w glebach o wysokim pH, amoniak może ulatniać się z gleby do atmosfery, co prowadzi do strat azotu (Eijsackers i in. 1995).

Ponadto NH_4^+ może pojawić się w wodach powierzchniowych i podziemnych jako wynik spływu powierzchniowego z gleb nawożonych azotem, ścieków lub innych zanieczyszczeń. W wodach o niskim poziomie tlenu, mogą stanowić jedną z głównych form azotu dostępnych dla organizmów wodnych.

Rośliny pobierają NH_4^+ głównie przez korzenie i są wykorzystywane do syntezy aminokwasów, białek i innych związków organicznych. Rośliny mogą pobierać azot zarówno w formie NH_4^+ , jak i jonów azotanowych (NO_3^-), chociaż preferencja roślin co do formy azotu może różnić się w zależności od gatunku rośliny i warunków środowiskowych (Mocek 2020).

Wyniki oznaczeń azotanów oraz azotynów w próbkach wody i gleby, często okazały się poniżej granicy oznaczalności (wyniki zaznaczone na kolor żółty), co przedstawia poniższe zestawienie tabelaryczne (Tab. 4.2).

Tab. 4.2. Uśredniona zawartość jonów azotu w próbkach wody i gleby dla stanowisk pomiarowych

Lp.	Stanowiska	N- NO_2^-		N- NO_3^-		N- NH_4^+	
		woda	gleba	woda	gleba	woda	gleba
		mg/l	mg/kg	mg/l	mg/kg	mg/l	mg/kg
1	Gardno	0,02	0,1	0,83	1	0,81	4,26
2	Warnowo	0,02	0,1	1,39	1	0,72	4,06
3	Czajcze	0,02	0,1	2,41	1	0,54	1,00
4	Wisłka	0,02	0,1	0,00	1	0,56	1,00
5	Kwasowo	0,00	0,1	0,00	1	0,27	4,08
6	Karsibór	0,02	0,1	4,40	1	5,02	5,25
7	Karnocice	0,02	0,1	0,00	1	0,73	4,74
8	Lubin	0,02	0,1	1,78	1	0,35	3,30
9	Turkusowe	0,02	0,1	0,33	1	0,21	4,42
10	Wicko Małe	0,50	0,1	14,16	1	1,32	3,36

Najwyższe stężenie NO_3^- zaobserwowano w próbce wody z Jeziora Wicko Małe – 14,16 mg/l, najniższe, poniżej granicy oznaczalności w próbach wody morskiej oraz wody z Zalewu Szczecińskiego (Karnocice). Duże stężenie azotanów odnotowano również w wodach delty Świny – 4,40 mg/l. W glebach poziom zawartości NO_3^- i NO_2^- był poniżej granicy oznaczalności metody pomiarowej.

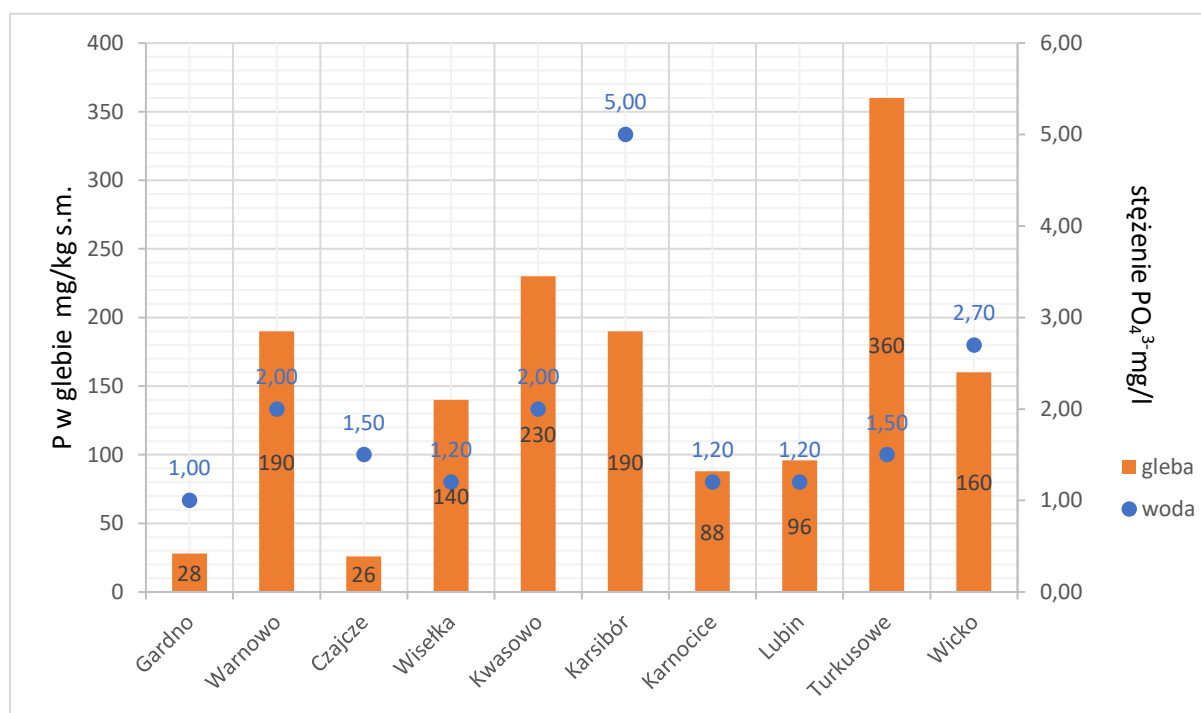
Zawartość jonów NH_4^+ w próbkach wód zawierała się w przedziale 0,21 – 5,02 mg/l, a w próbkach gleb 1,00 – 5,25 mg/kg. Najwyższe wartości wystąpiły na stanowisku delty Świny

(Karsibór). W wodzie J. Wicko Małe stężenie NH_4^+ wyniosło 1,32 mg/l, wraz z Karsiborem to jedyne miejsca, w których wartości przekroczyły 1,00 mg/l. Bardzo niskie wartości odnotowano w J. Turkusowe (0,21 mg/l) oraz w próbce wody Bałtyku (0,27 mg/l). W próbach gleby zawartość jonów NH_4^+ była zbliżona poza materiałem zebrany na stanowisku przy J. Czajcze (gleba brunatna) oraz na wydmie w okolicach m. Wiselka – stężenie tych kationów wyniosło jedynie 1,00 mg/kg lub mniej (granica oznaczalności).

4.4.2 Fosforany

Fosforany (PO_4^{3-}) są jedną z głównych form fosforu dostępnych dla roślin. Absorbują one PO_4^{3-} z gleby i wykorzystują je do produkcji ATP (adenozyno-5'-trifosforan), DNA, RNA i fosfolipidów w komórkach. Fosforany pochodzą z różnych źródeł, w tym z naturalnych procesów geologicznych, takich jak wietrzenie skał zawierających apatyty ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). Są również produktami metabolicznymi wielu organizmów żywych, a także mogą pochodzić z działalności ludzkiej (Bielański 2010). Duże dostawy PO_4^{3-} pochodzą ze spływów nawozów rolniczych wraz z opadami z pól rolnych, co może prowadzić do zjawiska eutrofizacji, zmniejszenia poziomu tlenu w wodzie lub/i nadmiernego wzrostu glonów i roślin wodnych.

Stężenie fosforanów w wodach powierzchniowych i glebach jest zwykle niskie, ponieważ fosfor jest często ograniczającym składnikiem odżywczym dla roślin i mikroorganizmów.



Ryc. 4.9. Uśrednione stężenie jonów PO_4^{3-} w próbkach wody oraz zawartość P glebie dla stanowisk pomiarowych

Stężenie PO_4^{3-} w próbkach wody były niskie, poza Karsiborem i J. Wicko Małe poniżej 2 mg/l (Ryc. 4.9). Wynik wody z Karsiboru był wyraźnie wyższy i wyniósł 5,0 mg/l. W suchej masie gleby najwyższą zawartość fosforu odnotowano w próbce gleby znad J. Turkusowego – 360 mg/kg (0,036 %), najniższe wartości natomiast w glebie w pobliżu J. Czajcze – 26 mg/kg i J. Gardno 28 mg/kg. Jest to o tyle zastanawiające, gdyż te 3 stanowiska stanowią zbliżone siedlisko buczyny pomorskiej *Galio odorati-Fagetum*.

4.4.3 Siarczany

Siarczany są ważnym składnikiem cyklu siarki. Pochodzą z różnych źródeł, w tym z naturalnych procesów geologicznych, takich jak wietrzenie skał zawierających siarczki i siarczany, m.in. anhydryt (CaSO_4), celestyn (SrSO_4), baryt (BaSO_4), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Siarczany są także produkowane przez bakterie siarkowe w procesie utleniania siarkowodoru (H_2S) i siarki elementarnej (S) w obecności tlenu (Bielański 2010). Ponadto, siarczany mogą być emitowane do środowiska przez działalność ludzką, taką jak spalanie paliw kopalnych, przemysłowe procesy chemiczne i użycie nawozów. W wodzie zdysocjowane sole uwalniają SO_4^{2-} co prowadzi do reakcji z wodorowęglanami (HCO_3^-) i wodorotlenkami (OH^-), a tym samym do obniżenia pH wody. Ich obecność ma znaczenie dla buforowania odczynu wody w obszarach, gdzie występują wysokie stężenia wodorowęglanów i wodorotlenków. Dla roślin siarczany są jedną z głównych dostępnych form siarki. Ich niedobór może przyczynić się do blaknięcia i żółknięcia liści, co znane jest jako chloroza (Reimann, De Caritat 2000). Jednocześnie siarka jest jednym z pierwiastków, które budują aminokwasy i enzymy. Niedobór siarki u zwierząt jest rzadko obserwowany, dużo częściej występuje jej nadmiar prowadzący do ograniczenia przyswajania innych składników pokarmowych, w tym magnezu, wapnia i potasu (Wyka 2020).

Tab. 4.3. Uśredniona zawartość jonów SO_4^{2-} w próbkach wody i gleby dla stanowisk pomiarowych

Lp.	Stanowiska	S- SO_4^{2-}	
		woda	gleba
		mg/l	mg/kg
1	Gardno	21,4	53,3
2	Warnowo	25,3	736,0
3	Czajcze	19,4	50,0
4	Wisielka	406,8	50,0
5	Kwasowo	415,4	50,0
6	Karsibór	55,6	169,0
7	Karnocice	84,8	50,0
8	Lubin	78,0	50,0
9	Turkusowe	44,7	50,0
10	Wicko Małe	94,7	50,0

W pobranych próbach (Tab. 4.3) najwyższe stężenia SO_4^{2-} odnotowano w wodach morskich, tj. powyżej 400 mg/l, najniższe w próbkach wód jezior polodowcowych, wartości te wynosiły ok. 20 mg/l SO_4^{2-} . W próbkach gleby dwie z nich w sposób wyraźny odstawały od pozostałych, w glebie bagiennej przy J. Warnowo zawartość siarczanów wyniosła aż 736 mg/kg, a na terenach szuwarowych Karsiboru 169 mg/kg – wartości te były kilkukrotnie wyższe niż na pozostałych stanowiskach.

4.4.4 Chlorki i fluorki

Kluczowym związkiem chloru obecnym w środowisku naturalnym jest chlorek sodu (NaCl). Znajduje się on w wodach morskich, które zawierają również niewielkie ilości chlorków innych metali z grupy 1 i 2 układu okresowego. Ponadto, chlorek sodu tworzy rozległe złoża, które powstały w wyniku odparowywania wód morskich odciętych od oceanu. Inne minerały zawierające chlor to m.in. sylwin (KCl) i karnalit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Chlorki są zwykle uznawane za nieszkodliwe dla większości organizmów żywych w typowych stężeniach środowiskowych. Jednakże, wysokie stężenia chlorków w wodzie mogą być toksyczne dla niektórych organizmów wodnych, takich jak ryby i skorupiaki (Bielański 2010).

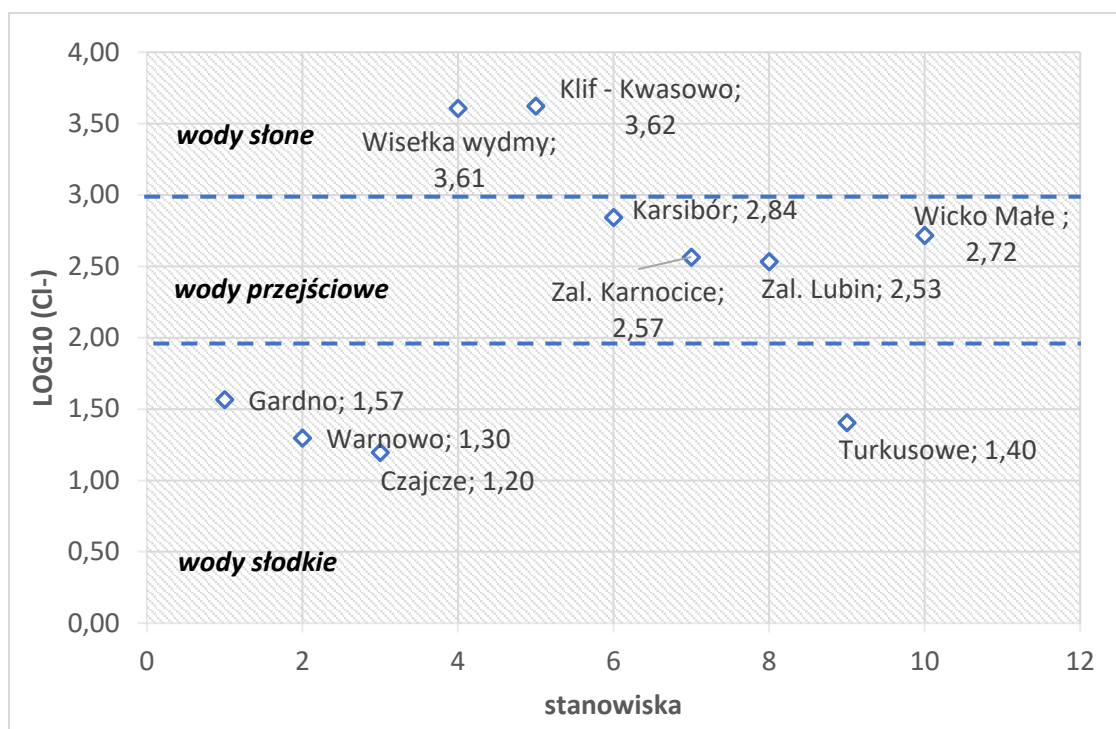
Jony fluorkowe (F^-) pochodzą głównie z procesów geologicznych, takich jak wietrzenie skał zawierających fluoryt (CaF_2) lub apatyt ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Fluor może być także emitowany do środowiska przez procesy przemysłowe, takie jak produkcja aluminium, fosforu, cementu i szkła, oraz przez spalanie paliw kopalnych. Fluor jest mikroelementem, który jest potrzebny w niewielkich ilościach przez niektóre organizmy żywe, w tym ludzi i rośliny (Kopcewicz, Lewak 2015). Jednakże, nadmiar fluoru może być toksyczny. Wysokie stężenia fluorków w powietrzu mogą prowadzić do uszkodzenia roślin, a w glebie mogą wpływać na dostępność innych składników odżywczych dla roślin.

Wyniki oznaczeń chlorków i fluorków w próbkach wody i gleby, często okazały się poniżej granicy oznaczalności, co przedstawia poniższe zestawienie tabelaryczne (Tab. 4.4).

Tab. 4.4. Uśredniona zawartość jonów Cl⁻ i F⁻ w próbkach wody oraz Cl⁻ w glebie dla stanowisk pomiarowych

Lp.	Stanowiska	Cl		F
		woda	gleba	woda
		mg/l	mg/kg	mg/l
1	Gardno	36,8	25	0,01
2	Warnowo	19,8	25	0,02
3	Czajcze	15,7	25	0,03
4	Wisielka	4043,0	25	0,00
5	Kwasowo	4202,4	25	0,00
6	Karsibór	696,2	421	0,00
7	Karnocice	367,7	25	0,00
8	Lubin	342,0	25	0,00
9	Turkusowe	25,4	25	0,07
10	Wicko Małe	521,0	25	0,00

Stężenie jonów chlorkowych w badanej wodzie morskiej było kilkaset razy większe niż w wodach jezior Pojezierza Wolińskiego oraz Jeziora Turkusowego. Zawartość chlorków w wodach, gdzie dochodzi do mieszania się wód morskich i słodkich, była znacznie wyższa, osiągając wartość 696 mg/l na stanowisku Karsibór. Analiza stężenia jonów chlorkowych pozwala na dokonanie prostego podziału wód na różne typy. Ujęcie wyników w skali logarytmicznej (Ryc. 4.10) umożliwia wyraźne rozróżnienie między wodami słodkimi (0–2), przejściowymi (2–3) oraz słonymi (>3). Dzięki temu pomiar jonów Cl staje się skutecznym narzędziem do klasyfikacji rodzajów wód, bazując na stężeniu tego pierwiastka. Pozwala to na precyzyjne określenie charakterystyki hydrologicznej badanych wód i identyfikację ich pochodzenia oraz stopnia wymiany między wodami słodkimi a słonymi.



Ryc. 4.10. Zawartość Cl⁻ w próbkach wody dla stanowisk pomiarowych

Oznaczenie fluorków było poza graniczą oznaczalności, wynikało to z wymogów aparaturowych. Próbkę wód morskich musiały być przed analizą chromatograficzną rozcieńczone 100 razy, a wody z Zalewu, z J. Wicko Małe i z kanału Świny 20 razy. Gdyby próbki nie były rozcieńczane prawdopodobnie stężenie F⁻ byłoby większe niż w przypadku wód słodkich.

4.5. Stosunki ilościowe poszczególnych pierwiastków w badanych komponentach środowiska

Stosunki ilościowe poszczególnych pierwiastków w różnych komponentach środowiska są zróżnicowane i zależą od wielu czynników, takich jak typ siedliska, dominujące gatunki, procesy geologiczne, stosunki wodne oraz działalność człowieka. Także akumulacja pierwiastków lub spadek ich koncentracji w danym komponentcie może być wynikiem zarówno naturalnych procesów geochemicznych, jak i wpływu antropogenicznego. W tabelach 4.5 - 4.7. zestawiono uśrednione dane na podstawie dwóch okresów badawczych (lata 2012–2013), co miało na celu zminimalizowanie potencjalnych błędów związanych z pobieraniem próbek lub analizą wyników.

Tab. 4.5. Uśredniona zawartość jonów w próbkach wód powierzchniowych

Lp.	Stanowiska	N- NO ₂ ⁻	N- NO ₃ ⁻	N- NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1	Gardno	0,02	0,83	0,81	21,4	1,2	36,8	0,01	13,2	1,4	6,0
2	Warnowo	0,02	1,39	0,72	25,3	1,0	19,8	0,02	13,7	1,5	6,3
3	Czajcze	0,02	2,41	0,54	19,4	2,0	15,7	0,03	8,9	2,1	5,7
4	Wisłka	0,02	0,00	0,56	406,8	1,5	4043,0	0,00	1716,0	77,0	244,0
5	Kwasowo	0,00	0,00	0,27	415,4	1,2	4202,4	0,00	1777,0	74,5	256,0
6	Karsibór	0,02	4,40	5,02	55,6	2,0	696,2	0,00	310,8	18,2	52,3
7	Karnocice	0,02	0,00	0,73	84,8	5,0	367,7	0,00	167,1	15,6	29,5
8	Lubin	0,02	1,78	0,35	78,0	1,2	342,0	0,00	167,1	10,7	28,9
9	Turkusowe	0,02	0,33	0,21	44,7	1,5	25,4	0,07	18,5	2,7	6,8
10	Wicko Małe	0,50	14,16	1,32	94,7	2,70	521,0	0,00	239,1	14,2	38,6

Tab. 4.6. Uśredniona zawartość jonów i pierwiastków w pobranych próbkach gleby

Stanowisko	Azot NO ₂	Azot NO ₃	N-NH ₄	Cu	Al	Pb	Mn	Ca	Mg	K	Fe	P	SO ₄	Chlorki
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg
Gardno	<0,1	<1	4,26	<2,5	1884	2,52	6,9	0,0059	0,013	0,013	2152	0,0028	53,3	25
Warnowo	<0,1	<1	4,06	4,84	2155	9,5	42,2	0,21	0,045	0,028	2704	0,019	736	<25
Czajcze	<0,1	<1	<1	<2,5	2096	<2,5	6,08	0,0051	0,011	0,013	2486	0,0026	<50	<25
Wisetka	<0,1	<1	<1	<2,5	276	<2,5	16	0,12	0,012	0,013	883	0,014	<50	<25
Kwasowo	<0,1	<1	4,08	<2,5	1394	<2,5	101	0,0061	0,009	0,013	1297	0,023	<50	<25
Karsibór	<0,1	<1	5,25	4,39	4699	6,64	65,4	0,16	0,098	0,068	9440	0,019	169	421
Karnocice	<0,1	<1	4,74	<2,5	548	2,5	19,8	0,014	0,011	0,013	932	0,0088	<50	<25
Lubin	<0,1	<1	3,3	<2,5	616	2,74	24,2	0,0049	0,0065	0,013	966	0,0096	<50	<25
Turkusowe	<0,1	<1	4,42	<2,5	2496	<2,5	14,1	0,021	0,01	0,013	2025	0,036	<50	<25
Wicko Małe	<0,1	<1	3,36	<2,5	2219	<2,5	7,44	0,0042	0,01	0,013	1558	0,016	<50	<25

Tab. 4.7. Uśredniona zawartość pierwiastków w pobranych próbkach biomasy roślinnej

Stanowisko	Na	K	Mg	Ca	Cu	Mn	Zn	Al	Fe	Pb
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Gardno	885	10918	3399	10241	104,54	485,77	15,49	90,46	426,93	0,23
Warnowo	1127	23577	6190	8882	2,25	290,32	12,38	75,60	466,91	0,17
Czajcze	692	7633	3078	9938	3,72	680,23	8,68	61,85	457,86	0,19
Wiselka	5162	8566	588	4860	47,63	14,22	7,16	60,64	237,96	0,13
Kwasowo	1071	20743	5821	2308	4,33	3610,42	32,09	183,40	307,96	0,74
Karsibór	6059	17339	14675	17181	3,06	62,60	25,30	75,88	719,79	0,33
Karnocice	642	11230	1927	3669	2,80	169,19	8,83	32,84	121,12	0,27
Lubin	645	15363	4207	1036	4,40	2927,88	11,24	89,16	305,97	0,19
Turkusowe	755	9229	3515	7012	4,35	856,29	15,33	115,43	541,11	0,15
Wicko Małe	515	12128	3398	3125	11,41	1331,79	17,91	115,45	370,80	0,13

Wyniki te pokazują wyraźną zmienność zawartości jonów i pierwiastków w wodach, glebie i biomacie roślinnej w zależności od lokalizacji. Występują różnice między terenami bardziej narażonymi na wpływ wód morskich a terenami śródlądowymi, co znajduje odzwierciedlenie w różnicach stężeń pierwiastków takich jak chlorki, siarczany, mangan czy żelazo. Efekt bliskości morza i wymiany wód morskich z wodami słodkimi prowadzi do znacznej akumulacji soli w wodach tych rejonów. Nie zaobserwowano jednak zwiększonej zawartości Cl⁻ czy SO₄²⁻ w glebach stanowisk zlokalizowanych na wybrzeżu. Prawdopodobnie wody opadowe wymywają łatwo rozpuszczalne sole chlorków i siarczanów, co sprawia, że na głębokości poboru próbki gleby (30-40 cm) ilość tych anionów jest na bardzo niskim poziomie. Zauważalną akumulację obserwujemy w przypadku Mn. W szczególności w stanowisku Kwasowo zawartość Mn w biomacie roślinnej osiąga niezwykle wysokie wartości (3610,42 mg/kg). Tak wysokie nagromadzenie tego pierwiastka może być wynikiem specyficznych warunków glebowych, takich jak obecność redukcyjnych warunków w glebach, które sprzyjają mobilizacji manganu i jego wchłanianiu przez roślinność (Li i in. 2021). Mangan jest pierwiastkiem, który łatwo przemieszcza się w warunkach beztlenowych, a jego akumulacja może również wynikać z procesów sedymentacyjnych związanych z zalewaniem obszarów podmokłych (Kabata-Pendias, Pedias 1999).

Na stanowiskach takich jak Karsibór i Gardno widoczne są wysokie stężenia żelaza w biomacie roślinnej. Można przypuszczać, że wysoka koncentracja żelaza w glebie w tych rejonach (powyżej 9000 mg/kg) jest wynikiem procesów geochemicznych, takich jak rozpad minerałów zawierających żelazo, np. hematytu czy magnetytu. Akumulacja żelaza w roślinach może świadczyć o wysokiej dostępności tego pierwiastka w glebie, co sugeruje, że gleby te są bogate w żelazo (Mocek 2020). Wysoka zawartość żelaza może być także związana z naturalnym procesem wietrzenia skał bogatych w ten pierwiastek.

Zwiększoną zawartość K zaobserwowano na stanowiskach Warnowo i Karsibór, zarówno w glebie, jak i w biomacie roślinnej. Potas jest pierwiastkiem niezbędnym dla wzrostu roślin, a

jego nagromadzenie może wynikać z naturalnej żyzności gleb (Giller i in. 1998). Wysokie stężenie tego pierwiastka w biomacie może świadczyć o jego dużej dostępności w glebie, co ułatwia roślinom pobieranie K. Dodatkowo, wysoka wilgotność gleby, dochodząca do 80%, zwiększa mobilność potasu, co sprzyja jego efektywnemu przyswajaniu przez rośliny.

Niskie stężenia fosforanów (<50 mg/kg) zarówno w glebie, jak i wodach powierzchniowych na większości badanych stanowisk mogą sugerować deficyt tego pierwiastka w środowisku, co może mieć istotny wpływ na procesy ekologiczne. W lipcu, podczas okresu wegetacyjnego, rośliny intensywnie wykorzystują dostępne substancje biogenne, co dodatkowo może wyjaśniać niskie stężenia fosforanów. Fosfor jest kluczowym makroskładnikiem dla roślin, jego brak może znacząco ograniczać wzrost i rozwój roślin, szczególnie w ekosystemach o niskiej dostępności składników odżywczych. Obserwowane niskie stężenia azotanów również potwierdzają hipotezę o dużym zapotrzebowaniu na substancje biogenne w tym okresie, gdy rośliny wykorzystują zarówno fosfor, jak i azot do syntezy białek i budowy komórek. Ograniczona dostępność tych pierwiastków może prowadzić do tzw. stresu biotycznego, gdzie rośliny nie są w stanie optymalnie przeprowadzać procesów fizjologicznych, co w efekcie wpływa na ogólną produktywność ekosystemu (Kopcewicz, Lewak 2015).

Innym potencjalnym czynnikiem wpływającym na niskie stężenie fosforu jest niewystarczająca aktywność biologiczna gleby, co ogranicza procesy mineralizacji materii organicznej. Niska liczebność mikroorganizmów w glebie, odpowiedzialnych za rozkład substancji organicznych i uwalnianie fosforu, może znacząco wpłynąć na jego biodostępność dla roślin (Hinsinger 2001). Fosfor jest często wiązany w glebach w postaci trudno rozpuszczalnych związków mineralnych, takich jak fosforany wapnia czy żelaza, co dodatkowo zmniejsza jego przyswajalność. Procesy te są szczególnie intensywne w glebach o wysokim pH lub w glebach kwaśnych, gdzie fosfor jest blokowany w postaci związków aluminowych i żelazowych (Fierer, Jackson 2006).

Aby ocenić, czy wyniki uzyskane w badaniach mogą być uznane za anomalie geochemiczne, wykorzystano bazę danych Państwowego Instytutu Geologicznego (PIG), który przeprowadził kartowanie pierwiastków śladowych na terenie Polski. Analizy PIG zostały wykonane w czerwcu 1996 r., a zebrane dane posłużyły do określenia tła geochemicznego dla poszczególnych pierwiastków na badanych obszarach. Tło geochemiczne stanowi odniesienie do naturalnych, przeciętnych koncentracji pierwiastków w środowisku, które nie są bezpośrednio związane z działalnością człowieka. Dane te pochodzą z Atlasu geochemicznego Polski (Lis, Pasieczna 1998) i zostały wykorzystane w niniejszej pracy jako punkt odniesienia dla porównań z wynikami badań próbek gleby.

Poniższe zestawienie (Tab. 4.8) przedstawia tło geochemiczne dla obszarów stanowisk pomiarowych niniejszego badania, w odniesieniu do takich pierwiastków, jak fosfor (P), glin (Al), magnez (Mg), mangan (Mn) oraz miedź (Cu). Porównanie wyników uzyskanych w badaniach z wartościami tła geochemicznego pozwala ocenić, czy na danym obszarze występują anomalie – zarówno dodatnie, jak i ujemne – co ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia dynamiki procesów geochemicznych w środowisku.

Tab. 4.8. Tło geochemiczne dla obszaru stanowisk pomiarowych – opracowanie własne na podstawie atlasu geochemicznego (Lis, Pasieczna 1998)

Tło geochemiczne	P	Al	Mg	Mn	Cu
	%	%	%	mg/kg	mg/kg
Gardno	0,00	0,07	0,01	36	0,5
Warnowo	0,03	0,13	0,03	115	3
Czajcze	0,02	0,11	0,01	19	1
Wiselka	0,01	0,04	0,01	10	0,5
Kwasowo	0,01	0,12	0,01	132	0,5
Karsibór	0,03	0,36	0,15	18	6
Karnocice	0,02	0,10	0,01	17	4
Lubin	0,01	0,06	0,01	19	1
Turkusowe	0,02	0,07	0,04	87	3
Wicko Małe	0,01	0,04	0,01	4	0,5

W celu lepszego zrozumienia, czy badane stanowiska wykazują odchylenia od tła geochemicznego, wartości uzyskane w próbkach glebowych zostały porównane z powyższymi danymi. Wyniki te wyrażają stosunek zawartości pierwiastka w glebie do wartości tła geochemicznego (Tab. 4.9). Wartość „1” oznacza, że zawartość pierwiastka jest zgodna z tłem, natomiast wartości wyższe lub niższe mogą sugerować anomalie.

Anomalie geochemiczne mogą mieć różne źródła. Anomalie dodatnie (zaznaczone na czerwono) mogą wynikać z naturalnych procesów geologicznych, takich jak wietrzenie skał lub sedymentacja, ale mogą także sugerować antropogeniczne zanieczyszczenia, np. działalność przemysłową lub rolniczą. Anomalie ujemne (zaznaczone na niebiesko) mogą wskazywać na wyczerpywanie się pierwiastków z gleby, co może mieć negatywny wpływ na lokalne ekosystemy, np. ograniczając dostępność składników pokarmowych dla roślin.

Tab. 4.9. Porównanie zawartości poszczególnych pierwiastków do tła geochemicznego – opracowanie własne na podstawie atlasu geochemicznego (Lis, Pasieczna 1998)

Stanowisko	$P_{pr}/P_{tło}$	$Al_{pr}/Al_{tło}$	$Mg_{pr}/Mg_{tło}$	$Mn_{pr}/Mn_{tło}$	$Cu_{pr}/Cu_{tło}$
Gardno	1	2,7	1,3	0,2	1
Warnowo	0,6	1,7	1,5	0,4	1,6
Czajcze	0,1	1,9	1,1	0,3	1
Wisetka	1,4	0,7	1,2	1,6	1
Kwasowo	2,3	1,2	0,9	0,8	1
Karsibór	0,6	1,3	0,7	3,6	0,7
Karnocice	0,4	0,5	1,1	1,2	1
Lubin	1,0	1,0	0,7	1,3	1
Turkusowe	1,8	3,6	0,3	0,2	1
Wicko Małe	1,6	5,5	1,0	1,9	1

Dzięki takiemu ujęciu danych można przestrzennie interpretować wyniki. Zauważalnie niskie wartości fosforu odnotowano w glebie w okolicach Jeziora Czajcze ($P_{pr}/P_{tło} = 0,1$), co sugeruje istotny deficyt tego pierwiastka na tym stanowisku. Niski poziom fosforu jest również widoczny w pobliżu Zalewu Szczecińskiego (Karsibór, $P_{pr}/P_{tło} = 0,6$) oraz na Równinie Dargobądzkiej (Karnocice, $P_{pr}/P_{tło} = 0,4$). Jednocześnie podwyższone stężenia glinu występują w glebie stanowiska Gardno ($Al_{pr}/Al_{tło} = 2,7$) i Turkusowe ($Al_{pr}/Al_{tło} = 3,6$), jak również na stanowisku Wicko Małe ($Al_{pr}/Al_{tło} = 5,5$). Glin jest pierwiastkiem toksycznym dla wielu roślin w wysokich stężeniach, zwłaszcza w glebach kwaśnych, co może powodować zahamowanie wzrostu korzeni i ograniczenie pobierania wody oraz składników mineralnych (Kabata-Pendias i in. 1993). Porównanie wyników analiz z tłem geochemicznym dla obszaru stanowisk pomiarowych pozwala na wyciągnięcie ważnych wniosków dotyczących składu chemicznego gleb w regionie. Są to jednak porównania orientacyjne, a nie precyzyjne, ponieważ pomiary tła były wykonywane niemal 30 lat temu i w pewnej odległości od aktualnych stanowisk pomiarowych.

Aby określić kierunki migracji pierwiastków, zarówno w postaci obojętnych cząsteczek, jak i jonów, przeprowadzono analizę porównawczą ich zawartości w poszczególnych komponentach środowiska badanych podczas eksperymentu. Analiza ta pozwoliła na identyfikację głównych ścieżek transportu pierwiastków oraz czynników, które wpływają na ich przemieszczanie. Kierunki migracji mogą obejmować transport wodny (przenikanie, spływ powierzchniowy, parowanie), transport atmosferyczny (depozycja sucha i mokra) oraz transport biologiczny (akumulacja, trawienie, przenoszenie przez organizmy).

Różne formy pierwiastków, takie jak jony, kompleksy organiczne czy cząstki koloidalne, cechują się odmiennymi właściwościami transportowymi, które są modyfikowane przez fizykochemiczne właściwości środowiska, takie jak pH, zawartość materii organicznej, tekstura

gleby oraz aktywność biologiczna, np. działalność mikroorganizmów glebowych lub korzeni roślin

Wykonano następujące porównania:

1. zawartość pierwiastka (jonu) w wodzie / zawartość pierwiastka (jonu) w glebie (Tab. 4.10);
2. zawartość pierwiastka (jonu) w wodzie / zawartość pierwiastka w biomacie roślinnej (Tab. 4.11);
3. zawartość pierwiastka w glebie / zawartość pierwiastka w biomacie roślinnej (Tab. 4.12).

Tab. 4.10. Porównanie zawartości poszczególnych substancji między komponentami woda – gleba

Lp.	Stanowiska	N-NH ₄	S-SO ₄	K	Mg
1	Gardno	0,2	1	0,1	0,0
2	Warnowo	0,2	1	0,0	0,0
3	Czajcze	0,5	1	0,1	0,1
4	Wisetka	0,6	8,1	13,2	2,0
5	Kwasowo	0,1	8,3	13,7	2,8
6	Karsibór	1,0	0,3	0,5	0,1
7	Karnocice	0,2	1,7	1,3	0,3
8	Lubin	0,1	1,6	1,3	0,4
9	Turkusowe	0,0	1	0,1	0,1
10	Wicko Małe	0,4	1,9	1,8	0,4

Stężenie jonów NH_4^+ jest wyraźnie mniejsze w wodzie niż w glebie, jon ten kumuluje się w glebie i poza stanowiskiem w Karsiborze nie jest zużywany w pełni przez procesy glebowe i roślinność. Wysokie stężenia jonów SO_4^{2-} , K^+ oraz Mg^{2+} w próbkach wody morskiej sprawiają, że w bezpośrednim sąsiedztwie ilość tych substancji nie może być w pełni zaabsorbowana i zaadsorbowana w formie osadu. Wody jezior polodowcowych są ubogie w jony K^+ oraz Mg^{2+} , dostaje się do nich przez powolne wymywanie z podłoża.

Obszar badań można podzielić na 3 grupy stanowisk:

1. stanowiska morskie (Wisetka, Kwasowo); słone



2. okresowo zalewane przez wody morskie (Karnocice, Lubin, Karsibór, Wicko Małe); przejściowe



3. stanowiska jeziorne (Gardno, Czajcze, Warnowo, Turkusowe).



Stanowiska poboru prób gleby w Kwasowie i Wicko Małe znajdowały się w większej odległości od zbiornika wód powierzchniowych, wyniki z tych stanowisk nie pozwalają na wysunięcie wniosków, na ile zawartość poszczególnych jonów związana jest z wodami powierzchniowymi.

Tab. 4.11. Porównanie zawartości poszczególnych substancji między komponentami woda – biomasa

Lp.	Stanowiska	Na	K	Mg
1	Gardno	0,01	0,00	0,00
2	Warnowo	0,01	0,00	0,00
3	Czajcze	0,01	0,00	0,00
4	Wisielka	0,33	0,01	0,41
5	Kwasowo	1,66	0,00	0,04
6	Karsibór	0,05	0,00	0,00
7	Karnocice	0,26	0,00	0,02
8	Lubin	0,26	0,00	0,01
9	Turkusowe	0,02	0,00	0,00
10	Wicko Małe	0,46	0,00	0,01

Tab. 4.12. Porównanie zawartości poszczególnych substancji między komponentami gleba – biomasa

Lp.	Stanowiska	K	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	Pb
1	Gardno	0,01	0,04	0,01	5,04	0,01	20,83	10,96
2	Warnowo	0,01	0,07	0,24	5,79	0,15	28,51	55,88
3	Czajcze	0,02	0,04	0,01	5,43	0,01	33,89	13,16
4	Wisielka	0,02	0,20	0,25	3,71	1,13	4,55	19,23
5	Kwasowo	0,01	0,02	0,03	4,21	0,03	7,60	3,38
6	Karsibór	0,04	0,07	0,09	13,11	1,04	61,93	20,12
7	Karnocice	0,01	0,06	0,04	7,69	0,12	16,69	9,26
8	Lubin	0,01	0,02	0,05	3,16	0,01	6,91	14,42
9	Turkusowe	0,01	0,03	0,03	3,74	0,02	21,62	16,67
10	Wicko Małe	0,01	0,03	0,01	4,20	0,01	19,22	19,23

Rośliny do prawidłowego wzrostu potrzebują licznych składników mineralnych, które głównie czerpią z gleby. K, Mg oraz Ca to podstawowe pierwiastki metaliczne, które rośliny intensywnie pobierają z podłoża. Z analizy wynika, że gleba stanowi rezerwar dla Fe, Al i Pb. Zawartość tych metali jest znacząco większa w glebie niż w biomase roślinnej. Zauważalne jest, że na stanowiskach o dużej wilgotności gruntu (Karsibór i Warnowo) wykazują się większą mobilnością metali. Woda pozwala na rozpuszczenie składu i zdysocjowanie związków chemicznych, które następnie są transportowane (aktywnie i biernie) do komórek roślinnych.

Zawartość Mn w biomase roślinnej jest silnie zależna od gatunku rośliny i jej specyficznych wymagań względem tego pierwiastka. W badaniu zauważono, że rośliny o pierzastej nerwacji liści (np. drzewa liściaste) wykazywały znacznie wyższe stężenia manganu niż te o nerwacji równoległej (np. trawy). Jest to zgodne z literaturą (Szweykowska 2006), która wskazuje, że rośliny o bardziej rozbudowanych systemach naczyniowych (np. drzewa, krzewy) mogą lepiej akumulować mangan, który jest kluczowy dla enzymatycznych procesów wzrostu roślin, takich jak fotosynteza i synteza białek (Marschner 2011). Mangan jest również niezbędnym

składnikiem enzymu dysmutazy nadtlenkowej (Mn-SOD), który chroni rośliny przed stresem oksydacyjnym. Wyższe stężenia Mn mogą być związane z większym zapotrzebowaniem na ochronę przed stresem środowiskowym, zwłaszcza w obszarach o zmiennych warunkach hydrologicznych, gdzie rośliny są narażone na zmienne poziomy tlenu w glebie. Ponadto zawartość manganu w glebie i jego biodostępność jest silnie zależna od pH. W glebach kwaśnych ($\text{pH} < 5,5$) mangan jest bardziej mobilny, co prowadzi do jego wyższego stężenia w roślinach. Natomiast w glebach zasadowych lub o wyższym pH, mangan często tworzy nierozpuszczalne formy, które ograniczają jego dostępność dla roślin (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

5. Zmienność czasowa chemoindykatorów w obrębie geosystemów Wolińskiego Parku Narodowego

5.1. Zmienność składu chemicznego geosystemów w cyklu rocznym

Każdy geosystem ulega zmianom w czasie, co jest związane z procesem sukcesji naturalnej poszczególnych siedlisk, zjawiskami ekstremalnymi, globalnymi zmianami klimatycznymi oraz działalnością człowieka. Badania środowiska przyrodniczego pozwalają prognozować, jakie zmiany będą postępować, aby chronić poszczególne gatunki oraz przyrodę nieożywioną. Wyspa Wolin to obszar o zróżnicowanym krajobrazie, a poszczególne jego typy ewoluują w różnym tempie, w zależności od etapów sukcesji. Wg Mackenzie i in. (2005) możemy wyróżnić trzy fazy tego procesu:

1. **faza pionierska** – charakteryzuje się zasiedleniem terenu przez organizmy pionierskie;
2. **faza budowy** – sukcesyjne zastępowanie jednych gatunków przez inne;
3. **faza klimaksowa** – osiągnięcie stanu stabilnego, w którym dominujące gatunki pozostają niezmiennie przez dłuższy czas, o ile nie zostaną zakłócone przez zewnętrzne czynniki.

Do fazy pionierskiej można zaliczyć obszar delty wstecznej Świny, gdzie tworzą się nowe wysepki i mielizny (stanowisko Karsibór). Roślinność na tych obszarach tworzą głównie trawy oraz gatunki zdolne do przetrwania w środowisku o zróżnicowanym zasoleniu. Na znacznej części wyspy wprowadzono drzewa (głównie iglaste: sosny, świerki, dąb, tuje), które zakłóciły naturalne siedliska. Na terenie Wolińskiego Parku Narodowego (WPN) prowadzone są zabiegi ochronne, które mają na celu odtworzenie tych siedlisk. Można zaklasyfikować je do fazy budowy procesu sukcesji. Stanowiska badawcze, które wpisują się w ten etap rozwoju siedlisk to: Kwasowo, Wicko Małe oraz Karnocice. Obszary leśne z buczyną pomorską reprezentują fazę klimaksową sukcesji – najbardziej dojrzały i stabilny okres dla ekosystemu/geosystemu.

Skład chemiczny poszczególnych komponentów środowiska zmienia się również w ciągu roku. Podczas wiosny i lata, ze względu na intensywną fotosyntezę, obserwujemy wzrost ilości substancji organicznych w poszczególnych komponentach ekosystemów. Aby wyprodukować nową materię zieloną (przede wszystkim liście) rośliny i mikroorganizmy zużywają składniki mineralne potrzebne do ich budowy. Zmierzono zawartość tlenu w powietrzu. Zaobserwowano, że na stanowiskach zlokalizowanych w lesie (Gardno, Czajcze, Kwasowo, Lubin, Turkusowe)

stężenie tlenu w maju wynosiło 21,1% O₂, na pozostałych 21,0% - młode liście intensywnie prowadziły proces fotosyntezy. We wrześniu, grudniu i lutym pomiary tlenomierza wskazywały wartość 20,9% O₂ na wszystkich stanowiskach (VanLoon, Duffy 2008).

Substancje biogenne takie jak azot czy fosfor wykazują sezonową zmienność, zwłaszcza w ekosystemach wodnych. Na wiosnę obserwujemy zakwit fitoplanktonu, który zużywa dostępne zasoby tych substancji. Latem, przy wyższych temperaturach, powinniśmy obserwować wzmożony rozkład materii organicznej i uwolnienie azotu oraz fosforu. Niestety nie następuje to wg jednego schematu. Przyjęty okres pomiarowy, oraz zbyt mało czuła metoda pomiarowa uniemożliwiły określenie właściwego wzorca zmienności N i P dla wszystkich badanych stanowisk. Poniższe tabele prezentują wyniki stężeń NO₃⁻ (Tab. 5.1.) i PO₄³⁻ (Tab. 5.2.) w ciągu okresu 07.2012-12.2013.

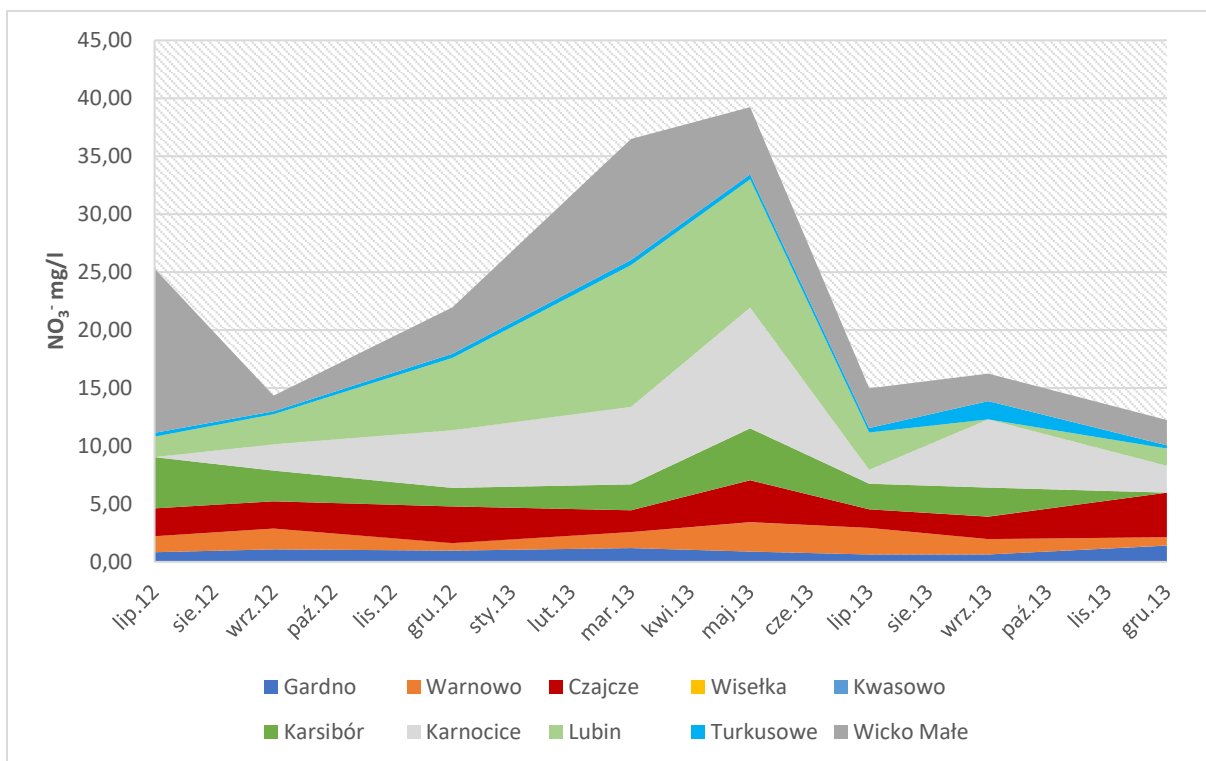
Tab. 5.1. Zmienność stężeń NO₃⁻ w wodzie ciągu okresu pomiarowego

Azotany		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	Zmienność
Lp.	Stanowiska	lip. 12	wrz. 12	gru. 12	mar. 13	maj. 13	lip. 13	wrz. 13	gru. 13	czasowa
1	Gardno	0,83	1,09	0,97	1,19	0,88	0,64	0,65	1,40	
2	Warnowo	1,39	1,78	0,65	1,38	2,54	2,30	1,32	0,74	
3	Czajcze	2,41	2,36	3,16	1,88	3,62	1,60	1,94	3,84	
4	Wisielka	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
5	Kwasowo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
6	Karsibór	4,40	2,64	1,60	2,24	4,48	2,20	2,50	0,00	
7	Karnocice	0,00	2,26	4,98	6,68	10,40	1,20	5,88	2,30	
8	Lubin	1,78	2,60	6,24	12,24	11,10	3,22	0,00	1,50	
9	Turkusowe	0,33	0,26	0,35	0,45	0,41	0,40	1,59	0,28	
10	Wicko Małe	14,16	1,34	4,00	10,42	5,80	3,40	2,36	2,18	

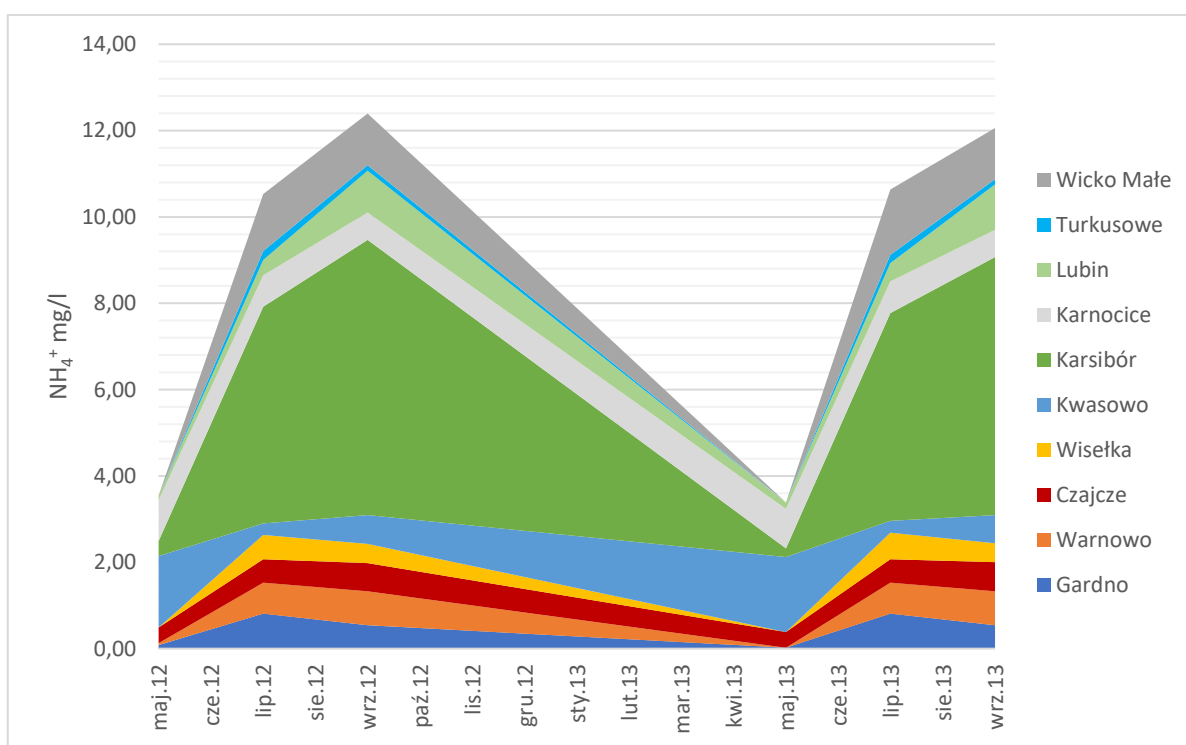
Tab. 5.2. Zmienność stężeń PO₄³⁻ w wodzie ciągu okresu pomiarowego

Fosforany		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	Zmienność
Lp.	Stanowiska	lip. 12	wrz. 12	gru. 12	mar. 13	maj. 13	lip. 13	wrz. 13	gru. 13	czasowa
1	Gardno	0,22	0,24	0,23	0,23	0,23	0,21	0,27	0,28	
2	Warnowo	0,22	0,18	0,25	0,24	0,20	0,20	0,23	0,25	
3	Czajcze	0,22	0,22	0,22	0,00	0,23	0,17	0,23	0,25	
4	Wisielka	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
5	Kwasowo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
6	Karsibór	0,00	0,00	260,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
7	Karnocice	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
8	Lubin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
9	Turkusowe	0,00	0,00	0,00	0,18	0,20	0,00	0,19	0,20	
10	Wicko Małe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Nałożenie danych ze wszystkich stanowisk pozwoliło na ustalenie ogólnego schematu przebiegu zmienności w czasie dla NO₃⁻ (Ryc. 5.1). W miesiącach wiosennych stężenie azotanów ma swoje maksimum, po czym są zużywane przez żywe organizmy i następuje nagły spadek ich zawartości. Jednocześnie wiosną stężenie jonów NH₄⁺ jest najniższe, bo w początkowym etapie wegetacyjnym podaż w ekosystemach na związki amonu jest najwyższa (Ryc. 5.2). Przebieg zmienności stężeń dla fosforu obarczony był zbyt dużym błędem i niereprezentatywnymi wynikami pomiarów.



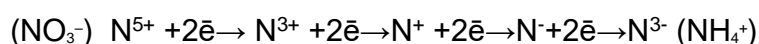
Ryc. 5.1. Zmienność stężeń NO_3^- w wodzie ciągu okresu pomiarowego



Ryc. 5.2. Zmienność stężeń NH_4^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego

Rośliny i mikroorganizmy pobierają azot nieorganiczny głównie w formie jonów amonowych NH_4^+ i azotanowych NO_3^- . Bardziej dostępne dla roślin są jony azotanowe, ponieważ nie są

wiązane przez glebę, w przeciwieństwie do jonów NH_4^+ . Choć rośliny różnych gatunków mają odmienne preferencje dotyczące pobierania NO_3^- i NH_4^+ , obecność obu tych źródeł azotu nieorganicznego jest kluczowa dla ich prawidłowego wzrostu. Przed wbudowaniem azotanów w aminokwasy, konieczna jest ich redukcja. Proces ten polega na stopniowym przyłączeniu dwóch elektronów do azotu w trakcie przekształcania azotanu w amon. Schematycznie wygląda to następująco (Kopcewicz, Lewak 2015):



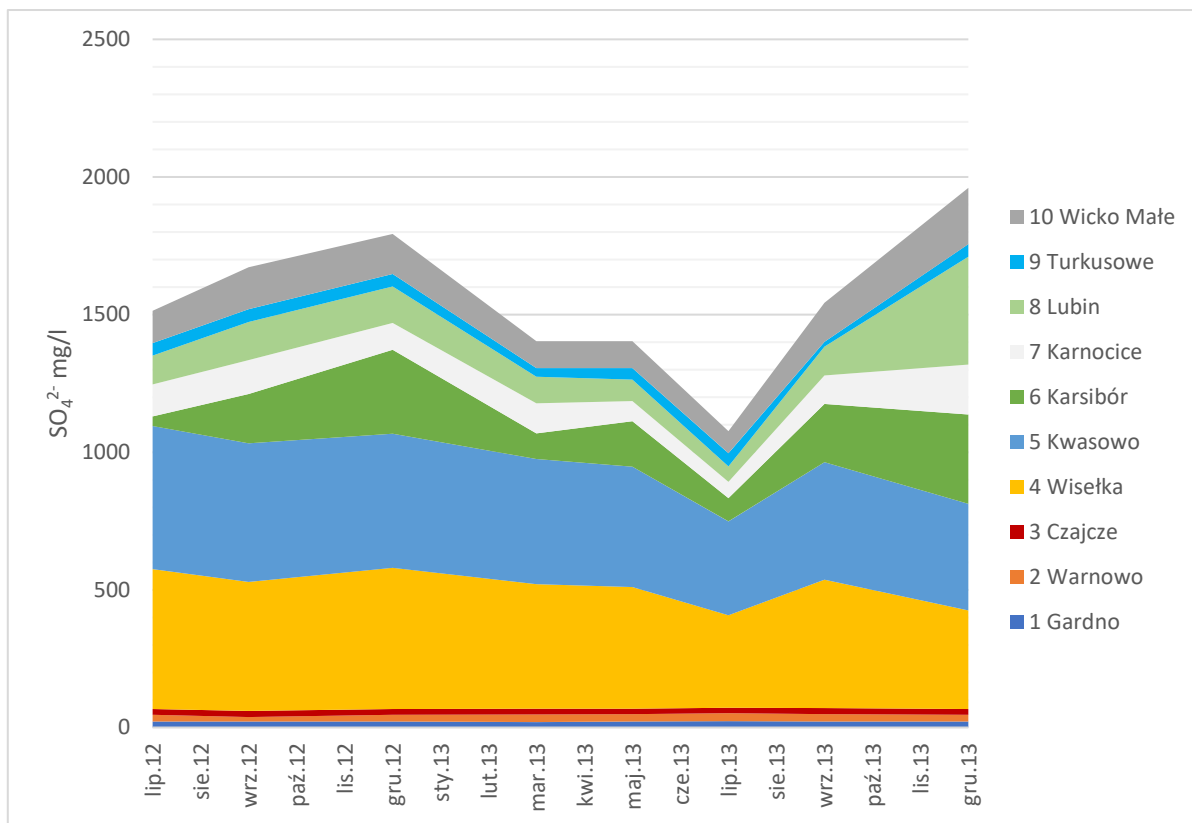
Całość przemiany przebiega w obecności enzymów zwanych reduktazami. Proces chemiczny reduktaz odbywa się w cytoplazmie i wymaga NADH (*dinukleotydu nikotynamidoadeninowego*), FAD (*Dinukleotydu flawinoadeninowego*), molibdenu (Mo), żelaza Fe, a w dalszym przebiegu cyklu fosforu. Redukcja azotynu jest ściśle związana z fotosyntezą u roślin zielonych, ponieważ zachodzi w chloroplastach przy udziale zredukowanej ferredoksyny (Kączkowski 1985).

Powstały amon jest wykorzystywany do aminacji określonych ketonokwasów, co nazywane jest asymilacyjną redukcją azotanów. Ketonokwasy mogą być wykorzystane do syntezy cukrów i niektórych aminokwasów, zużyte na cele energetyczne lub przekształcone w tłuszcze zapasowe.

Do syntezy aminokwasów potrzebne są również związki siarki, przede wszystkim anion siarczanowy. Jego ilość w roku jest względnie stała z minimami przypadającymi na okres letni – wyniki z lipca 2023 były wyjątkowo niskie, pokrywa się to z zawartością innych jonów oraz innymi parametrami, tym przewodnością elektrolityczną (Tab. 5.3; Ryc. 5.3).

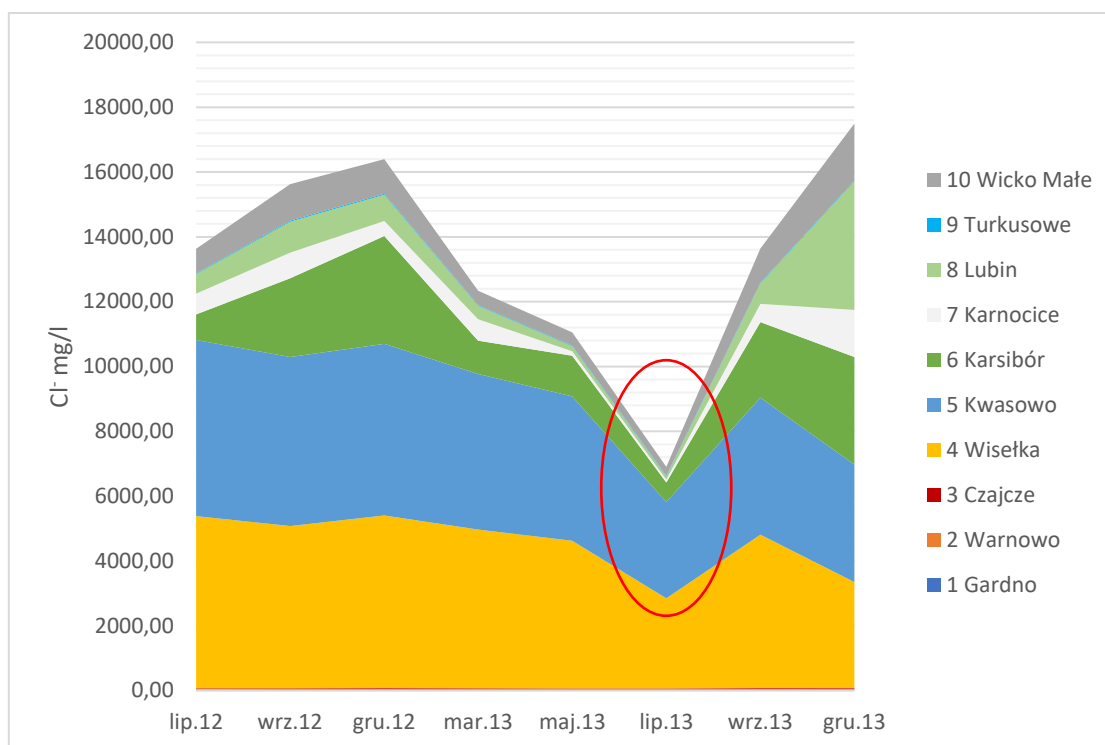
Tab. 5.3. Zmienność stężeń SO_4^{2-} w wodzie ciągu okresu pomiarowego

Siarczany		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	Zmienność
Lp.	Stanowiska	lip.12	wrz.12	gru.12	mar.13	maj.13	lip.13	wrz.13	gru.13	czasowa
1	Gardno	21,80	22,01	22,19	19,85	21,43	23,03	21,97	21,88	
2	Warnowo	24,35	15,99	23,68	27,65	27,28	28,91	26,62	23,86	
3	Czajcze	20,79	22,21	20,89	20,24	20,11	19,84	22,25	21,94	
4	Wiselka	508,10	469,10	513,50	452,50	441,20	335,94	466,10	357,80	
5	Kwasowo	520,40	503,40	487,60	455,40	437,10	341,33	426,90	386,90	
6	Karsibór	34,88	178,24	304,54	93,30	165,02	84,02	211,48	324,70	
7	Karnocice	115,60	123,38	96,86	109,02	73,38	59,44	103,26	180,96	
8	Lubin	104,88	139,34	133,38	96,40	77,84	56,14	105,48	392,42	
9	Turkusowe	45,76	46,48	44,60	31,29	42,93	47,96	17,56	45,78	
10	Wicko Małe	116,92	152,40	145,38	97,46	97,44	79,64	141,32	204,20	

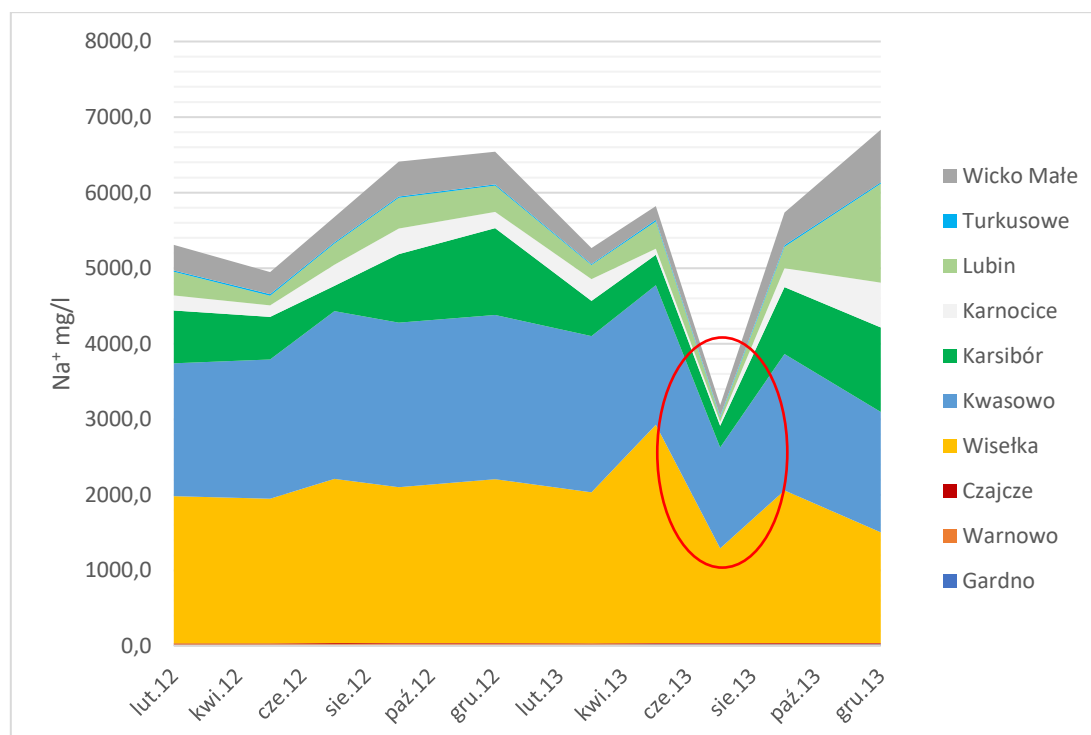


Ryc. 5.3. Zmienność stężeń SO_4^{2-} w wodzie ciągu okresu pomiarowego

Jeśli chodzi o obecność jonów Cl^- , to są one charakterystyczne dla wód morskich, w słodkich ich ilość jest stała w roku, przy czym na stanowisku Gardno ich stężenie, ze względu na bliską odległość od Bałtyku jest dwukrotnie większe (Ryc. 5.4). Źródłem chlorków są tu dodatkowo aerozole morskie przenoszone przez wiatr oraz spływ powierzchniowy, drzew i gruntu, który rozpuszcza osadzone na powierzchniach sole.



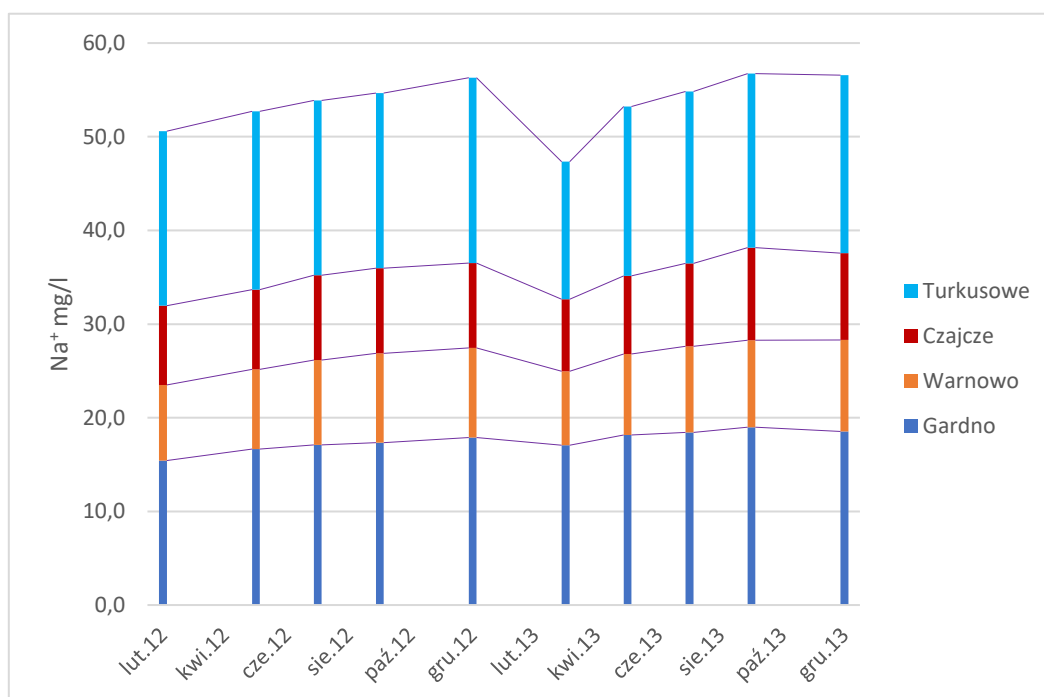
Ryc. 5.4. Zmienność stężeń Cl⁻ w wodzie ciągu okresu pomiarowego



Ryc. 5.5. Zmienność stężeń Na⁺ w wodzie ciągu okresu pomiarowego

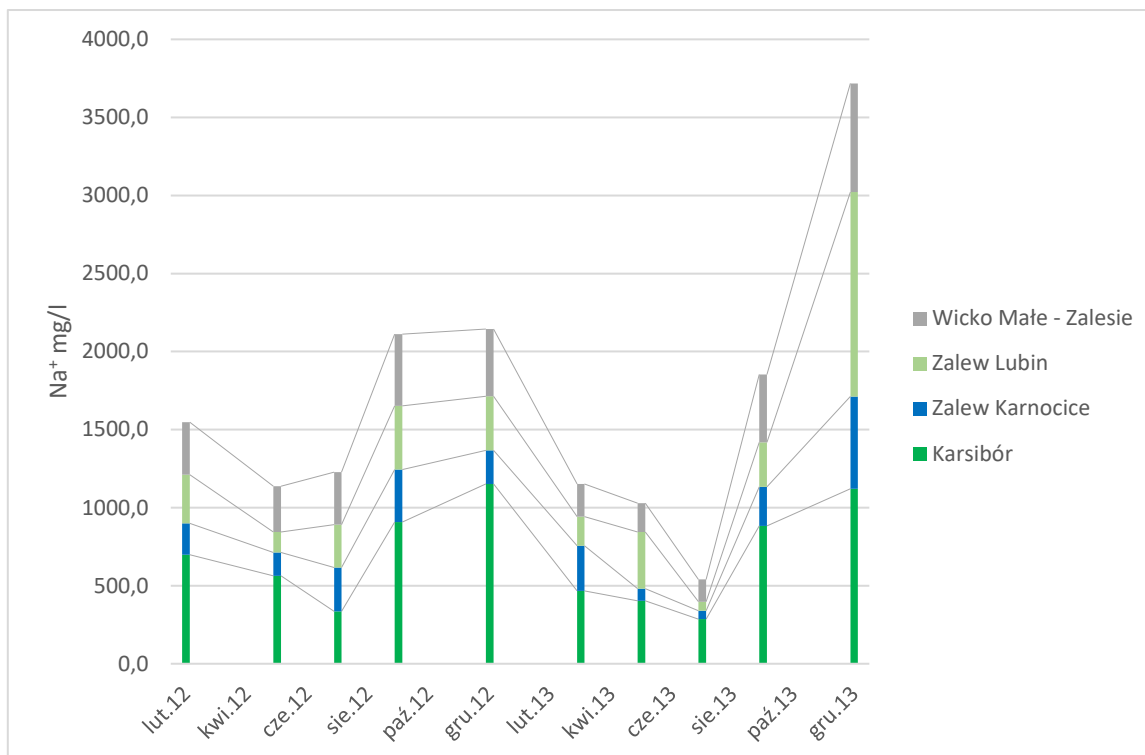
Zauważalna jest w okresie badawczym anomalia w lecie 2013 r. związana z mniejszą zawartością soli rozpuszczonej w Morzu Bałtyckim. Potwierdza to również zawartość Na⁺ w próbkach wody, która wraz z Cl⁻ stanowią główne jony zawarte w wodach Bałtyku (Ryc. 5.5).

Przebieg zmienności jonów Na^+ w wodach jezior Gardno, Czajcze, Warnowo i Turkusowe jest bardzo zbliżony, z minimum w miesiącach zimowych (Ryc. 5.6). Stagnacja wody zimą sprawia, że ilość jonów w górnych warstwach zbiornika jest mniejsza. Próby były pobierane z głębokości 0,5 m, temperatura prób wody była niższa niż 4°C , a rozpuszczalność NaCl w niskiej temperaturze znacząco spada.



Ryc. 5.6. Zmienność stężeń Na^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego dla stanowisk jezior bez miksji z wodami morskimi

Nieco inaczej wygląda rozkład stężeń jonów Na^+ w wodach Zalewu Szczecińskiego i połączonych z nim zbiornikach – J. Wicko Małe i J. Wicko Wielkie (Ryc. 5.7). Tu minima przypadają na okres późnej wiosny lub wczesnego lata, gdy po okresie zimowym następuje spływ wody z roztopów. Wówczas to rzeki Odra, Wkra, Gowienica, Zarow transportują wzmożoną ilość wody słodkiej, ubogiej w sole mineralne, a te mieszając się z wodami Zalewu Szczecińskiego, obniżają stężenia m.in. sodu czy chloru.



Ryc. 5.7. Zmienność stężeń Na^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego dla stanowisk, które okresowo mieszają się z wodami Bałtyku

Potas i magnez to 2 ważne makroskładniki. Rośliny i mikroorganizmy pobierają do procesów biochemicznych K^+ z głównie z gleby. W czystych zbiornikach słodkich wód zazwyczaj zawartość K^+ nie jest wysoka (Tab. 5.4). Podobnie jest w przypadku Jezior Gardno, Warnowo, Czajcze i Turkusowe. W wodach słonych i/lub zanieczyszczonych stężenia potasu jest dużo większe. Podobnie jest w przypadku jonów Mg^{2+} (Tab. 5.5).

Tab. 5.4. Zmienność stężeń K^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego

Potas		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	Zmienność czasowa
Lp.	Stanowiska	lut.12	maj.12	lip.12	wrz.12	gru.12	mar.13	maj.13	lip.13	wrz.13	gru.13	
1	Gardno	1,3	4,0	1,0	1,2	1,3	5,3	1,3	1,1	2,8	1,3	
2	Warnowo	2,2	2,1	2,0	1,9	2,4	5,1	1,9	1,8	2,0	1,9	
3	Czajcze	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	1,9	2,0	1,7	2,0	
4	Wisetka	87,0	85,0	95,0	85,0	93,0	84,0	79,0	59,0	84,0	63,0	
5	Kwasowo	82,0	81,0	93,0	90,0	93,0	88,0	78,0	56,0	77,0	67,0	
6	Karsibór	34,6	26,0	22,6	40,2	51,8	18,6	16,8	13,8	36,4	50,8	
7	Karnocice	12,6	12,6	25,6	17,4	12,6	13,8	5,8	5,6	14,6	27,6	
8	Lubin	19,4	10,2	15,0	21,2	17,6	11,4	15,4	6,4	15,8	64,4	
9	Turkusowe	2,7	2,9	2,7	2,8	2,9	2,2	2,7	2,7	1,1	2,8	
10	Wicko Małe	157,6	19,6	18,6	24,4	22,4	14,0	11,8	9,8	22,8	32,2	

Tab. 5.5. Zmienność stężeń Mg²⁺ w wodzie ciągu okresu pomiarowego

Magnez		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	Zmienność
Lp.	Stanowiska	lut.12	maj.12	lip.12	wrz.12	gru.12	mar.13	maj.13	lip.13	wrz.13	gru.13	czasowa
1	Gardno	5,7	6,4	5,6	6,0	6,3	5,8	5,9	5,8	7,0	6,4	
2	Warnowo	5,9	6,7	6,8	7,1	6,5	5,5	5,9	6,4	6,2	6,4	
3	Czajcze	4,9	5,7	6,0	6,1	5,9	5,2	5,3	5,4	7,2	5,7	
4	Wiselka	287,0	281,0	301,0	286,0	297,0	289,0	272,0	187,0	278,0	209,0	
5	Kwasowo	263,0	263,0	319,0	308,0	307,0	284,0	265,0	193,0	267,0	233,0	
6	Karsibór	122,6	104,8	56,6	148,2	177,2	70,8	55,6	48,0	154,4	198,2	
7	Karnocice	35,6	29,2	44,4	52,8	38,4	47,8	20,0	14,6	43,2	95,0	
8	Lubin	50,4	25,4	42,4	63,6	51,4	33,0	53,4	15,4	47,0	214,4	
9	Turkusowe	7,0	7,1	6,9	6,9	7,6	5,3	6,6	6,8	6,4	7,0	
10	Wicko Małe	56,2	49,6	50,6	72,8	70,0	35,0	33,4	26,6	68,6	113,2	

Zauważalny jest w tym wypadku zbliżony przebieg zmienności w czasie względem jonów Mg²⁺ aż dla 5 stanowisk. Zawartość poszczególnych jonów w stosunku do ogólnej zawartości soli mineralnych w wodzie morskiej wynosi: chlorkowych — 55,2%, sodu — 30,4%, siarczanowych — 7,7%, magnezu — 3,7%, wapnia — 1,1%, potasu — 1%, dwuwęglanowych — 0,4% (Poleszczuk 1997; Borówka 2002). Stosunek ten sprawdza się również dla wód Morza Bałtyckiego i zbiorników okresowo podlegających miksacji z wodami morskimi. Stosunek Mg/K w wodzie morskiej wynosi 3,36. Dla stanowisk poboru próbek wody morskiej lub wód mieszanych wyniki mają zbliżoną wartość, choć wody przejściowe wykazują się większą zmiennością w ciągu roku (Tab. 5.6).

Tab. 5.6. Porównanie zawartości Mg do K (Mg/K) w próbkach wody morskiej lub wód mieszanych

Stanowisko	lut.12	maj.12	lip.12	wrz.12	gru.12	mar.13	maj.13	lip.13	wrz.13	gru.13
Wiselka	3,30	3,31	3,17	3,36	3,19	3,44	3,44	3,17	3,31	3,32
Kwasowo	3,21	3,25	3,43	3,42	3,30	3,23	3,40	3,45	3,47	3,48
Karsibór	3,54	4,03	2,50	3,69	3,42	3,81	3,31	3,48	4,24	3,90
Karnocice	2,83	2,32	1,73	3,03	3,05	3,46	3,45	2,61	2,96	3,44
Lubin	2,60	2,49	2,83	3,00	2,92	2,89	3,47	2,41	2,97	3,33
Wicko Małe	0,36	2,53	2,72	2,98	3,13	2,50	2,83	2,71	3,01	3,52

Przedstawione do tej pory sezonowe zmiany składu chemicznego geosystemów wynikają z cyklu hydrologicznego charakterystycznego dla geosystemów WPN oraz cyklu wegetacyjnego roślin, które mają określone zapotrzebowanie na makroskładniki. Konkretnie wymagania wynikają ze specyfiki gatunków poszczególnych organizmów – w tym bakterii, grzybów, roślin i zwierząt. Zostały one omówione w następnym podrozdziale.

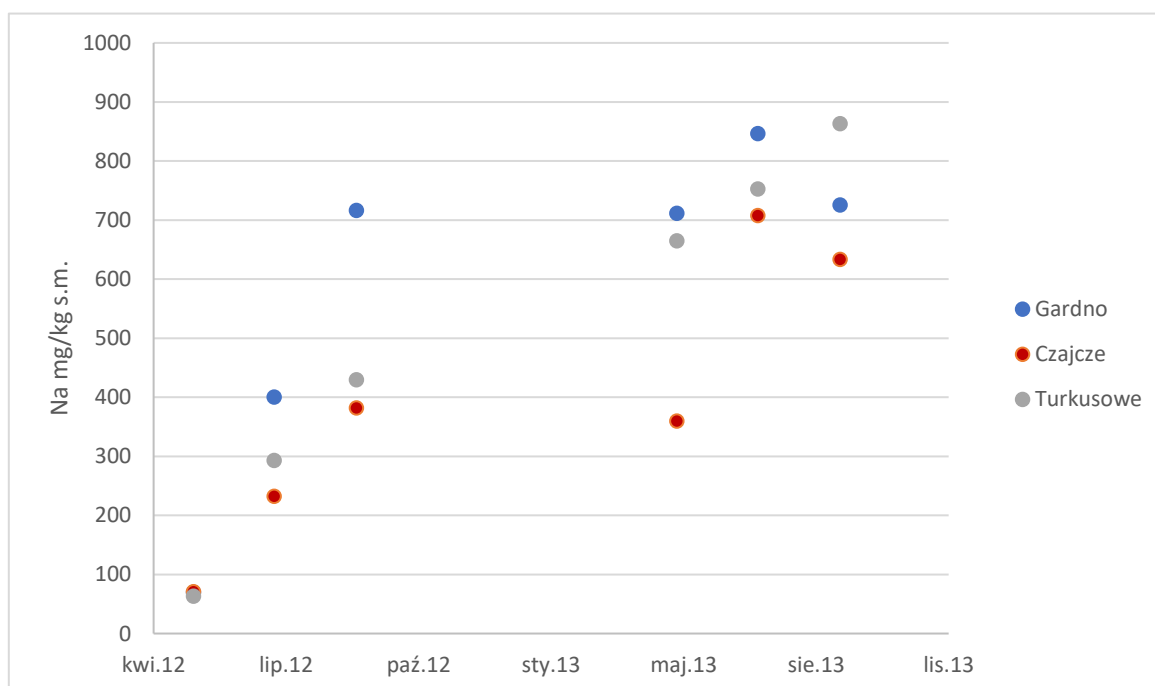
Poznanie charakterystyki chemicznej stanowisk wraz z uwzględnieniem różnic rozkładu poszczególnych pierwiastków/jonów w ciągu roku było podstawą do wyboru tych parametrów

i substancji, które dla danego geoekosystemu (podsystemu) sprawdzają się jako chemoindykatory.

Zrozumienie ogólnej charakterystyki chemicznej danego terenu umożliwiło analizę zmian wartości poszczególnych substancji w czasie. Następnie, porównując wyniki między różnymi geoekosystemami, można było zidentyfikować te najbardziej podobne do siebie. Dzięki temu łatwiej było wykryć potencjalne anomalie czy błędy pomiarowe.

5.2. Sezonowa zmienność chemiczna siedlisk buczyny pomorskiej *Galio odorati-Fagetum*

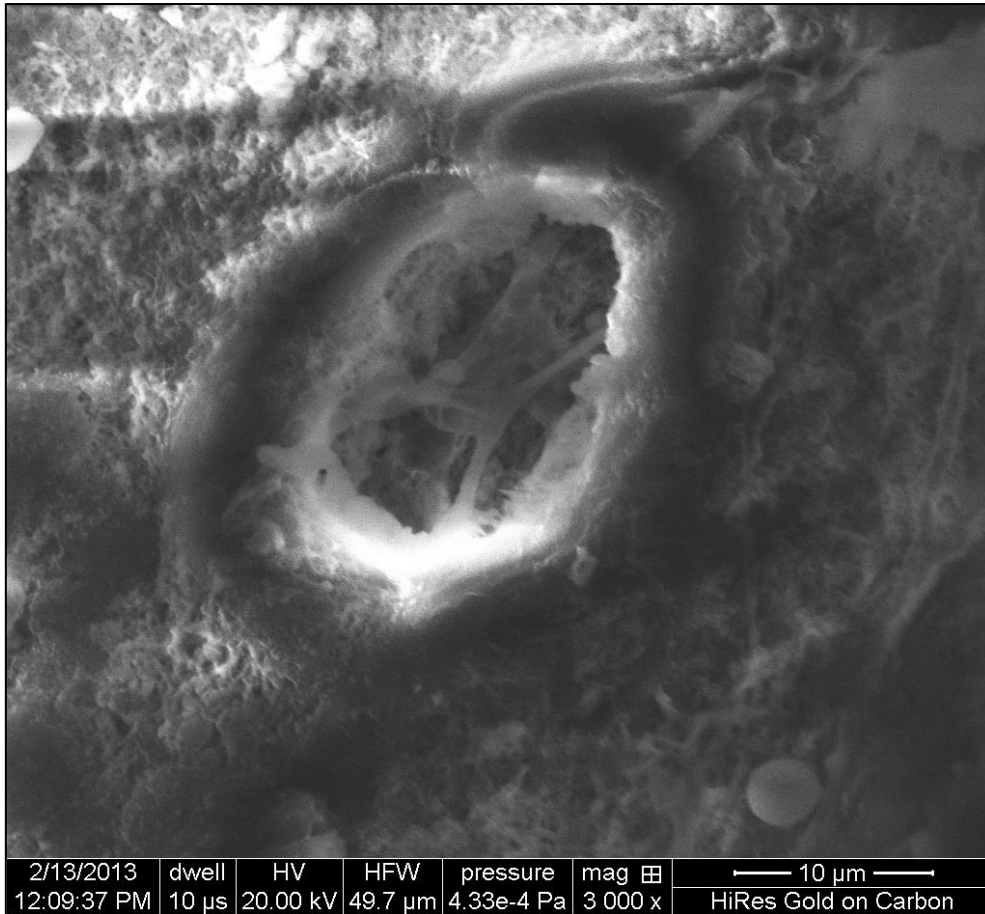
Każdy gatunek roślin czy innych organizmów wykazuje się różnym wskaźnikiem bioakumulacji danego pierwiastka. W siedlisku buczyny pomorskiej do badań laboratoryjnych pobierano liście buka *Fagus sylvatica*. Pojawy fenologiczne w każdym z 3 stanowisk następowały mniej więcej w tym samym czasie w różnych geoekosystemach. Sprawdzono jak następowała zmienność makroskładników: Na (Ryc. 5.8), K (Ryc. 5.10), Mg (Ryc. 5.11) i Ca w materiale organicznym.



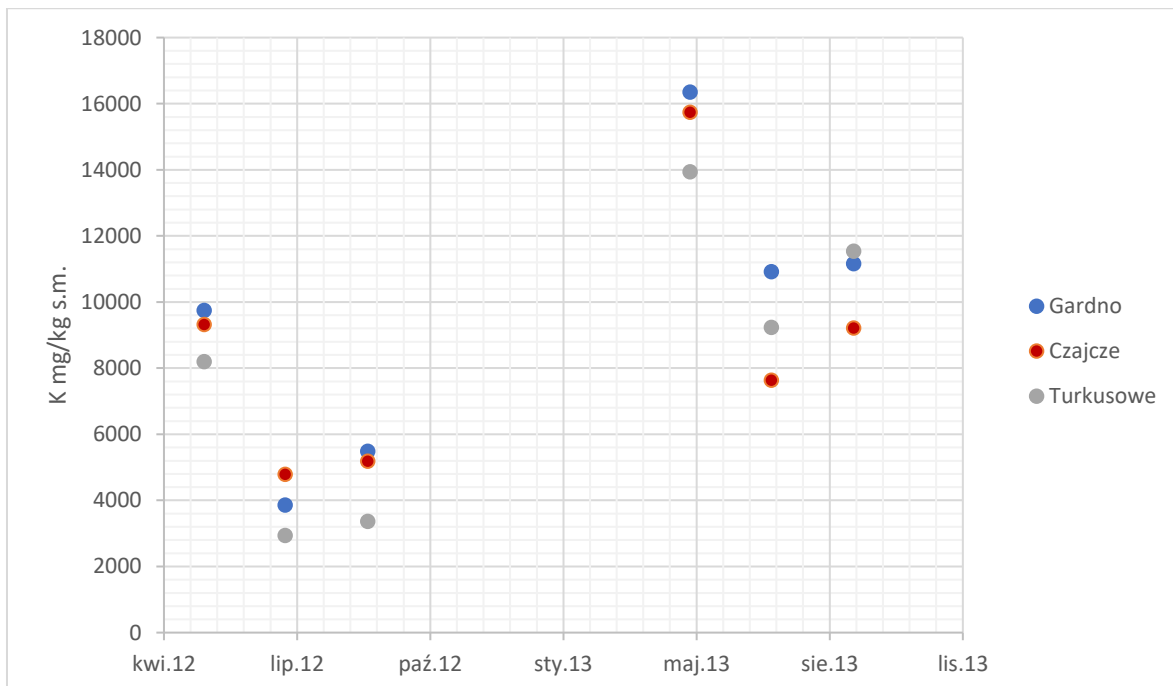
Ryc. 5.8. Zawartość Na w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)

Sód w ciągu rozwoju liścia jest kumulowany w komórkach roślinnych oraz na jej powierzchni – stanowisko nad J. Gardno pokazuje, że część sodu prawdopodobnie pochodzi z osadzania się soli z aerozoli morskich. Wykonano dodatkowe badanie, w którym zbadano przewodności elektrolityczną roztworu powstałego przez zalanie wodą destylowaną (przewodność 3,6 $\mu\text{S}/\text{m}$) liści buka z tych trzech lokalizacji – po 15 godzinach zbadano przewodność roztworu. Liście z rejonu J. Gardno wykazywały się przewodnością 66 $\mu\text{S}/\text{m}$, liście z rejonu J. Czajcze 20 $\mu\text{S}/\text{m}$, a w przypadku liści z obszaru J. Turkusowe przewodność wynosiła 22 $\mu\text{S}/\text{m}$.

Badanie z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego ujawnia, że na powierzchni roślin wystawionych na aerozole morskie mogą osadzać się kryształy chloru sodu (NaCl) - materiałem badawczym nie były wówczas liście buka, a sosny zwyczajnej. Sód wpływa korzystnie na rozwój roślin, nie jest jednak niezbędny. Jego nadmiar utrudnia wchłanianie potasu lub innych pierwiastków śladowych na podobnym stopniu utlenienia. Poniżej wykonane zdjęcie igły sosny pobranej na stanowisku w Wiśelce (Ryc. 5.9). Na powiększeniu 3000 razy można zaobserwować, że wokół aparatu szparkowego widać nalot - dzięki detektorowi EDS, który był częścią aparatury pomiarowej możliwe było zbadanie składu pierwiastkowego nalotu i drobnych kryształów. Detektor potwierdził kryształy NaCl i MgCl_2 .



Rys. 5.9. Aparat szparkowy igły sosny zwyczajnej wystawionej na działanie aerozoli, st. Wisetka – mikroskop skaningowy (fot. M. Józwiak)



Ryc. 5.10. Zawartość K w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)

Potas pełni kluczową rolę jako aktywator enzymów i regulator uwodnienia komórkowego, występując w soku komórkowym wyłącznie w postaci jonowej. Jego oddziaływanie z enzymami jest w większości przypadków specyficzne, co sprawia, że inne pierwiastki alkaliczne nie mogą go zastąpić. Niewystarczająca ilość potasu prowadzi do zwiększenia lepkości cytoplazmy, co z kolei hamuje wzrost komórkowy i wpływa na rozwój całej rośliny (Kączkowski 1985). Harmonijne nawożenie azotem i potasem zwiększa efektywność obu tych składników (Williams, Miller 2001). Potas odgrywa kluczową rolę w transporcie azotanów w ksylemie, co ma istotne znaczenie dla metabolizmu azotowego rośliny.

Inne kationy, szczególnie przy ich wysokim stężeniu, mogą wpływać na zdolność roślin do pobierania potasu. Mechanizmy tego oddziaływania są często złożone i nie do końca zrozumiałe. Wśród kationów, które mogą wpływać na ograniczenie pobierania potasu, najczęściej wymienia się Ca^{2+} , Mg^{2+} i Na^{+} (Lis, Pasieczna 2001; Migaszewski, Gałuszka 2007). Istnieje ryzyko, że nadmierna obecność jednego kationu może hamować interakcję innego kationu z nośnikiem, co skutkuje zmniejszeniem jego pobierania. Współzawodnictwo między kationami a potasem pojawia się głównie w sytuacji niskiego stężenia potasu. Jeśli jednak poziom potasu jest odpowiedni, wpływ wapnia na pobieranie potasu jest minimalny. Zatem zarówno zbyt niskie, jak i zbyt wysokie stężenie jonów wapnia niekorzystnie wpływa na zdolność rośliny do pobierania potasu (Kopcewicz, Lewak 2015).

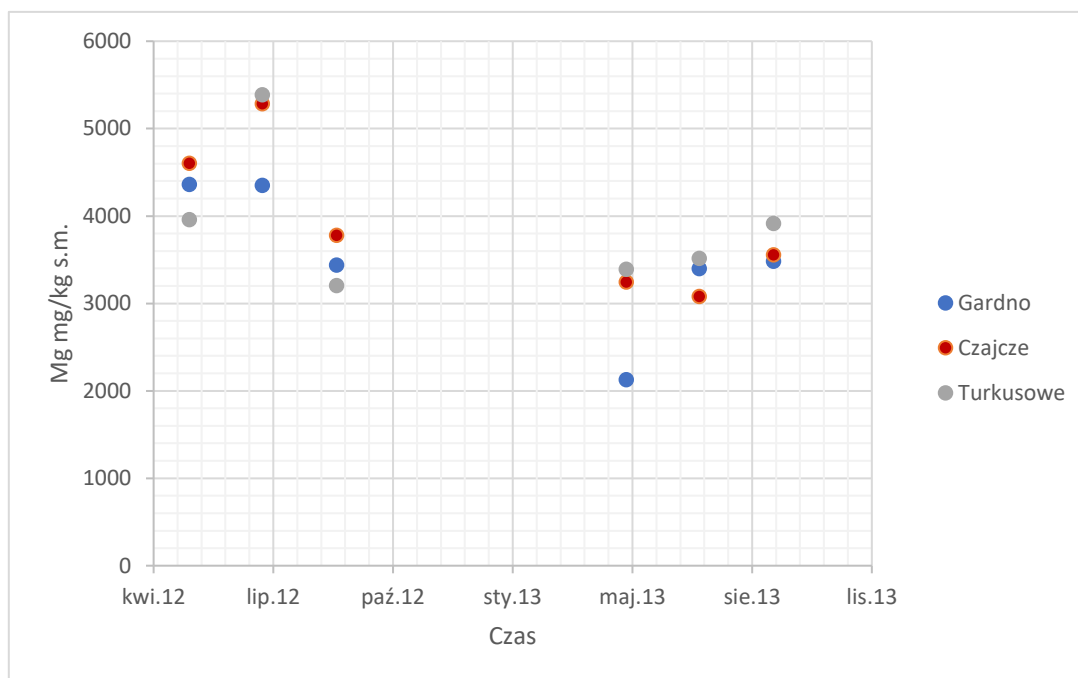
W czasie badań wykonano pomiary zawartości Ca w biomacie roślinnej, oznaczenia próbek wiosennych wykazały zawartości poniżej granicy oznaczalności (Tab. 5.7).

Tab. 5.7. Zawartość Ca w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023) – opracowanie własne

Wapń	mg/kg s.m.	mg/kg s.m.	mg/kg s.m.	mg/kg s.m.	mg/kg s.m.	mg/kg s.m.
Stanowisko	maj.12	lip.12	wrz.12	maj.13	lip.13	wrz.13
Gardno	<1000	1 458	2 020	<1000	10241	4183
Czajcze	<1000	2 614	2 527	<1000	9938	7798
Turkusowe	<1000	2 162	2 406	<1000	7012	19525

Optymalny stosunek jonów Ca do K jest kluczowy dla prawidłowego pobierania tych składników oraz wzrostu roślin. Oddziaływanie z jonami magnezu jest analogiczne: przy niskich stężeniach potasu obserwuje się wzmożone pobieranie magnezu. Niemniej jednak, gdy stężenie potasu rośnie, pobieranie magnezu jedynie nieznacznie się zmniejsza. Wśród anionów, na pobieranie potasu pozytywnie wpływają jony NO_3^- oraz jony Cl^- . Wyższe stężenia

Cl⁻ nad Jeziorem Gardno prawdopodobnie również są przyczyną zwiększonej zawartości potasu w biomacie roślinnej.



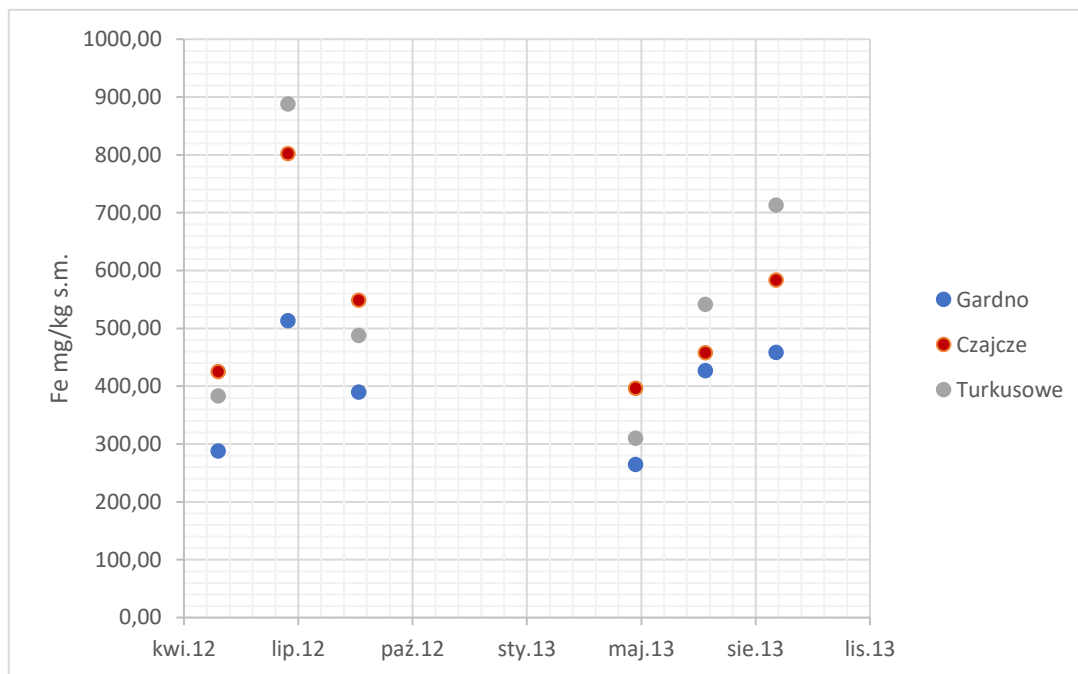
Ryc. 5.11. Zawartość Mg w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)

Mg kooperuje z K w różnych procesach enzymatycznych w komórkach. Przy wyższych stężeniach potasu zauważalny był spadek zawartości Mg – na wiosnę jego stężenie jest najniższe, potasu najwyższe. Jednocześnie Mg ma inne ważne funkcje, w tym jest centralnym atomem w cząsteczce chlorofilu, pigmentu odpowiedzialnego za fotosyntezę. Jony Mg²⁺ wpływają na otwieranie i zamykanie kanałów jonowych w błonach komórkowych, co jest kluczowe dla procesów takich jak sygnalizacja komórkowa czy regulacja turgoru (ciśnienia wywieranego przez zawartość komórki na błonę komórkową).

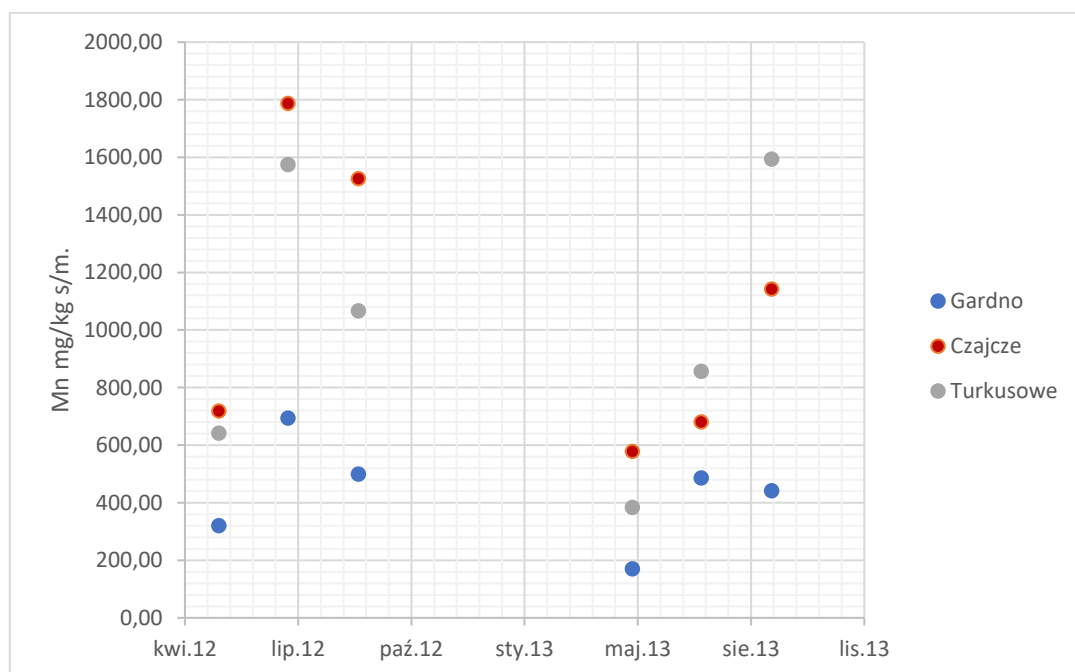
Na żadnym stanowisku buczyny pomorskiej nie stwierdzono niedoborów K, Na, Mg czy Ca. Liście buka były mięsiste, dobrze odżywione, choć widoczne były zmiany chlorotyczne (omówione w dalszej części niniejszej pracy). Najbardziej rozwinięty podszyt, składający się także z młodych osobników buka zaobserwowano nad J. Gardno, tam również gleba zawierała więcej makroskładników (przede wszystkim związków azotu).

Te 3 stanowiska porównano pod względem zawartości pozostałych kilku metali. W czasie pomiarów zaobserwowano, że maksymalne i minimalne wartości Fe, Mn, Zn, występują

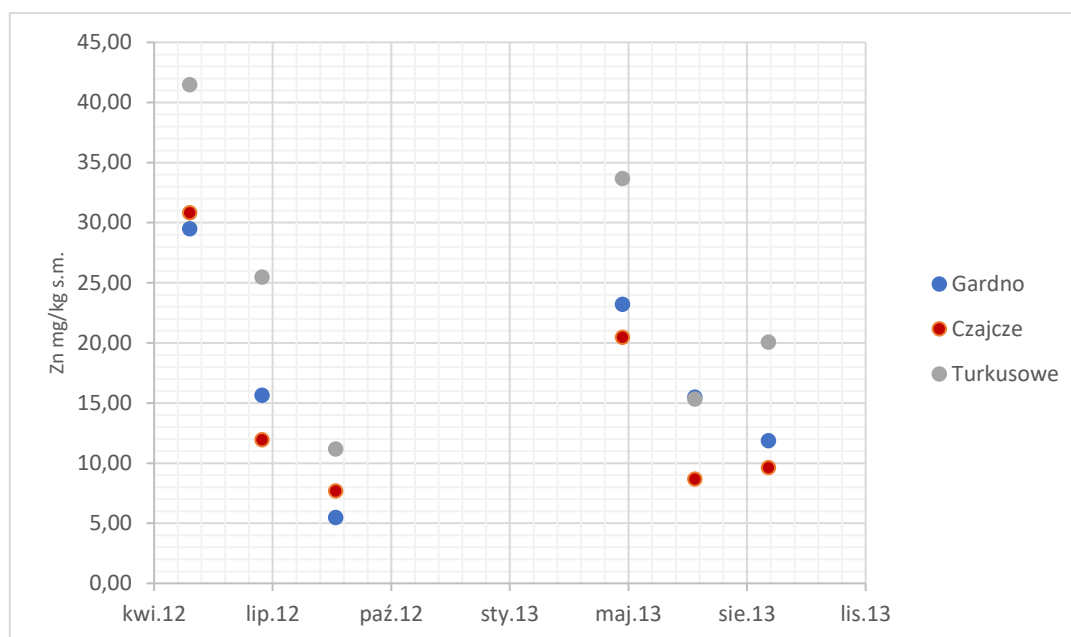
zazwyczaj w tym samym okresie rozwojowym liści – zestawienie wyników dla *Fagus sylvatica* przedstawiają Ryc. 5.12 – 5.14.



Ryc. 5.12. Zawartość Fe w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)



Ryc. 5.13. Zawartość Mn w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)



Ryc. 5.14. Zawartość Zn w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)

Fe, Mn i Zn to mikroelementy, które są niezbędne do prawidłowego rozwoju roślin. Żelazo pełni kluczową rolę w procesie fotosyntezy, będąc składnikiem wielu enzymów uczestniczących w tej reakcji, takich jak ferredoksyna i katalaza. Jest także składnikiem wielu białek i enzymów odpowiedzialnych za redukcję azotanów i azotynów (Wyka 2016). Mangan natomiast jest mikroelementem, który również uczestniczy w procesie fotosyntezy, gdzie pełni funkcję w kompleksie rozdzielającym wodę w reakcji fotooddzielania. Ponadto, Mn jest niezbędny do syntezy fitohormonów oraz w procesach powstawania i regeneracji glutationu, ważnego przeciwutleniacza w komórkach roślin. Forma Mn^{2+} jest preferowana w komórkach rośliny, gdyż jest łatwo transportowana (Szweykowska 2006). Ta postać jonowa działa antagonistycznie na pobieranie jonów żelaza, niejednokrotnie zastępując je w niektórych reakcjach, m.in. redukcji związków azotu. Liście ze wszystkich omawianych stanowisk wykazywały się zwiększoną zawartością manganu. Wysoka zawartość Mn w roślinach na terenie Wolińskiego Parku Narodowego wynika z gleb bogatych w ten metal. W okresie wegetacyjnym, gdy temperatura gruntu przekracza $15^{\circ}C$ Mn zakumulowany w korzeniach staje się bardziej mobilny dzięki wzrostowi parcia korzeniowego (Kabata-Pendias i in. 1993). Właściwa proporcja między Fe/Mn powinna wynosić 1,5 do 2,5, na analizowanych stanowiskach stosunek ten był w większości poniżej 1,0 (Tab. 5.8). Przyczyną jest prawdopodobnie niski odczyn gleby (dla tych stanowisk pH wynosiło w ciągu roku od 4,0 do 4,5), który zwiększa mobilność manganu, co skutkuje jego wyższym stężeniem w liściach roślin.

Tab. 5.8. Porównanie zawartość Fe do Mn w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)

stosunek Fe/Mn						
stanowiska	maj.12	lip.12	wrz.12	maj.13	lip.13	wrz.13
Gardno	0,90	0,74	0,78	1,56	0,88	1,04
Czajcze	0,59	0,45	0,36	0,69	0,67	0,51
Turkusowe	0,60	0,56	0,46	0,81	0,63	0,45

Nadmiar manganu w roślinach powoduje pojawienie się na starszych liściach czarno-brązowych plam otoczonych chlorotyczną obwódką, które wynikają z osadzania się tego pierwiastka jako tlenku manganu (MnO_2). Liście pobierane we wrześniu już posiadały znamiona toksycznego działania manganu, w okresie jesieni, zwłaszcza nad J. Czajcze większa część liści na wysokości 1,5-2,5 m posiadała charakterystyczne plamy (Ryc. 5.15 - 5.16).



Ryc. 5.15 Plamy na liściach buka st. Gardno



Ryc. 5.16. Plamy na liściach buka st. Turkusowe

Cynk natomiast jest niezbędnym mikroelementem dla wielu funkcji metabolicznych roślin. Jest aktywatorem wielu enzymów, takich jak karboksypeptydaza i alkohol dehydrogenaza. Zn jest konieczny do syntezy tryptofanu, prekursora auksyn. Niedobór cynku może prowadzić do zahamowania wzrostu i zdeformowania liści. Jego ilość w biomacie buka w WPN wydaje się

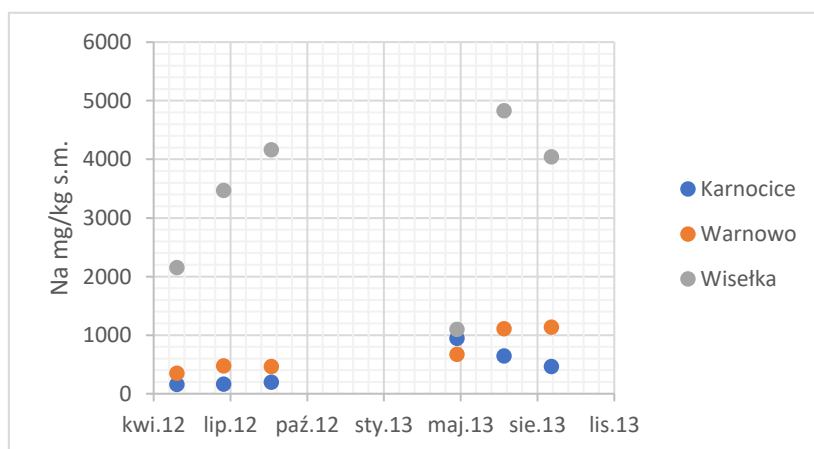
być w optymalnym zakresie. Niemniej jego działanie może być zakłócone przez niewłaściwy stosunek Fe/Zn – w tym wypadku to Fe może powodować zakłócenia działania niektórych enzymów, uczestnicząc zamiast Zn w reakcjach.

5.3. Sezonowa zmienność chemiczna roślin trawiastych w geoekosystemach WPN

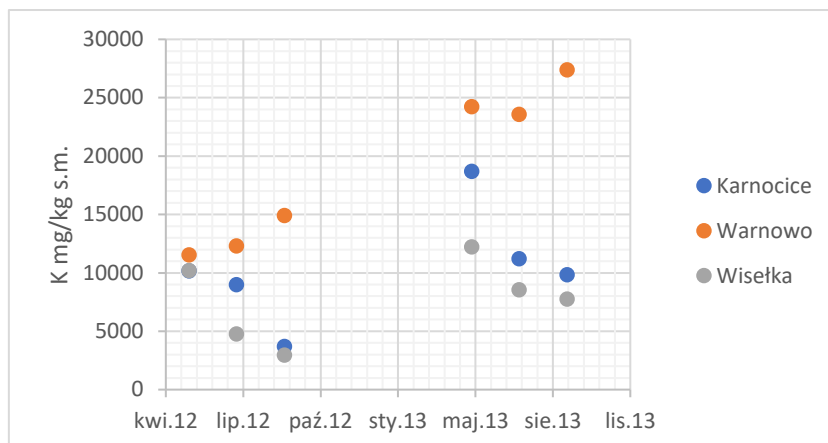
Spośród 10 badanych stanowisk 3 z nich stanowiły siedliska, gdzie do badań laboratoryjnych pobierane były trawy i turzycy:

- siedlisko olszy czarnej (*Alnus glutinosa*), pobierana roślina z piętra podszytu, turzycy błotna (*Carex acutiformis*) – krajobraz pojezierny moreny dennej przy Jez. Warnowo;
- siedlisko sosny nadmorskiej (*Helichryso-Jasionetum litoralis*), pobierana roślina z piętra podszytu na wydmie szarej, turzycy piaskowa (*Carex arenaria*) – krajobraz wydmy przedniej na wybrzeżu wydmowym Morza Bałtyckiego, okolice m. Wisetka;
- siedlisko sosny zwyczajnej i trzcinnika piaskowego (*Pinus Calamagrostis*) – krajobraz nadbrzeżny akumulacyjny poddany presji człowieka przy Zalewie Szczecińskim, okolice m. Karnocice.

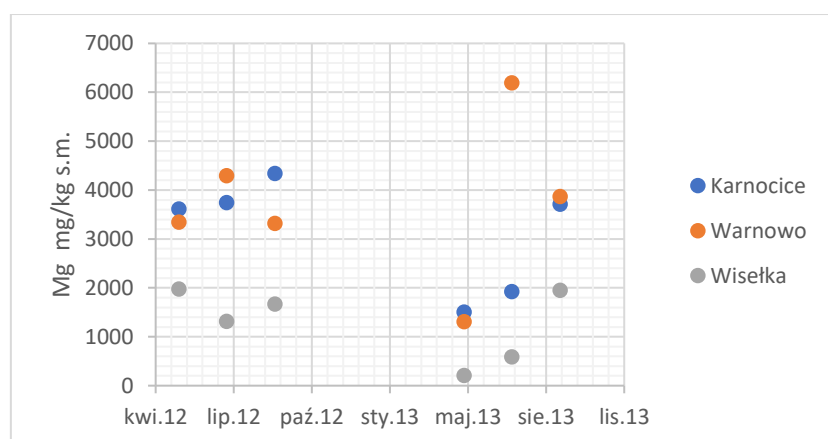
Wysokość tych roślin, powierzchnia ich liści i wielkość korzeni są porównywalne dla tych gatunków. Zmienność chemiczna w tych roślinach pozwala na ustalenie charakterystyki różnych geoekosystemów. Ponieważ funkcje poszczególnych pierwiastków w procesach biochemii roślin zostały omówione w powyższym rozdziale, w dalszej części pracy zostały przedstawione wyniki pomiarów biomasy dla przedmiotowych stanowisk w podziale na makroelementy (Ryc. 5.17 - 5.19) i mikroelementy (Ryc. 5.20 - 5.22).



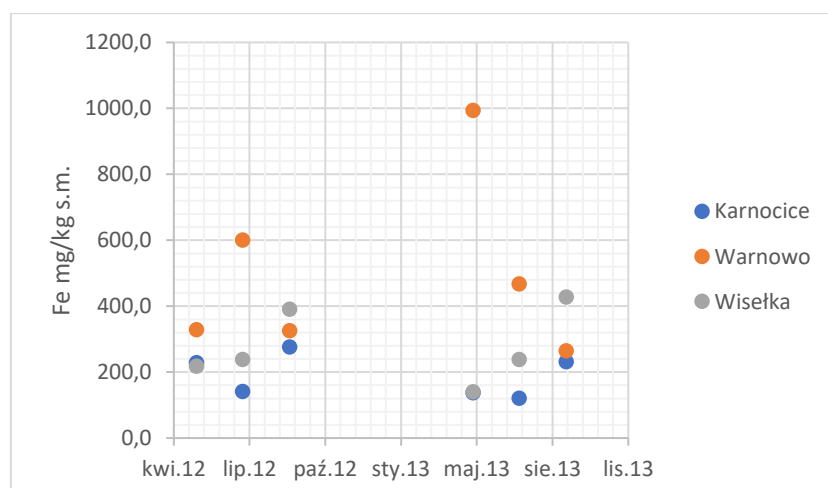
Ryc. 5.17. Zawartość Na w biomacie pobieranych traw



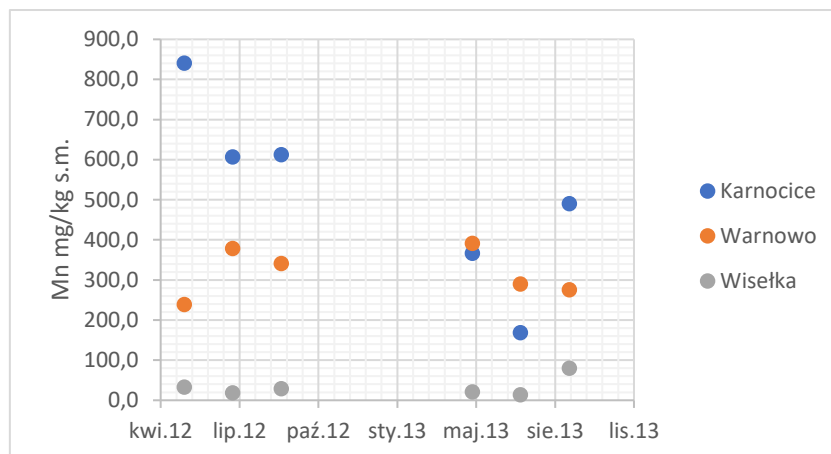
Ryc. 5.18. Zawartość K w biomacie pobieranych traw



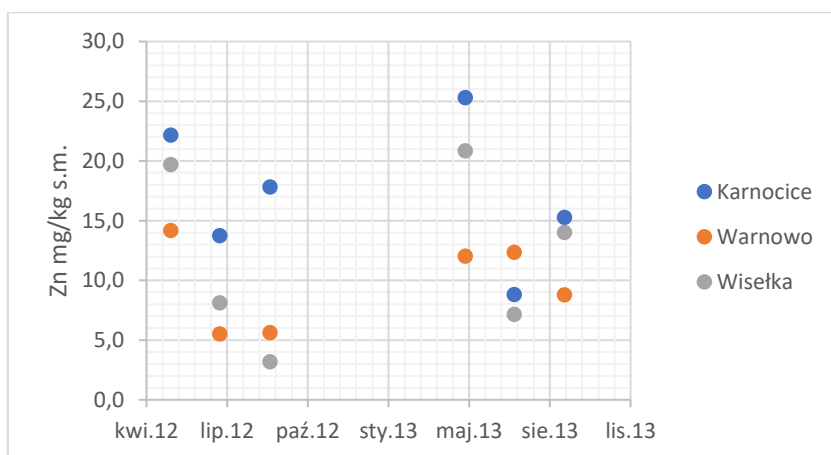
Ryc. 5.19. Zawartość Mg w biomacie pobieranych traw



Ryc. 5.20. Zawartość Fe w biomacie pobieranych traw



Ryc. 5.21. Zawartość Mn w biomacie pobieranych traw



Ryc. 5.22. Zawartość Zn w biomacie pobieranych traw

Zawartość poszczególnych pierwiastków w tych trzech geosystemach bardzo się różni zarówno pod względem ilościowym jak i stężeniami poszczególnych kationów w ciągu roku. Turzyce piaskowe (*Carex arenaria*) rosnące na wydmie szarej, ubogiej w składniki mineralne zawierają dużo mniej K niż biomasa na pozostałych stanowiskach. Jednocześnie obserwujemy bardzo dużą zawartość Na, który pochodzi z osadów soli morskiej na powierzchni liści. Dla odmiany turzyca błotna (*Carex acutiformis*) nad J. Warnowo zawiera niewiele Na, a jest zasobna w metale K oraz Mg. Sezonowa zmienność tych jonów jest zbliżona do tej występującej w siedliskach buczyny pomorskiej. Analiza biomasy trzcinnika piaskowego (*Calamagrostis epigejos*), jaki porasta brzeg Zalewu Szczecińskiego (Karnocice) wykazała, że zawartość Na w liściach jest znikoma – roślina jest wystawiona na działanie wiatrów jedynie od strony południa, nie obserwuje się tu już wpływu działania aerozoli morskich. Pobrany materiał zawierał odpowiednią ilość K i Mg dla rozwoju rośliny.

Duże różnice między siedliskami występują przy zawartości mikroelementów. Stosunek Fe/Mn jest właściwy w przypadku siedliska przy J. Warnowo – teren ten jest bogaty w związki mineralne, co objawia się szybkim przyrostem roślinności podszytu (Tab. 5.9).

Tab. 5.9. Porównanie zawartość Fe do Mn w biomacie pobieranych traw w ciągu roku (lata 2012-2023)

stosunek Fe/Mn						
stanowiska	maj.12	lip.12	wrz.12	maj.13	lip.13	wrz.13
Karnocice	0,27	0,23	0,45	0,37	0,72	0,47
Warnowo	1,37	1,58	0,95	2,54	1,61	0,96
Wiselka	6,52	12,50	13,47	6,54	16,74	5,32

Analiza biomasy z Karnocic wykazała znaczny nadmiar Mn, a w Wiselce jego duży niedobór. Nie zaobserwowano jednak wyraźnych zmian fenologicznych lub chorobowych u pobieranych gatunków.

6. Modele przemian chemicznych na terenie Wolińskiego Parku Narodowego

6.1. Geosystemy sukcesji pierwotnej i wtórnej

Geosystemy są dynamicznymi układami, które podlegają ciągłym zmianom na skutek różnych czynników wewnętrznych i zewnętrznych. Zrozumienie naturalnych przemian ekosystemu jest kluczem do zachowania bioróżnorodności i równowagi ekologicznej. Główne zakłócenia naturalnych procesów wynikają z działalności człowieka. Tym bardziej wydaje się ważne ustalenie co prowadzi do stabilności środowiska, a w ujęciu molekularnym określenie kiedy i jak układ osiągnie równowagę chemiczną.

Pomimo ochrony obszarowej WPN, wiele geosystemów na tej części wyspy Wolin jest mocno zmienionych przez człowieka. Poszczególne ich fragmenty wykazują 2 typy sukcesji: pierwotnej i wtórnej.

Sukcesja pierwotna opisuje zjawisko kolonizacji terenów, które dotąd nie były zamieszkane przez organizmy. Początkowo, te surowe obszary zasiedlają organizmy pionierskie, takie jak porosty czy mchy, adaptujące się do skrajnych warunków i wykorzystujące ubogie zasoby. W miarę upływu czasu, do tych obszarów napływają kolejne gatunki, prowadząc do zagęszczenia ekosystemu i rywalizacji o dostępne zasoby. Ostateczny etap sukcesji to osiągnięcie przez ekosystem stabilności i równowagi, nazywane stadium klimaksu. Sukcesja pierwotna jest długotrwała i prowadzi do powstania złożonych, ale stabilnych relacji międzygatunkowych. Część wybranych do badań stanowisk stanowią przykłady ekosystemów, które charakteryzują się tym typem sukcesji. Są to:

- stanowisko na morenie czołowej, w zlewni J. Gardno,
- stanowisko na wydmie przedniej/szarej w m. Wisetka,
- stanowisko moreny czołowej w zlewni J. Czajcze,
- stanowisko morenie czołowej nad Zalewem Szczecińskim (Lubin)
- stanowisko delty wstecznej Świny (Karsibór)

Sukcesja wtórna odnosi się do procesu odbudowywania ekosystemu, który wcześniej uległ zniszczeniu. Przyczyny zniszczenia mogą być różnorodne, zarówno spowodowane działalnością człowieka (antropogeniczne), jak i wynikające z naturalnych katastrof abiotycznych, takich jak pożary, powodzie czy huragany. W procesie sukcesji wtórnej gatunki pionierskie szybko kolonizują obszar, który został pozbawiony swojego pierwotnego

ekosystemu. Jednakże, w odróżnieniu od sukcesji pierwotnej, te wczesne gatunki są w krótkim czasie zastępowane przez bardziej dominujące organizmy, które składają się na kolejne stadia sukcesji. Ważnym aspektem sukcesji wtórnej jest jej tempo – przebiega ona znacznie szybciej niż sukcesja pierwotna. Ostatecznym celem sukcesji wtórnej jest odbudowa stabilnego ekosystemu, dostosowanego do panujących warunków klimatycznych. 5 pozostałych stanowisk to przykłady ekosystemów wykazujących cechy sukcesji wtórnej:

- stanowisko pojezierne moreny dennej w zlewni J. Warnowo to teren przekształcony i stale przekształcany przez człowieka,
- stanowisko moreny czołowej na klifie w okolicach Kwasowa to obszar, na który introdukowano dagleźnię zieloną (*Pseudotsuga menziesii*),
- stanowisko nadbrzeżne akumulacyjne nad Zalewem Szczecińskim (Karnocice) to obszar spinetyzowany sosną zwyczajną,
- stanowisko moreny czołowej w zlewni Jez. Wicko Małe, teren spinetyzowany sosną zwyczajną
- stanowisko moreny czołowej z porwakiem kredowym w zlewni J. Turkusowego, zbiornika powstałego na skutek działalności człowieka, wokół jeziora liczne nasadzenia obcych gatunków drzew i krzewów.

6.2. Modele przemian chemicznych stanowisk krajobrazu moreny czołowej

Krajobraz moreny czołowej na Wyspie Wolin jest ustabilizowany. Jednak liczne zaburzenia spowodowane przez procesy naturalne jak i działalność człowieka sprawiają, że geoeosystem ten wciąż dąży do równowagi biogeochemicznej, a to wymusza określone zmiany w krajobrazie. Szczególne znaczenia na funkcjonowanie struktur krajobrazowych ma obieg ciepła i obieg wody. Na obieg ciepła wpływ ma przede wszystkim klimat, który jest przedmiotem wielu badań. Znacznie mniej uwagi poświęca się obiegowi wody. Ma on zasadnicze znaczenie w różnicowaniu czasowym i przestrzennym środowiska. Dlatego ustandaryzowany monitoring obiegu wody niewielkich obszarów zlewni umożliwi poznanie zależności jakie wynikają z przebiegających procesów w geoeosystemach (Kostrzewski 2003). Niniejsze studium polegało na zebraniu danych z 5 stanowisk, które usytuowane były w różnych zlewniach zbiorników powierzchniowych na obszarze moreny czołowej.

Rzeźba tego terenu jest silnie pofałdowana z pagórkami i garbami oraz obniżeniami terenu o charakterze bezodpływowym. W lokalnych zagłębieniach wytworzyły się misy jeziorne, w których obecnie znajdują się jeziora lub tereny podmokłe. Warunki hydrogeologiczne badanego obszaru należą do złożonych, tym bardziej wymagają one monitorowania. Z racji na sposób powstania moreny czołowej, budujące ją osady (gliny, piaski, żwiry) nie są jednolite,

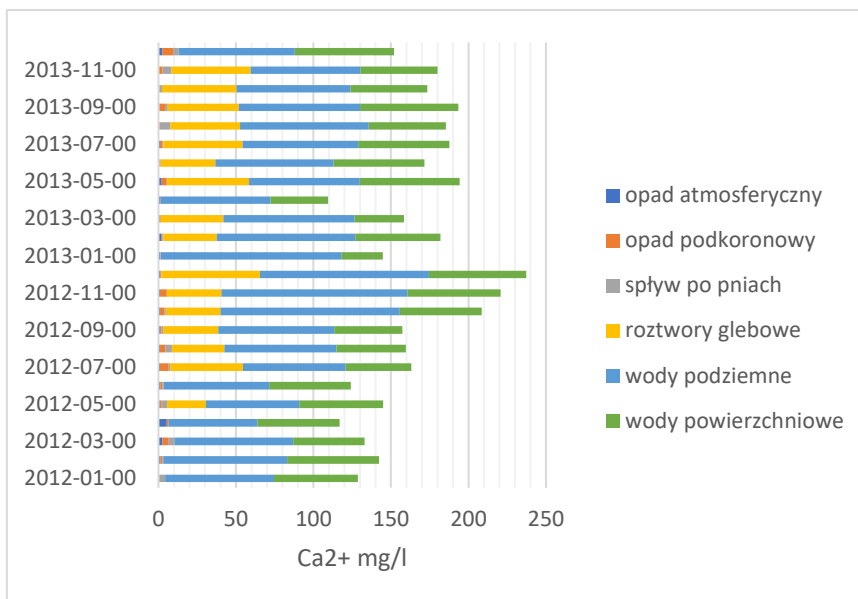
a pierwotne gleby słabo wykształcone ulegają zmianom pod wpływem napływu substancji biogennych oraz działalności mikroorganizmów i roślinności. Siedliskiem właściwym w obecnym stadium rozwojowym moreny czołowej na Wyspie Wolin jest przede wszystkim buczyna pomorska (*Galio odorati-Fagetum*), z dominacją w drzewostanie buka zwyczajnego (*Fagus sylvatica*) oraz ze znacznym udziałem dęba bezszypułkowego (*Quercus petraea*). Czym bardziej kierujemy się na południowy wschód, gdzie formacje lodowcowe są starsze, krajobraz tej strefy staje się bardziej łagodny i niski. Jeziora maleją, stają się płytsze, przekształcając się w torfowiska, aż w końcu znikają. Czeka to również badane jeziora, Warnowo, Czajcze, jak i pozostałe jeziora Pojezierza Wolińskiego oraz J. Gardno. Wschodnie tereny WPN, gdzie występuje rolnicze użytkowanie terenu mogą przekształcać się szybciej w przypadku niewłaściwej działalności rolnej – kluczową rolę będzie odgrywał spływ powierzchniowy, niosący osady i substancje biogenne, które wzmagają sukcesję ekosystemów. Obecnie nie zaobserwowano wzrostu substancji biogennych w badanych jeziorach, które stanowiłoby zagrożenie dla szybszego przeobrażenia mis jeziornych w torfowiska. Jezioro Czajcze i Gardno to przykład jezior oligotroficznycych z niską zawartością substancji odżywczych rozpuszczonych w wodzie i dobrym natlenieniem. Wyprodukowana materia organiczna podlega procesowi mineralizacji i powraca do obiegu.

Przyspieszenie wypływania mis jeziornych może być spowodowane spływem i zmywem powierzchniowym z obszarów leśnych. Jezioro Gardno, ze względu na swoje położenie w terenie silnie pagórkowatym, jest szczególnie narażone na dostarczanie znacznych ilości materiału wskutek tych zjawisk. Chociaż słabo rozwinięte runo leśne i gęsta warstwa opadłych liści chronią glebę przed erozją, to wycinka drzew odsłania glebę. To z kolei sprzyja ablacji opadowej i przenoszeniu warstwy gleby do niższych miejsc w krajobrazie.

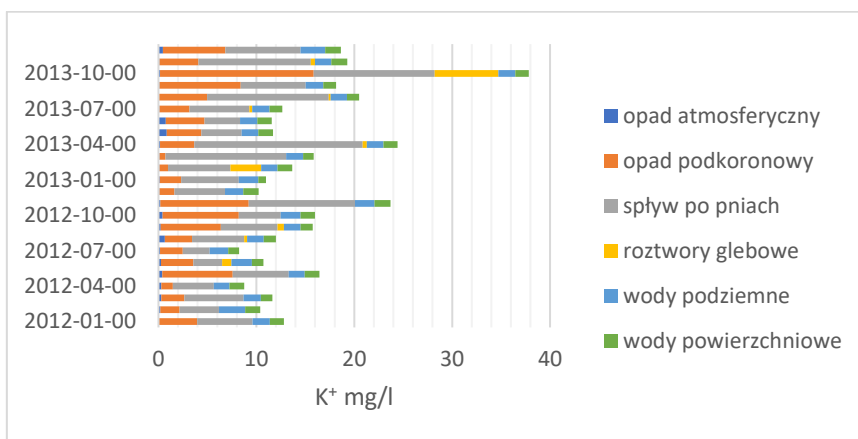
Także działalność wiatru przyczynia się do przemieszczania materii na powierzchnię J. Gardno. Zauważalny jest wzrost ilości Cl^- i Na^+ w pomiarach wody tego zbiornika z wodami pozostałych jezior (dwukrotnie większe zawartości tych jonów niż w przypadku J. Czajcze i J. Turkusowe).

Przeprowadzone pomiary terenowe i laboratoryjne pozwoliły jedynie na niepełne poznanie charakterystyki chemicznej stanowisk badawczych. Brak rozkładu pionowego substancji chemicznych dla stanowiska na J. Gardno dostarczyły dane Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego.

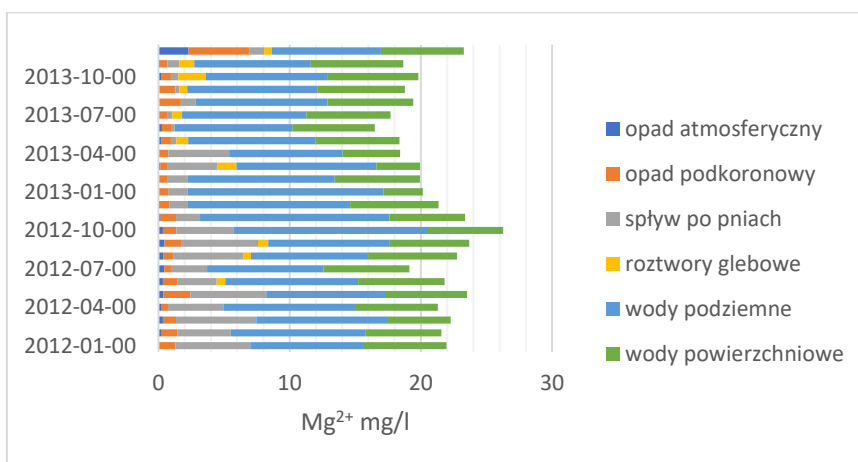
Poniżej wykresy (Ryc. 6.1-6.6) prezentujące koncentrację kilku kationów: Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} oraz NH_4^+ , a także anionu NO_3^- (jonów badanych na stanowiskach wybranych do studium). Wyniki dotyczą koncentracji jonów w opadach atmosferycznych, w opadzie podkoronowym, wodach spływających po pniach drzew, wodach j. Gardno, wodach podziemnych pobranych z piezometru oraz w roztworach glebowych (jeśli warunki pogodowe pozwalały na pobór próby).



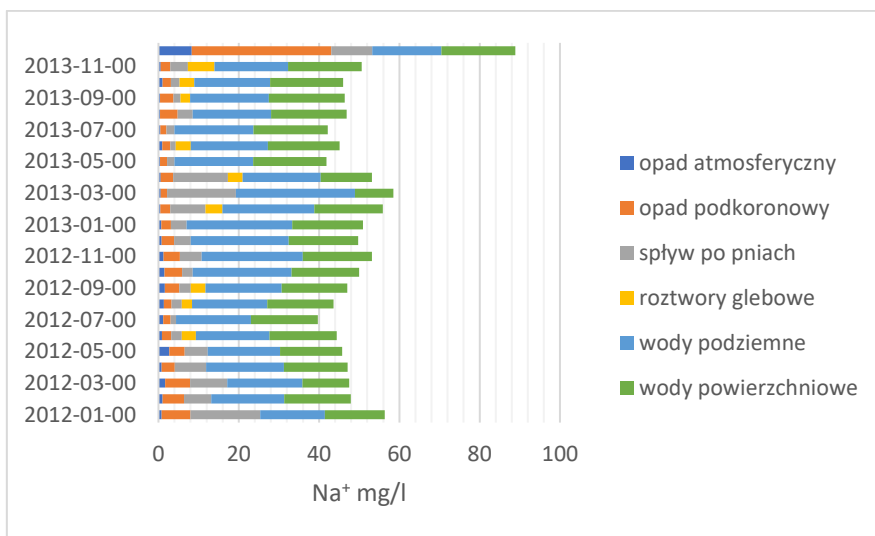
Ryc. 6.1. Stężenie jonów Ca²⁺ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP



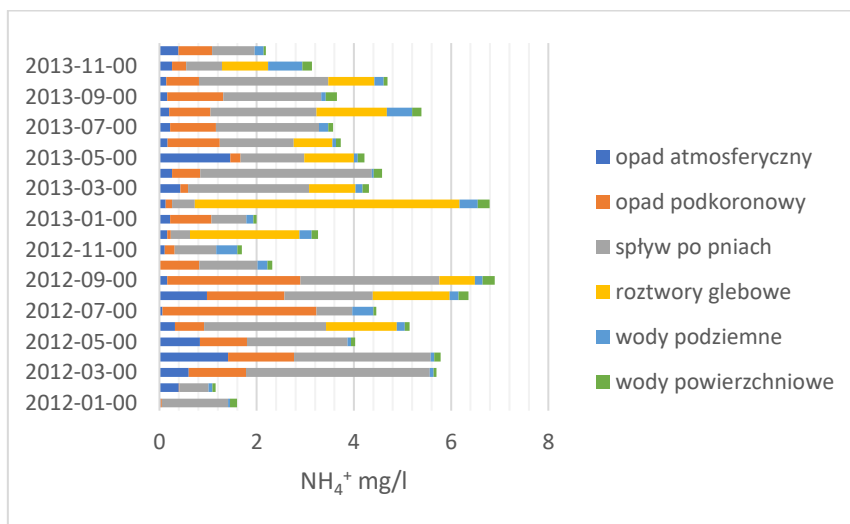
Ryc. 6.2. Stężenie jonów K⁺ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP



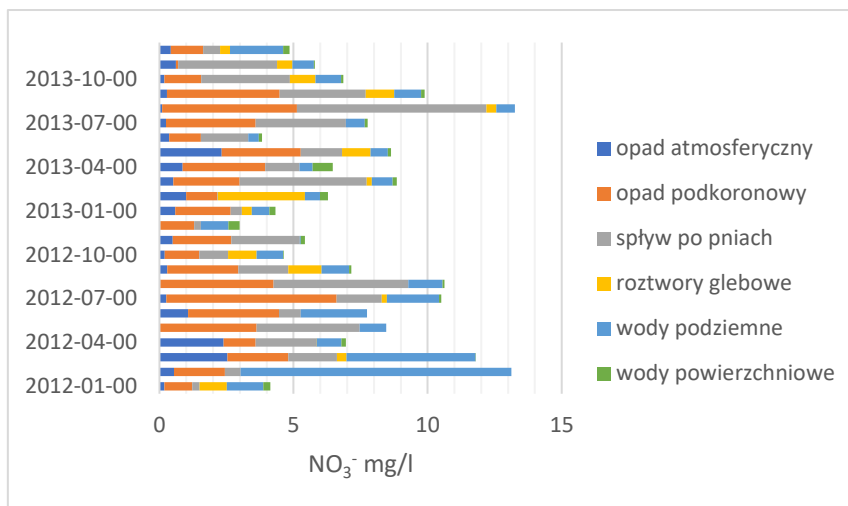
Ryc. 6.3. Stężenie jonów Mg²⁺ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP



Ryc. 6.4. Stężenie jonów Na⁺ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP

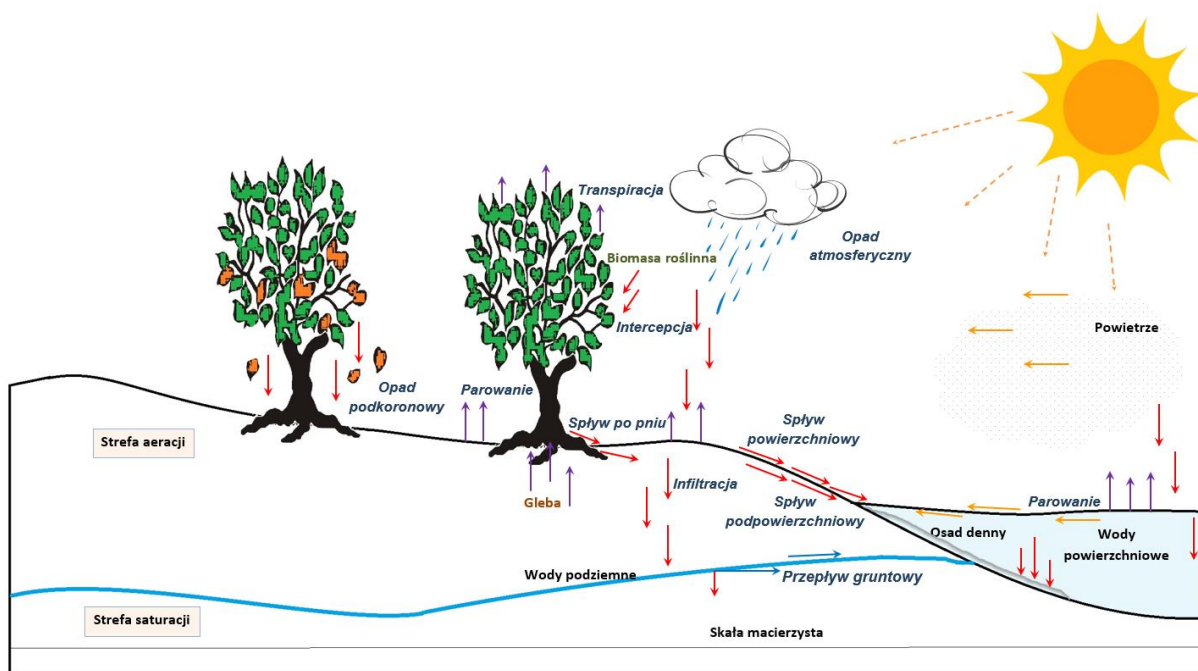


Ryc. 6.5. Stężenie jonów NH₄⁺ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP



Ryc. 6.6. Stężenie jonów NO₃⁻ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP

Analiza danych ze stacji bazowej ZMŚP pozwala zauważyć jak na kolejnych etapach przedostający się opad atmosferyczny zostaje wzbogacony o jony wymyte z elementów przyrody ożywionej już nie ożywionej (Ryc. 6.7).



Ryc. 6.7. Procesy kształtujące geoeosystem – obieg materii i energii w środowisku

Ważną drogę dopływu substancji do dna lasu stanowi opad podkoronowy (Kruszyk 2003). W procesie tym woda deszczowa wzbogaca się w substancje chemiczne pochodzące z powierzchni roślin, w tym zarówno składniki biogenne, jak i zanieczyszczenia atmosferyczne. Szczególnie istotny jest w lesie liściastym, gdzie drzewa intensywnie przekształcają skład chemiczny wód opadowych (Kozłowski 2006). Dostarcza on zarówno związków biogennych

jak i jonów wpływających na obniżenie pH obszaru – gleby i roztworów glebowych. To powoduje szybsze wymywanie substancji zasadowych z gleby. Można zauważyć tendencje, które były opisane we wcześniejszym rozdziale, w okresie wiosennych, gdy temperatura powietrza przekracza 5°C, a w ciągu dnia jest większa dostawa światła słonecznego i ekosystem wykazuje silne zapotrzebowanie na związki N i K. W okresie jesiennym natomiast, gdy opadają liście drzew zwiększa się podaż tych pierwiastków, trafiają one wówczas do wód powierzchniowych lub niewykorzystane przez rośliny infiltrują w głębsze warstwy gleby do wód podziemnych (Eijsackers i in.1997).

Na obszarach moreny czołowej, na której porastają buki i dęby zachodzi proces brunatnienia. Polega on na intensywnym wietrzeniu chemicznym krzemianów i glinokrzemianów z wydzieleniem zawartego w nich żelaza. Tlenki żelaza, głównie w postaci Fe^{3+} , nadają glebie czerwono-brunatną barwę (Dzudzik i in. 2010). Dostępność Fe^{3+} na badanym obszarze jest bardzo duża, sprzyja temu silnie zakwaszone podłoże (pH 4,0-4,5). Prawdopodobnie te jony, Fe^{3+} oraz Mn^{2+} są odpowiedzialne za zmniejszenie ilości dostępnego fosforu. Jednocześnie w 2013 zaobserwowano toksyczne działanie manganu na rośliny, pomimo dużych stężeń żelaza – liczne charakterystyczne chlorozy liści. Świadczy to o dużych zasobach tego pierwiastka w glebie oraz na jego interakcje z innymi pierwiastkami – oprócz wspomnianego Fe i P również z K, Mg, Na oraz Ca.

Dwa stanowiska na morenie czołowej miały na swoim terenie introdukowane drzewostany, tj. w Kwasowie daglezię zieloną (*Pseudotsuga menziesii*), co było zamierzone oraz czeremchę zwyczajną (*Prunus padus*) i klon jawor (*Acer pseudoplatanus*) przy J. Turkusowym. Daglezia w Kwasowie zdominowała pierwotny drzewostan, nie ma ona specjalnych wymagań, lubi gleby kwaśne, występujące na morenie są dla niej odpowiednie. Nie jest ona agresywnym gatunkiem, nie rozprzestrzenia się na większym obszarze. Na stanowisku wytworzyła mikroklimat umożliwiający bytowanie gatunków ceniolubnych, do których zalicza się pobierana do badań nercznica (*Dryopteris filix-mas*). Nieco inaczej wygląda introdukowany klon przy J. Turkusowym. Prawdopodobnie nasadzenia miały charakter ozdobny i dydaktyczny, obecnie gatunek ten agresywnie rozwinął się w siedlisku buczyny, gdzie zdominował piętro podszytu. Obserwacje terenowe poczynione w 2023 r. wykazały liczne choroby grzybowe buka zwyczajnego, część drzewostanu jest w złej kondycji.

Najmniej podatna na zmiany spowodowane przez człowieka jest część południowa moreny czołowej. Wytworzony klif martwy stanowi naturalną barierę dla ekosystemu leśnego poza strefą oddziaływania fal wód Zalewu Szczecińskiego. Siedlisko grabu, gdzie usytuowane było stanowisko badawcze, jest osłonięte od wpływu wiatru, co ogranicza eoliczną erozję i transport materiału organicznego. Na stanowisku występuje bardzo sucha gleba, a mniejsza dostępność

roztworów glebowych sprzyja koncentracji metali takich jak Mn oraz Al, co było zauważone w liściach biomasy roślinnej. Zwiększona obecność glinu może być odpowiedzią pedonu na brak odpowiedniej ilości wody. Utrzymująca się zwiększona zawartość Al może z czasem prowadzić do osłabienia korzeni drzewostanu i degradacji siedliska.

6.3. Modele przemian chemicznych – stanowiska krajobrazu moreny dennej

Na wschód od pasma wzgórz moreny czołowej rozpościera się obszar moreny dennej. W większości występuje on poza granicami WPN i jest wykorzystywany głównie rolniczo. Na morenie dennej ustalono 1 stanowisko nad J. Warnowo. To płytkie jezioro narażone jest na szybszy proces zarastania ze względu na większe ilości substancji biogenych, przede wszystkim w glebie (większe ilości P, N i K). Brzegi jeziora porasta roślinność szuwarowa, która z roku na rok zwiększa swoją powierzchnię w zasięgu jeziora. Wytworzony ols porzeczkowy to siedlisko żyzne lub mezotroficzne. Odczyn gleby jest słabo zasadowy, co wynika z dużej zawartości substancji alkalicznych (Ca, K i Mg).

Obszar ten wymaga zabiegów pielęgnacyjnych, aby zachować dotychczasowe cechy krajobrazu. Niestety szybkie zmiany w tym geoekosystemie spowodowane są przez niewłaściwe zachowania ludzi, w tym składowanie odpadów bytowych i odpadów biomasy roślinnej z domowych prac pielęgnacyjnych bezpośrednio przy jeziorze. Prowadzi to do przyspieszonej sukcesji i utworzenia torfowiska.

6.4. Modele przemian chemicznych – stanowiska krajobrazu nadzalewowego

Stanowisko w Karnolicach nad Zalewem Szczecińskim jest przykładem utworzonego na obszarze sandrowym krajobrazu nadzalewowego. Zjawiska ekstremalne odgrywają ważną rolę w kształtowaniu tego krajobrazu. Sporadyczne silne wiatry i burze powodują wezbrania wód zalewu, które podmywają wał brzegowy. W efekcie w wielu miejscach pojawiają się zerwy z powalonymi drzewami – głównie słabo zakorzenionej sosny zwyczajnej. W miejscu gdzie pobierane były próbki wody do badań pojawiają się rewy, które w latach 2010-2014 zmieniały swoje kształty lub całkowicie zanikały.

To geoekosystem, który ulega licznym przekształceniom. W okresach spokojnych teren tej równiny sandrowej ulega naturalnej sukcesji ekologicznej, prowadzącej do powstania roślinności krzewinkowatej, która dobrze się tu rozwija. Jednak sporadyczne sztormy powodują zalanie siedlisk wodami Zalewu o dużym zasoleniu, co prowadzi do eliminacji części gatunków, które ponownie się odtwarzają. W czasie 10 lat doszło dwukrotnie do takiej przebudowy tego krajobrazu. Na roślinach były objawy chorobowe z wyschniętymi liśćmi, a

igły sosen, które rosły na nawisie wału brzegowego były pożółkłe – oznaka wypierania jonów Ca^{2+} przez Na^+ z miceli komórkowych. Gleby na tym stanowisku są ubogie z postępującym procesem bielnicowania, a dopływ pierwiastków pochodzi głównie z Zalewu. Z czasem siedlisko to przekształci się w bór sosnowy (*Peucedano-Pinetum*) z podrostem dębów i buka. Wskazują na to już pojedyncze okazy tych drzew, ale również pojawiające się krzewy jarzębiny (*Sorbus aucuparia*) i kruszyny (*Frangula alnus*). W okresie napływu wód roztopowych na wiosnę lub początek lata (maj-lipiec) następuje wyraźne zmniejszenie stężenia jonów Na^+ i Cl^- , które wzrasta w ostatnich miesiącach roku.

6.5. Modele przemian chemicznych – stanowiska krajobrazu delty wstecznej

Delta wsteczna Świny stanowi unikatowy krajobraz, który ulega licznym przeobrażeniom. To teren praktycznie płaski, który został ukształtowany w młodszym holocenie (Kostrzewski 1986; Borówka 2002). Stanowisko usytuowane na Karsiborze wykazuje się dużymi dopływami materii organicznej i nieorganicznej. Zalew Szczeciński i rzeka Świna niesie wody z dużym nagromadzeniem pierwiastków biogennych, wymywanych z podłoża, dostarczanych przez spływ powierzchniowy i dostawy ścieków komunalnych i przemysłowych do rzeki Odry (oraz innych pomniejszych rzek) i samego Zalewu. Jednocześnie incydentalne działanie silnych wiatrów włacza wodę z Morza Bałtyckiego w górę Świny. Cofka z Bałtyku niejednokrotnie niesie wraz z wodą luźny materiał rumowiskowy, przede wszystkim ły, mułki, piaski i żwiry. Osady te tworzą nowe mielizny, mierzeje i wyspy delty (Poleszczuk 1997). Przeprowadzone badania wykazały występowanie żyznych i wilgotnych gleb, które kumulują związki biogenne i metale ciężkie. Szczególnie dużo w glebie zanotowano zawartości Na, Ca, K a także Fe i Al. W siedlisku przeważa trzcina pospolita (*Phragmites australis*). Jej ekspansja byłaby jeszcze większa, jednak ogranicza ją działalność człowieka, przede wszystkim koszenie. Zapobiega ono całkowitej dominacji trzciny w ekosystemie, co może prowadzić do szybszej sukcesji i przekształcenia tego podmokłego terenu w gęstsze zarośla, a następnie las. Regularne koszenie trzciny pomaga utrzymać otwarte siedliska, które są ważne dla wielu gatunków zwierząt wodno-błotnych.

Analizowane próby biomasy roślinnej (sadziec konopiasty) zawierają bardzo dużą zawartość Na, Ca, K, Mg oraz Fe. Gatunek ten, będący w pierwszym roku pomiarowym gatunkiem towarzyszącym, obecnie rozprzestrzenił się na wewnętrzne obszary wyspy, tworząc 1,5-metrowej wysokości zarośla. Jego obecność potwierdza utrzymującą się żyzną i przepuszczalną glebę z dobrym dostępem do światła słonecznego. Tempo sukcesji tego wyjątkowego geoekosystemu zależy przede wszystkim od działalności człowieka.

6.6. Modele przemian chemicznych – stanowiska krajobrazu wydmy przedniej

Krajobraz wydm nadmorskich to jedna z najbardziej charakterystycznych i dynamicznych form krajobrazu wybrzeży morskich. Wydmy są formami wzniesień, które składają się głównie z piasku i są kształtowane przede wszystkim przez wiatr. Jedno ze stanowisk pomiarowych w m. Wisetka było usytuowane na wydmy przedniej w miejscu, gdzie powoli zaczyna się stabilizować roślinność, a wydma przekształca się w typ wydmy szarej. To właśnie stabilizacja roślinnością wyznacza tempo rozwoju wydmy przedniej. W pierwszym etapie trawy, takie jak piaskownica zwyczajna (*Ammophila arenaria*), wydmuchrzyca piaskowa (*Elymus arenarius*), zaczynają kolonizować te piaskowe pagórki. Korzenie traw stabilizują piasek i zapobiegają jego dalszemu przenoszeniu przez wiatr. W miarę upływu czasu wydmy rosną, a roślinność staje się bardziej zróżnicowana. Przy wygasaniu procesów eolicznych i użyźnianiu podłoża na wydmy przedniej rozwija się właściwy zespół traw wydmowych, które przechodzą w siedlisko z trzcinikiem piaskowym (*Calamagrostis epigejos*) i turzycą piaskową (*Carex arenaria*). Rośliny te były pobierane do badań laboratoryjnych. Są to rośliny nie tolerujące stałego bądź intensywnego zasypywania przez piasek. W siedlisku tym (*Helichryso-Jasionetum*), gdzie zaczyna się rozwijać profil glebowy jest znacznie więcej roślin niż na właściwej wydmy przedniej. Szerokość pasa tego zbiorowiska jest bardzo różna i zależna od dynamiki wydm nadmorskich (Piotrowska, Celiński 1965). W południowej części tego siedliska pojawia się sosna nadmorska (*Pinus pinaster*), która jest sygnałem ostatniej fazy sukcesji wydmowej. Ten obszar przekształcił się w nadmorski bór bażynowy (*Empetro-Pinetum*) w jednej z jego odmian: na ekstremalnie suchym podłożu z porostami lub na podłożu bardziej wilgotnym z mchami albo borówkami (Wojterski 1964).

Wkraczanie kolejnych faz sukcesji roślinności uzależnione jest od stopnia żyzności podłoża oraz od tempa wygasania procesów eolicznych. Przeprowadzone badania potwierdzają glebę słabo wykształconą typu arenosole. Gleby te w powierzchniowej warstwie mają odczyn lekko kwaśny lub kwaśny, w głębszych uzależnione jest to od obecności materiału węglanowego. Gleba w Wisetce na głębokości 30 cm posiadała odczyn słabo zasadowy, co potwierdza jeszcze słabo zainicjowane procesy glebowe prowadzące do bielcowania pokrywy piasku, która już na tej głębokości posiada cechy skały macierzystej. Pobrany materiał gleby lub/i piasku skały macierzystej jest mało żyzny i przez znaczną część roku prawie pozbawiony wilgoci (wilgotność na poziomie 15-20%). Analizowana biomasa turzyc zawierała najmniejszą ilość spośród innych stanowisk Mn, Fe, Al, Mg. Natomiast metalem, którego wykazano dużo był Na (0,3-0,5% s.m.) oraz K (0,4-1,2% s.m.). Obumierające szczątki roślinne oraz działalność owadów i mikroorganizmów sprzyjają procesowi próchniczemu. Wiele zależy od

działań ochronnych WPN polegających głównie na uniemożliwieniu turystom wchodzenia na obszar wydmowy, by nie zakłócać tych procesów.

7. Dyskusja i prawidłowości

Przeprowadzone badania w Wolińskim Parku Narodowym (WPN) miały na celu zrozumienie dynamiki chemicznej różnych ekosystemów parku poprzez szczegółową analizę chemoindykatorów. Przestrzenne i czasowe badania zawartości jonów i pierwiastków chemicznych umożliwiają identyfikację procesów, które mogą mieć kluczowy wpływ na zmiany w geosystemach lub ich poszczególnych fragmentach. Czasami wyniki pomiarów mogą być mylące, sugerując odpowiedni stan obszaru, podczas gdy rzeczywiste niedobory lub nadmiary określonych jonów mogą zaburzać chemiczną równowagę niezbędną dla prawidłowego przebiegu procesów biochemicznych w całym geosystemie.

Na podstawie zgromadzonych danych można wyróżnić dwa główne zestawy chemoindykatorów:

- **ogólne** – mające zastosowanie do wszystkich badanych lokalizacji,
- **selektywne** – dostarczające istotnych informacji dotyczących konkretnego geosystemu, siedliska roślinnego lub pojedynczego gatunku.

W mojej ocenie wiele badanych parametrów fizykochemicznych może pełnić rolę chemoindykatorów ogólnych, które dostarczają informacji zwrotnej o stanie danego geosystemu lub siedliska, pod warunkiem, że opierają się na regularnych, a nie izolowanych pomiarach. Pojedyncze wyniki nie pozwalają na diagnozowanie zmian w środowisku, jednak systematyczne, ustandaryzowane oznaczenia przeprowadzone w określonym geosystemie mogą sygnalizować trendy i przemiany zachodzące w danym obszarze.

7.1. Chemoindykatory ogólne

Jednym z parametrów, który można wskazać jako pierwszorzędny chemoindykator, jest **odczyn pH** badanego komponentu. Stanowi on cenne uzupełnienie badania chemicznego, dostarczając wstępnych informacji o warunkach, które mogą wpływać na koncentrację wielu jonów, zwłaszcza tych, które występują w różnych stopniach utlenienia. Odczyn pH jest zatem nie tylko indykatorem chemicznego składu próbki, ale również może wskazywać na potencjalną bioaktywność i dostępność składników dla roślinności.

Zmiany pH mogą również wpływać na aktywność mikroorganizmów w glebie, które są odpowiedzialne za rozkład materii organicznej i cykliczność składników odżywczych. Niskie pH może hamować aktywność mikroorganizmów, co prowadzi do akumulacji materii organicznej i zmniejszenia tempa obiegu składników odżywczych w ekosystemie (Fierer, Jackson, 2006).

W ekosystemach wodnych pH jest wskaźnikiem stanu chemicznego wód i ich zdolności do wspierania życia biologicznego. Woda o zbyt niskim lub zbyt wysokim pH może być szkodliwa dla organizmów wodnych, wpływając na ich zdolność do przetrwania, wzrostu i reprodukcji. Na przykład, woda o niskim pH (zakwaszona) może prowadzić do zwiększonej rozpuszczalności metali ciężkich, co zwiększa ich toksyczność dla organizmów wodnych (Giller i in. 1998).

Analiza pojedynczych odczytów pH może prowadzić do błędnych prognoz dotyczących kształtowania się ekosystemu, ponieważ odczyn pH wody i jej roztworów ulega znacznym wahaniom w ciągu roku. Zmiany te są spowodowane między innymi różnorodną aktywnością mikrobiologiczną oraz zróżnicowanym zapotrzebowaniem głównych gatunków roślin na danym obszarze. Dodatkowo, czynniki takie jak intensywność opadów, temperatura oraz obecność zanieczyszczeń mogą wpływać na krótkoterminowe fluktuacje pH wód powierzchniowych.

W przeciwieństwie do wody, odczyn gleby jest znacznie bardziej stabilny ze względu na jej wysoką zdolność buforową. Gleba skutecznie opiera się zmianom pH dzięki obecności minerałów i związków organicznych, które neutralizują nadmiar kwasów lub zasad. Składniki takie jak wapń, magnez, potas oraz związki glinu pełnią kluczową rolę w utrzymaniu stabilnego odczynu, co jest istotne dla zdrowia i produktywności ekosystemu glebowego (Mocek 2020). Potwierdzają to przeprowadzone badania, które wykazały, że odczyny pH gleby pozostają praktycznie niezmiennie w ciągu roku, a obserwacja istotnych zmian wymaga długoterminowego monitoringu obejmującego nawet kilka lat.

Wszystkie stanowiska pomiarowe zlokalizowane są nad zbiornikami wodnymi o odczynie słabo zasadowym lub obojętnym, mieszczącym się w przedziale pH 6,9 – 9,0. Obecność jonów Na, K, Ca i Mg w tych wodach może przyczyniać się do neutralizacji kwaśnych związków w glebie, w tym kwasów humusowych, co pozytywnie wpływa na jej żyzność i strukturę. Proces ten jest jednak powolny i wymaga długotrwałych interakcji między wodą a glebą. Dlatego konieczne są systematyczne i długoterminowe obserwacje, aby dokładnie ocenić jego wpływ na środowisko.

Odczyn pH jest również wykorzystywany jako ważny geowskaźnik w metodykach Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. W raporcie z 2012 roku Tylkowski podkreśla, że dla prawidłowej oceny funkcjonowania badanych geoekosystemów ZMŚP kluczowe jest określenie jakościowych parametrów etapów obiegu wody, zwłaszcza tych związanych z jej dopływem i odpływem ze zlewni, czyli wód opadowych i rzecznych. Systematyczne pomiary odczynu pH opadów atmosferycznych umożliwiają ich klasyfikację oraz identyfikację procesów wpływających na obieg materii w zlewni (Tylkowski 2012). Dzięki temu można lepiej zrozumieć dynamikę procesów ekologicznych i podjąć odpowiednie działania ochronne lub rekultywacyjne w przypadku wykrycia niekorzystnych zmian. Regularne i wieloaspektowe monitorowanie odczynu pH w różnych komponentach środowiska dopełnia zrozumienia procesów zachodzących w ekosystemach oraz dla skutecznego zarządzania i ochrony zasobów naturalnych.

Pierwiastki biogenne odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu się geoekosystemów, ponieważ stanowią podstawowe składniki związków organicznych, takich jak białka, lipidy i węglowodany. Do najważniejszych pierwiastków biogennych zaliczamy węgiel (C), wodór (H), tlen (O), azot (N), fosfor (P) i siarkę (S). Chociaż ocena wagowej zawartości węgla, wodoru i tlenu w próbce może dostarczyć pewnych informacji, bez dokładnej analizy jakościowej wyniki te są trudne do zinterpretowania i mają ograniczoną wartość naukową (poza ewentualnym wyznaczeniem ogólnego węgla organicznego w próbkach wody). Dodatkowo, ze względu na powszechność tych pierwiastków, szczegółowa analiza jakościowa jest kosztowna i nieuzasadniona przy obecnych możliwościach pomiarowych. Z tego powodu węgiel, wodór i tlen rzadko mogą zostać zastosowane jako potencjalne chemoindykatory w badaniach geoekosystemów.

Zupełnie inaczej wygląda sytuacja w przypadku pozostałych pierwiastków biogennych, takich jak azot, fosfor czy siarka. Ich analiza jakościowa jest stosunkowo tania i nie wymaga użycia zaawansowanej aparatury pomiarowej, co czyni je bardziej praktycznymi i wartościowymi wskaźnikami w badaniach środowiskowych.

Azot, jako jeden z kluczowych pierwiastków biogennych, pełni niezwykle istotną funkcję w biosferze. Jest podstawowym budulcem aminokwasów i kwasów nukleinowych, które są niezbędne do życia organizmów. W formie azotanów (NO_2^- i NO_3^-) stanowi preferowane źródło azotu dla roślin (Kopcewicz, Lewak 2015). Jednak nadmierne stężenie azotanów w wodach i roztworach glebowych może prowadzić do eutrofizacji zbiorników wodnych, co z kolei przyspiesza sukcesję ekologiczną i może destabilizować lokalne ekosystemy (Schindler 2006).

Związki amonu (NH_4^+), będące kolejną ważną formą azotu, pełnią kluczową rolę w metabolizmie mikroorganizmów oraz wielu roślin. Jednak ich nadmiar w glebie wskazuje na obecność warunków redukcyjnych w geoekosystemie, co może prowadzić do toksyczności dla wielu gatunków roślin. Objawy toksyczności amonu obejmują chlorozę, czyli żółknięcie liści, nekrozę korzeni, zahamowanie wzrostu oraz kwitnienia roślin. Ponadto, jon NH_4^+ może konkurować z innymi kationami, takimi jak potas (K^+), magnez (Mg^{2+}) i wapń (Ca^{2+}), co ogranicza ich dostępność dla roślin i może prowadzić do dalszych problemów zdrowotnych roślinności.

W kontekście badanych geoekosystemów, proponuje się regularne oznaczanie zawartości azotanów (NO_3^-) oraz jonów amonu (NH_4^+). Pomiar obu tych form azotu pozwala na ocenę, czy w danym elemencie geoekosystemu przeważają procesy utleniające, czy redukujące, co dostarcza cennych informacji o warunkach chemicznych panujących w środowisku. Autor sugeruje, że na podstawie tych pomiarów, z uwzględnieniem mas molowych jonów, można opracować klasyfikację charakteru warunków chemicznych w danym komponencie geoekosystemu – wskaźnik β .

$$\beta = \frac{C_{\text{NO}_3}}{3,44 \times C_{\text{NH}_4}}$$

gdzie

β - wskaźnik warunków chemicznych

C_{NO_3} – zawartość azotanów (NO_3^-)

C_{NH_4} – zawartość jonów amonu (NH_4^+)

Gdy $\beta > 1$ oznacza, że w próbce przeważają warunki utleniające, natomiast gdy $\beta < 1$ to warunki redukujące są wiodące. Dla $\beta = 0$ obserwujemy równowagę chemiczną. Wagowe porównanie jonów też może pełnić podobną rolę, zastosowanie współczynnika uwzględniającego masę molową jonów pozwala odnieść się do ilości samego azotu w próbce (Tab. 7.1). Zaproponowany wskaźnik β mógłby służyć jako narzędzie do bardziej precyzyjnej oceny stanu środowiska w określonym czasie, co byłoby pomocne w monitorowaniu i zarządzaniu zasobami naturalnymi.

Tab. 7.1. Zestawienie wartości wskaźnika β w wodzie dla sezonu wegetacyjnego 2013 r.

woda	Wartość wskaźnika β		
	maj.13	lip.13	wrz.13
Gardno	12,8	0,2	0,3
Warnowo	73,8	0,9	0,5
Czajcze	2,9	0,9	0,8
Wisetka	0,0	0,0	0,0
Kwasowo	0,0	0,0	0,0
Karsibór	6,4	0,1	0,1
Karnocice	3,3	0,5	2,7
Lubin	21,5	2,2	0,0
Turkusowe	11,9	0,6	3,8
Wicko Małe	84,3	0,7	0,6

Na podstawie wskazań wskaźnika β można stwierdzić, że na początku sezonu wegetacyjnego dominują w środowisku formy utlenione azotu, głównie w postaci azotanów (NO_3^-). Ich przewaga jest szczególnie widoczna w lokalizacjach takich jak Warnowo i Wicko Małe. Proces redukcji NO_3^- do NH_4^+ odgrywa kluczową rolę w przyswajaniu azotu przez organizmy. Jony amonowe są następnie wykorzystywane w syntezie aminokwasów i białek, które służą jako budulec zarówno dla mikroorganizmów, jak i roślin. W środku sezonu wegetacyjnego, w lipcu, obserwuje się wyraźny spadek wartości wskaźnika β , co wskazuje na zwiększoną obecność zredukowanych form azotu, zwłaszcza amoniaku. W tym okresie warunki redukcyjne dominują w takich lokalizacjach jak Gardno, Karsibór oraz Turkusowe. Pod koniec sezonu wegetacyjnego wartość wskaźnika β zaczyna ponownie rosnać, co może sugerować zmniejszoną aktywność biologiczną i produkcję białek przez organizmy, w wyniku czego następuje zmniejszenie przetwarzania azotu na formy zredukowane (Wyka 2016). Procesy związane z obiegiem azotu w ekosystemach wodnych są dynamiczne i silnie uzależnione od warunków środowiskowych, takich jak temperatura, dostępność tlenu oraz aktywność biologiczna. W warunkach tlenowych (oksydacyjnych) przeważają formy azotanowe, natomiast w warunkach beztlenowych (redukujących) wzrasta stężenie form amonowych, co może mieć wpływ na efektywność przyswajania azotu przez rośliny i mikroorganizmy.

W przypadku wyników pomiarów wykonanych *in situ* można założyć, że podobne warunki panują w komponentach. Dla oznaczeń wykonanych w dużych odstępach czasu, bez odpowiedniej konserwacji badanego materiału, wartość wskaźnika β może posłużyć do walidacji próbek. Jeśli któraś z próbek pobranych z danego miejsca wyraźnie różni się wartością wskaźnika β , możliwe, że różnica ta wynika z warunków, w jakich znajdowała się próbka – próbki narażone na działanie wysokiej temperatury lub światła słonecznego mogą wykazywać większą zawartość utlenionych form związków chemicznych lub pierwiastków.

Fosfor jest jednym z kluczowych pierwiastków biogennych, niezbędnym dla prawidłowego funkcjonowania procesów biochemicznych w komórkach wszystkich żywych organizmów. Pełni on fundamentalną rolę w przemianach energetycznych, biorąc udział m.in. w tworzeniu ATP (adenozyno-5'-trifosforan), który jest podstawowym nośnikiem energii w komórkach. Jest to makroskładnik nieodzowny zarówno dla mikroorganizmów, jak i roślin oraz zwierząt, odpowiadający za ich wzrost, rozwój i funkcje metaboliczne (Kabata-Pedias 2000). Pomiar zawartości fosforu (P) jest więc kluczowy i może służyć jako chemoindykator, pozwalający na monitorowanie stanu ekologicznego i procesów biocenoz w różnych środowiskach.

Badania wykazały niską zawartość fosforu na analizowanych stanowiskach, co może być wynikiem specyficznych warunków hydrologicznych lub geochemicznych, takich jak wysoka zawartość soli w próbkach, co wymagało ich rozcieńczenia przed dalszymi analizami. Fosfor, mimo iż często występuje w niskich stężeniach odgrywa kluczową rolę w ekosystemach wodnych. Nagłe wzrosty jego stężenia mogą wskazywać na zewnętrzne źródła zanieczyszczenia, takie jak dopływ fosforanów (PO_4^{3-}) z działalności rolniczej czy przemysłowej. Zjawisko to jest szczególnie widoczne po zakończeniu okresu wegetacyjnego, kiedy to spływ powierzchniowy z terenów rolniczych może prowadzić do znaczącego wzrostu zawartości fosforu i azotu w wodach powierzchniowych, co jest głównym czynnikiem przyczyniającym się do eutrofizacji.

W trakcie prowadzonych badań na stanowisku w kanale wodnym w delcie Świny – Karsibór, w grudniu 2012 roku stwierdzono alarmujące stężenie fosforanów, wynoszące aż 260 mg/l, co było 100-krotnie wyższą wartością niż średnie stężenia notowane w innych okresach. Taki nagły wzrost stężenia fosforanów wskazuje na intensywną antropopresję, która mogła wynikać z lokalnej działalności rolniczej, przemysłowej lub komunalnej. Zjawisko to jest nie tylko zagrożeniem dla lokalnej fauny i flory, ale także sygnałem, że konieczne jest wdrożenie skutecznych działań mających na celu ograniczenie dopływu zanieczyszczeń do tego typu ekosystemów (Schindler 2006).

Obszar badań na wyspie Wolin jest szczególnie narażony na podwyższone zasolenie, które wynika z oddziaływania pobliskich zbiorników wodnych, wód podziemnych, opadów atmosferycznych oraz aerozoli morskich, przenoszonych przez wiatr. Pomiar zawartości głównych metali alkalicznych (Na i K) oraz metali ziem alkalicznych (Mg i Ca) jest kluczowym wskaźnikiem równowagi chemicznej w geoekosystemach. Zaburzenia tej równowagi mogą prowadzić do negatywnych skutków w fizjologii organizmów zasiedlających ten obszar. Każdy z tych metali może pełnić rolę chemoindykatora, dostarczając informacji o stanie środowiska. W tej pracy skupiono się na trzech z tych pierwiastków, ponieważ dla wapnia dane były niepełne w okresie badawczym. Poniżej przedstawiono krótki opis wybranych pierwiastków:

1. **Zawartość potasu (K)** – Potas jest niezbędnym makroskładnikiem dla rozwoju biomasy roślinnej. Jego efektywne pobieranie z gleby może być znacząco ograniczone przez obecność innych kationów, takich jak Mg^{2+} , Ca^{2+} oraz Na^+ . Niedobory potasu mogą prowadzić do widocznych objawów, takich jak chloroza liści, nekrozy na brzegach oraz deformacje łodyg (Kopcewicz, Lewak 2015). Te objawy wskazują na poważne zaburzenia w odżywieniu roślin, które mogą prowadzić do obniżenia plonów. Badania wykazały, że zaburzenia równowagi jonowej mogą mieć istotny wpływ na dostępność potasu w glebach zasolonych (Yaron i in. 2010). Niską zawartość K zaobserwowano na stanowisku Czajcze, gdzie w wodach jeziora wynosiła zaledwie 2,1 mg/l, w glebie 1100 mg/kg s.m., a w biomacie 7633 mg/kg s.m. – to wynik o 30% niższy niż na pozostałych stanowiskach siedliskowych buka zwyczajnego. Geoekosystem, który jest szczególnie zasobnym w związki K jest Karsibór. To obszar, gdzie osadzają się piaski i mady rzeczne, bogate w związki potasu, a wysoka wilgotność gleby sprzyja mobilności tego pierwiastka, co czyni go bardziej dostępnym dla roślin.
2. **Zawartość sodu (Na)** – Sód odgrywa istotną rolę w osmoregulacji roślin, jednak jego nadmiar może konkurować z jonami K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} w reakcjach biochemicznych, co może prowadzić do niedoborów potasu. Monitorowanie zawartości sodu jest szczególnie istotne w regionach blisko morza, takich jak wyspa Wolin, gdzie wpływ Bałtyku i Zalewu Szczecińskiego oraz obecność aerozoli morskich może znacząco wpływać na równowagę jonową w glebie. Nadmiar sodu może prowadzić do zasolenia gleb, co niekorzystnie wpływa na ich strukturę i żyzność, a także może ograniczać dostępność innych niezbędnych składników mineralnych (Poleszczuk 1997). Z przeprowadzonych badań wynika, że wpływ aerozoli morskich na wyspie Wolin jest stosunkowo niewielki, ponieważ ich rozprzestrzenianie się hamuje naturalna bariera w postaci pasma Wolińskiej Moreny Czołowej. Jednak coraz częściej występujące w ostatnich latach ekstremalne zjawiska pogodowe powodują, że okresowo aerozole mogą docierać w głąb lądu. Osadzające się na drzewach i glebie sole morskie mogą wówczas wpływać na procesy wymiany jonowej w ekosystemach, co może mieć znaczenie dla ich funkcjonowania (Tylkowski i in. 2018; Tylkowski i in. 2021).
3. **Zawartość magnezu (Mg)** – Magnez jest kluczowym makroskładnikiem, odgrywającym istotną rolę w procesach fizjologicznych roślin, zwłaszcza w fotosyntezie, gdzie pełni funkcję centralnego atomu w cząsteczce chlorofilu. Jego znaczenie jest szczególnie duże w ekosystemach przybrzeżnych, takich jak obszary Pojezierza Wolińskiego, ze względu na bliskość wód Bałtyku i okresowe zwiększenie zasolenia Zalewu Szczecińskiego. Monitorowanie zawartości magnezu w tych rejonach jest istotne dla oceny stanu odżywienia geoekosystemów, gdyż niedobory tego pierwiastka mogą prowadzić do poważnych zaburzeń metabolicznych u roślin. W

niektórych reakcjach biochemicznych magnez może być zastąpiony przez potas, co prowadzi do zaburzeń metabolicznych, zwłaszcza w zasolonych środowiskach (Kopcewicz, Lewak 2015). Może to prowadzić do chlorozy, czyli żółknięcia liści, co obniża efektywność fotosyntezy i wpływa negatywnie na ogólną kondycję roślin. Badania przeprowadzone na Pojezierzu Wolińskim wskazują na stosunkowo niskie wartości magnezu w wodach i glebach, jednak nie zaobserwowano wyraźnych niedoborów tego pierwiastka w materiale roślinnym. Liście buka pobrane ze stanowisk Gardno, Czajcze i Turkusowe zawierały porównywalne ilości magnezu, co świadczy o odpowiednim zaopatrzeniu roślin w ten pierwiastek. Szczególnie zasobnym w magnez okazało się stanowisko Karsibór, gdzie zarówno w glebie, jak i w biomase roślinnej zawartość magnezu była kilkukrotnie wyższa niż na pozostałych stanowiskach. Wyższe stężenie magnezu w tym rejonie może wynikać z naturalnych cech gleby oraz jej wilgotności, co sprzyja mobilności tego pierwiastka i jego lepszej dostępności dla roślin. Zasoby magnezu są również ważne z punktu widzenia struktury gleby. Wysokie zasolenie, zwłaszcza obecność jonów Na^+ , może wypierać magnez z kompleksu sorpcyjnego gleby, co osłabia jej właściwości i utrudnia dostępność składników pokarmowych. Stanowiska takie jak Karsibór, bogate w magnez, są bardziej odporne na te zaburzenia równowagi jonowej, co wspomaga zdrowy wzrost roślin.

Zastosowanie tych trzech pierwiastków jako chemioindykatorów pozwala na bardziej precyzyjne monitorowanie stanu środowiska oraz na identyfikację potencjalnych zagrożeń dla ekosystemów w rejonie wyspy Wolin. Regularne badania zawartości tych metali są kluczowe dla ochrony zasobów naturalnych i zachowania równowagi ekologicznej tego obszaru.

Każdy pierwiastek pełni w przyrodzie określoną rolę, która jest kluczowa dla zachowania równowagi ekologicznej. Makroelementy, takie jak węgiel, azot, fosfor, potas, wapń i magnez, są niezbędne do podtrzymania życia, ponieważ odgrywają fundamentalną rolę w procesach metabolicznych i budowie organizmów. Z kolei mikroelementy, takie jak żelazo, mangan, cynk, miedź, kobalt i nikiel, oraz obieg wody i energii (ciepło, światło słoneczne) warunkują, jakie gatunki organizmów mogą zasiedlić dany ekosystem. Obecność jednych pierwiastków może jednak zakłócać przyswajalność innych, co wpływa na zdrowie roślin i zwierząt w ekosystemie.

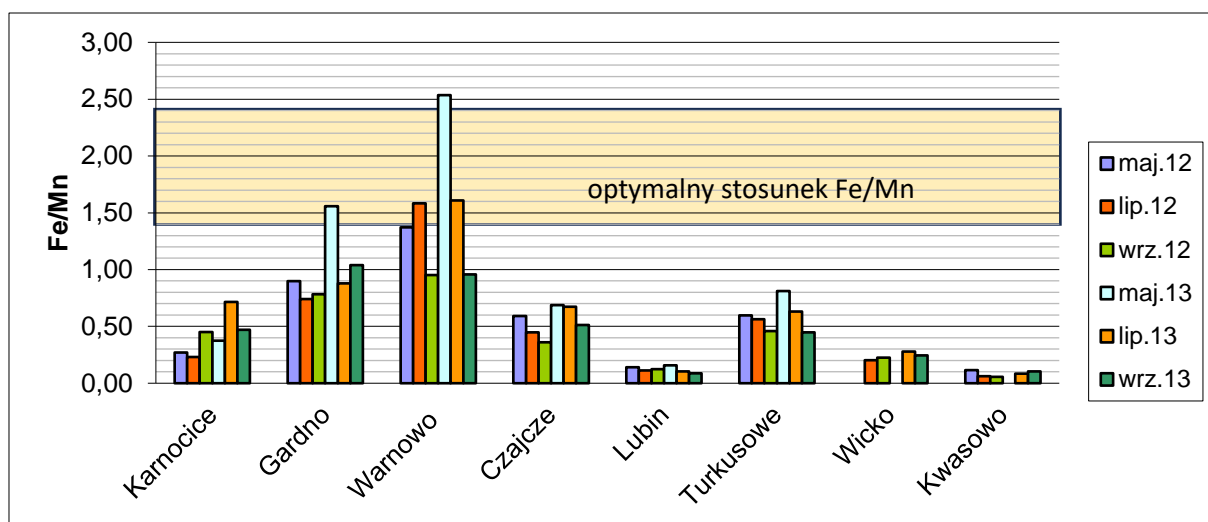
Dotyczy to zwłaszcza pierwiastków, które występują w podobnych stopniach utlenienia i mają zbliżone właściwości fizykochemiczne oraz podobną wielkość atomów lub kationów. Na przykład kationy K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} mogą w określonych warunkach zastępować się nawzajem, co ma wpływ na równowagę jonową w organizmach. Podobne zjawisko dotyczy metali przejściowych, takich jak Fe (żelazo), Cr (chrom) i Mn (mangan), Cu (miedź) i Zn (cynk), czy Co (kobalt) i Ni (nikiel). Zastąpienie jednego pierwiastka innym w związkach chemicznych

może upośledzać funkcjonowanie komórek, co w konsekwencji może prowadzić do chorób, zaburzeń metabolicznych, a nawet mutacji genetycznych (Pazdro, Rola–Noworyta 2014; Kopcewicz, Lewak 2015).

W niniejszej pracy zaproponowano, aby zamiast standardowego pomiaru wagowej zawartości Fe i Mn, skupić się na określeniu ich wzajemnego **stosunku Fe/Mn** jako chemoindykatora (Ryc. 7.1). Mangan jest pierwiastkiem, który występuje na wielu stopniach utlenienia, co sprawia, że jego toksyczność oraz wpływ na rośliny mogą być zróżnicowane. Wysokie stężenia manganu mogą konkurować z żelazem o miejsca wiązania w roślinach, co wpływa na ich zdrowie i wzrost. Z kolei nadmiar żelaza może ograniczać wchłanianie manganu przez rośliny, prowadząc do niedoborów, które również mogą być szkodliwe (Katata-Pendias, Penias 1999; Li i in. 2021).

W rejonie moreny czołowej Wolińskiego Parku Narodowego, gdzie występują kwaśne gleby bogate w mangan, zaobserwowano potencjalne objawy toksyczności tego pierwiastka. Na liściach drzew liściastych, takich jak buk i klon, pojawiły się przebarwienia i nekrozy, które mogą wskazywać na nadmiar manganu w glebie (Ryc. 5.15-5.16). Takie objawy stwierdzono na kilku stanowiskach badawczych, m.in. na stanowiskach Gardno oraz Turkusowe, szczególnie pod koniec sezonu wegetacyjnego w 2013 roku. Podobne przebarwienia zauważono także podczas wizji terenowych w latach 2015 i 2019. Niewykluczone, że nekrozy były spowodowane przez chorobę grzybową, jednak stosunek Fe/Mn był na tym obszarze silnie zaburzony. W tych unikatowych siedliskach zaleca się podjęcie działań ochronnych w celu zmniejszenia toksyczności manganu i poprawy warunków wzrostu roślin.

Z kolei na glebach słabo wykształconych, takich jak te w krajobrazie wydmy szarej (gdzie stosunek Fe/Mn wynosi 5-16) oraz w delcie wstecznej Świny (gdzie stosunek Fe/Mn wynosi 11-21), występuje niedobór manganu. Niedobór ten ogranicza rozwój wielu gatunków roślin, co może prowadzić do obniżenia bioróżnorodności w tych obszarach.



Ryc. 7.1. Stosunek zawartości Fe/Mn na wybranych stanowiskach pomiarowych

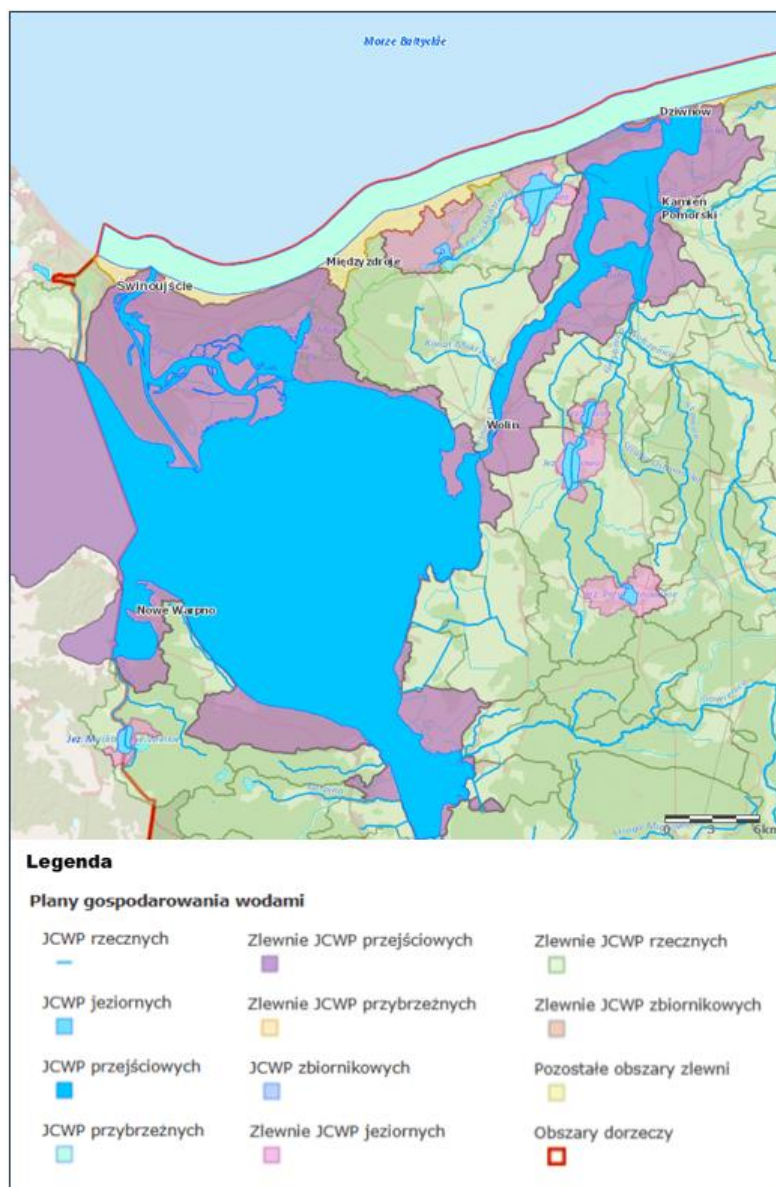
W ciągu ostatnich dwudziestu lat, prawo ochrony środowiska w Polsce uległo dynamicznym zmianom. Aby dokonać klasyfikacji stanu wód powierzchniowych, wprowadzono specyficzne wskaźniki oraz przedziały ich stężeń, służące do oceny czystości wód. Na podstawie Rozporządzenia Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, zdefiniowano oddzielne kategorie dla różnych typów wód: ciekły, jeziora, zbiorniki wodne, wody przejściowe i przybrzeżne (Dz.U. 2021 poz. 1475). Specyficzne wartości klas jakości wodnej określono dla Zalewu Szczecińskiego i Zalewu Kamieńskiego, a także dla ujścia Świny, co odzwierciedla unikalne warunki hydrologiczne tych obszarów.

Hydroportal, publiczny portal tematyczny, udostępnia karty Jednolitych Części Wód Powierzchniowych (JCWP) dla poszczególnych obszarów, w tym dla Zalewu Szczecińskiego (TW60001WB2 – fioletowy kolor, Ryc. 7.2). Stan chemiczny Zalewu został tu określony jako poniżej dobrego, a stan ekologiczny jako słaby. Dane te są zgodne z wynikami pomiarów przeprowadzonych w Karnocicach, Lubinie, Wicku Małym oraz Karsiborze, gdzie wskaźniki biogenne znacznie przekraczają wartości graniczne dla II klasy jakości wód, zwłaszcza w kontekście związków azotu. Na wszystkich tych stanowiskach większość pomiarów azotanów (NO_3^-) wynosiła ponad 1,2 mg/l, a azotu amonowego (NH_4^+) powyżej 0,1 mg/l. Jeśli chodzi o fosforany, przez większą część roku ich stężenie było poniżej progu wykrywalności, co kwalifikowałoby te wody do I klasy jakości. Jednak zimą stężenie fosforanów wzrasta, a pomiary z tego okresu sugerują, że wody te stają się pozaklasowe. Zgodnie z rozporządzeniem dotyczącym jakości wód powierzchniowych dla Zalewu Szczecińskiego,

wartości graniczne dla II klasy wynoszą poniżej 0,09 mg/l dla fosforanów, 0,06 mg/l dla azotu amonowego oraz 0,9 mg/l dla azotu azotanowego.

Różnorodność stężeń związków biogennych, które zmieniają się kilkakrotnie w ciągu roku, może prowadzić do błędnych interpretacji przez instytucje publiczne, dotyczących trendów wzrostu lub spadku tych substancji oraz ogólnej kondycji zbiorników wodnych. Przykładem są stężenia jonów NH_4^+ – pomiary wykonane w maju 2012 i 2013 na stanowisku Wicko Małe wskazywałyby, że woda spełnia kryteria I klasy jakości, jednak w pozostałych okresach pomiarowych wody te byłyby pozaklasowe. Podobną zmienność zaobserwowano w pomiarach pH. W zależności od momentu pomiaru, według wartości granicznych określonych w Rozporządzeniu, wody Zalewu Szczecińskiego (np. na stanowiskach Karnocice i Lubin) można by zaklasyfikować jako wody klasy I, II lub pozaklasowe. W świetle badań nad dynamiką składników biogennych w ekosystemach wodnych, sugeruje się zwiększenie precyzji w monitoringu, zwłaszcza pod kątem momentu wykonywania pomiarów. Dzięki temu możliwe będzie uniknięcie mylnych wniosków dotyczących stanu wód i lepsza ocena rzeczywistych zmian w ekosystemach.

Dalsze prace nad udoskonaleniem systemów monitoringu i analizy danych są kluczowe dla efektywnej ochrony wód w Polsce, a także dla zrozumienia skomplikowanych interakcji między różnymi składnikami chemicznymi w środowisku wodnym. Poprawa tych systemów będzie miała kluczowe znaczenie dla utrzymania zdrowych ekosystemów wodnych oraz dla skutecznego stosowania przepisów ochrony środowiska.



Ryc. 7.2. Plan gospodarowania wodami (serwis Hydroportal wody.isok.gov.pl)

Przy ocenie kondycji wód powierzchniowych niezwykle istotne jest uwzględnianie danych historycznych pochodzących z tego samego okresu roku. W przypadku niektórych wskaźników, Rozporządzenie Ministra Infrastruktury precyzuje konkretne miesiące, w których należy wykonywać pomiary, co dodatkowo podkreśla znaczenie sezonowych zmian w jakości wód. Autor proponuje, aby dane zebrane w danym okresie porównywać z pięcioletnią średnią kroczącą, co pozwala na bardziej miarodajną ocenę trendów jakości wód – zarówno w Zalewie Szczecińskim, jak i innych zbiornikach wodnych.

Proponowana metodyka polegałaby na zastosowaniu wskaźnika w postaci stosunku:

badana zawartość substancji / średnia zawartość z ostatnich 5 lat.

Wskaźnik o wartości poniżej 1 wskazywałby na spadek stężenia danej substancji, co może sugerować poprawę jakości wód, natomiast wartości powyżej 1 mogłyby sygnalizować pogorszenie. Choć ta propozycja ma charakter koncepcyjny i nie została zastosowana w niniejszej pracy z powodu krótkiego okresu pomiarowego, stanowi potencjalnie użyteczne narzędzie. Pozwala ona, bez konieczności szczegółowej analizy parametrów charakterystycznych dla poszczególnych składników (takich jak stężenia pierwiastków czy jonów), określić, czy w kolejnych latach doszło do wzrostu lub spadku ich nagromadzenia w środowisku.

W przypadku analizy zmian chemicznych w glebach, autor sugeruje odniesienie wyników do tła geochemicznego dla danego obszaru:

badana zawartość substancji / tło geochemicznego

Tło geochemiczne jest wartością referencyjną, która umożliwia ocenę zmian w dłuższym okresie, np. miesięcznym, rocznym czy dekadowym, pozwalając na śledzenie, czy zawartość poszczególnych substancji w glebie uległa znaczącym zmianom względem tej bazowej wartości. Badania nad tłem geochemicznym przeprowadzone przez Państwowy Instytut Geologiczny, choć cenne, są stosunkowo stare i obarczone błędem wynikającym z ograniczenia do jednego sezonu pomiarowego. Mimo to, z uwagi na wolniejszą dynamikę zmian chemicznych w suchej masie gleby w porównaniu z wodami, odniesienie do tła geochemicznego może być skuteczną metodą prognozowania kształtowania się danego geoekosystemu lub jego podsystemów.

Stosowanie tej metodyki umożliwia bardziej precyzyjne monitorowanie i ocenę jakości wód oraz gleb, co jest kluczowe dla podejmowania skutecznych działań ochronnych i zarządzania środowiskiem.

7.2. Chemoidykatory selektywne

Część wykonanych oznaczeń niesie niewielkie informacje nt. zmian w środowisku. Dotyczy to substancji, dla których występuje bardzo duża tolerancja pokarmowa, związki te są epizodyczne lub oznaczenie dla danego obszaru związane jest z występowaniem istotnych błędów pomiarowych. Na badanych stanowiskach, nie można potraktować jako chemoidyktorów jonów azotynowych (NO_2^-) i związków fluoru (F^-). Oznaczenie zawartości metali ciężkich w glebie i biomacie roślinnej Pb, Cd, Co, Ni, były bardzo niskie, na poziomie błędów oznaczenia, nie były one przywoływane w pracy – nie są odpowiednie dla badanego obszaru. Dotyczy to również pomiarów potencjału redox.

Dla części stanowisk sprawdzają się natomiast niektóre oznaczenia, które informują o specyficznym lub sporadycznym zjawisku lub stanowią uzupełnienie informacji o procesach występujących w określonych geoekosystemach. Do tych chemoindykatorów selektywnych należy zaliczyć:

1. **Zawartość siarczanów (SO_4^{2-})** – jon SO_4^{2-} to najważniejszy jon siarki występujący w środowisku. Największa jego koncentracja występowała w wodzie morskiej, najniższa w wodzie słodkiej jezior Pojezierza Wolińskiego. Podobnie jak azot, siarka jest podstawowym pierwiastkiem pokarmowym dla roślin i mikroorganizmów. Jednak potrzebne są jej znacznie mniejsze ilości, dlatego rzadko stanowi substancję ograniczającą wzrost biologiczny. Pomimo małych zawartości siarczanów w glebie nie zaobserwowano niedoboru siarki u roślin, który objawia się charakterystycznymi chlorozami – młode liście mogą stać się jaśniejsze lub żółte, ponieważ siarka jest konieczna do produkcji chlorofilu. Nie zbadano siarki pod kątem jej zawartości w biomacie, mogłoby to być uzupełnieniem wiedzy nt. cyklu siarki dla badanego obszaru. Jon SO_4^{2-} występuje w większych ilościach na glebach o pH zasadowym lub obojętnym – na tych stanowiskach pomiar zawartości siarczanów daje informacje o zachodzących procesach biochemicznych. Spełnia tym samym rolę wskaźnika informacji o zmianach w środowisku. To chemoindykator dla stanowiska przy J. Warnowo oraz krajobrazu delty wstecznej Świny w Karsiborze.

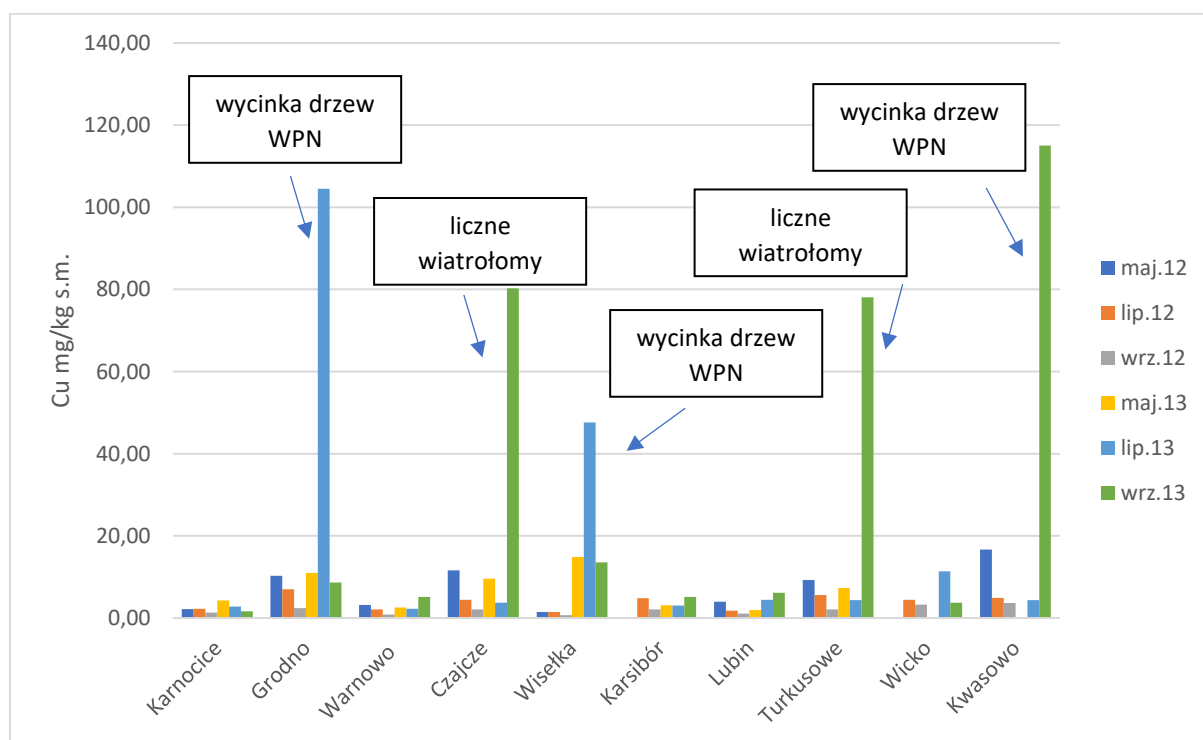
2. **Zawartość chlorków (Cl^-)** – to jon, który tworzy łatwo rozpuszczalne związki w wodzie, a jego zachowanie w glebie jest związane z krążeniem wód. Mimo wszystko jest łatwo wymywany z gleby i wykazuje się wyraźny jego spadek wraz z odległością od brzegów morskich. Tolerancja mikroorganizmów i roślin na Cl^- jest duża, niedobór chloru w roślinach praktycznie nie występuje w warunkach naturalnych. Chlor jest potrzebny w małych stężeniach (1-10 mg/kg) do prawidłowego przebiegu procesów fosforolizy i fotosyntezy, lecz może być zastąpiony przez inne fluorowce (Br^- , F^-). Jako chemoindykator będzie spełniał swoją rolę dla stanowisk w pobliżu Morza Bałtyckiego – stanowisko na wydmie w Wisielce, na klifie w Kwasowie oraz nad J. Gardno, jak również dla stanowiska w delcie Świny – Karsiborze, gdzie duża wilgotność gleby stwarza możliwość ciągłych dostaw Cl^- do biomasy roślinnej.

3. **Zawartość miedzi (Cu)** – Miedź jest pierwiastkiem występującym w śladowych ilościach w środowisku wodnym, co wymaga stosowania wysoce czułych metod analitycznych do jej dokładnego pomiaru. W glebach miedź jest głównie wiązana przez minerały ilaste oraz materię organiczną, co ogranicza jej dostępność dla roślin. Mimo to, jest to mikroelement niezbędny dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin, odgrywając kluczową rolę w wielu procesach metabolicznych, takich jak fotosynteza, oddychanie oraz synteza ligniny. Rośliny pobierają miedź z gleby głównie w formie jonowej (Cu^{2+}), a jej biodostępność jest silnie zależna

od pH gleby – zmiana pH może wpływać na ruchliwość miedzi oraz jej formy chemiczne, co z kolei ma wpływ na jej dostępność dla roślin (Zapusek, Lestan 2009).

Na terenach intensywnie wykorzystywanych rolniczo, zwiększone stężenia miedzi w glebie są często obserwowane z powodu stosowania związków miedzi jako fungicydów. Środki grzybobójcze zawierające miedź są powszechnie stosowane w ochronie roślin uprawnych, sadowniczych oraz warzywnych, co prowadzi do akumulacji miedzi w glebach i, potencjalnie, w roślinach. Nadmierne gromadzenie się miedzi może jednak prowadzić do toksyczności, szczególnie w glebach o niskim pH, gdzie miedź staje się bardziej biodostępna (Yruela 2009).

Interesującym zjawiskiem jest obserwacja zwiększonej zawartości miedzi w biomacie roślinnej na stanowiskach, gdzie przeprowadzano wycinkę drzew lub tam, gdzie doszło do wiatrołomów z ekstrakcją korzeni (Ryc. 7.3). Korzenie drzew pełnią kluczową rolę w zatrzymywaniu miedzi w glebie, a ich usunięcie może prowadzić do uwolnienia miedzi, co z kolei może skutkować jej zwiększoną akumulacją w roślinach.



Ryc. 7.3. Zawartość Cu w biomacie roślinnej w okresie pomiarowym

Zwiększona zawartość Cu w biomacie roślinnej wynikała prawdopodobnie z rozkładu korzeni wyciętych / powalonych drzew. Może prowadzić to do interakcji z innymi pierwiastkami, przede

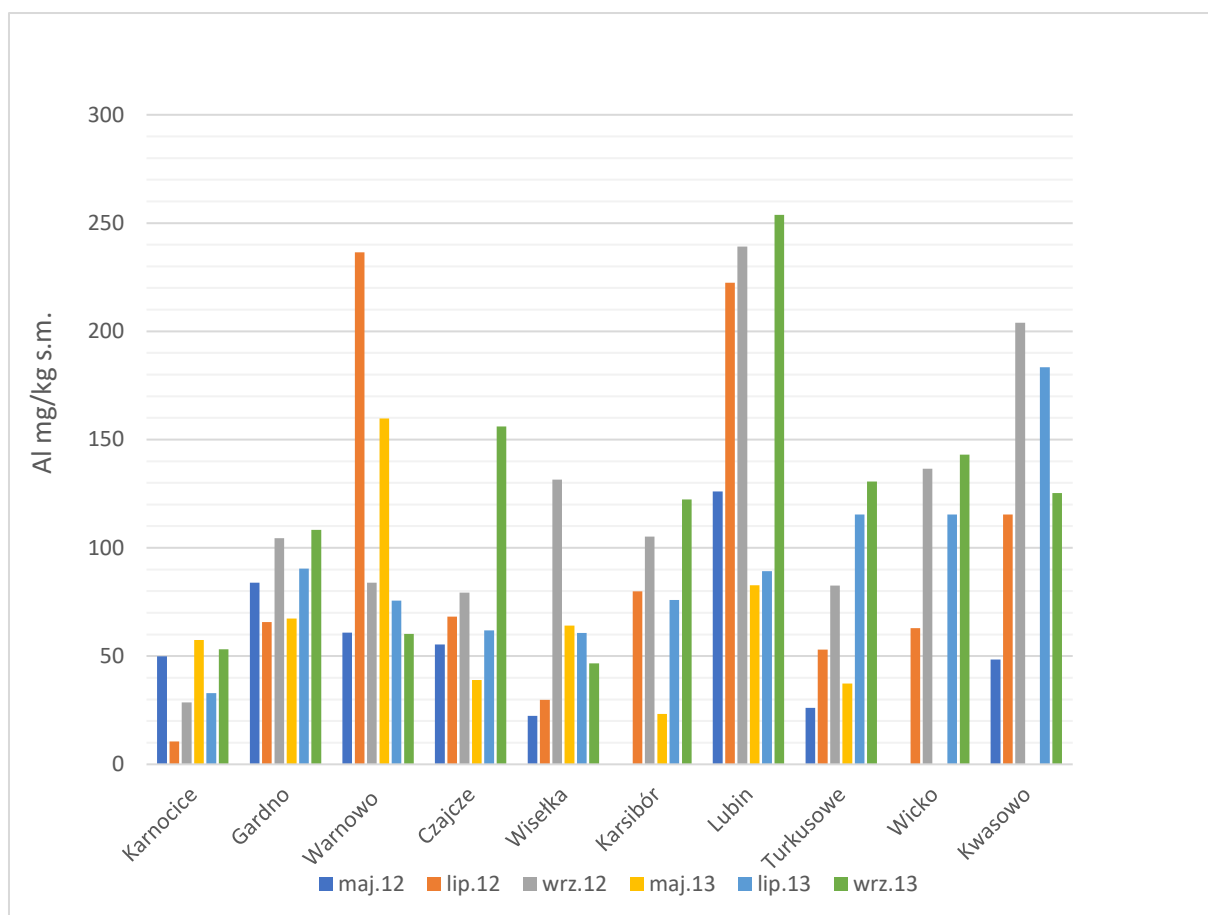
wszystkim Fe, Mn, Mo, Zn, co ograniczy pobieranie danych metali. W tym wypadku wzrost zawartości Cu prawdopodobnie obniżył zawartość Fe.

Z racji na specyficzną odpowiedź siedliska roślinnego na wyrąb drzew lub pojawienie się wiatrołomów zawartość Cu można zastosować jako chemioindykator odpowiedzi stresowej geoekosystemu na powyższe zdarzenia.

4. **Zawartość glinu (Al)** – Glin jest jednym z najobficiej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej, stanowiącym istotny składnik wielu gleb. Jednakże, w warunkach niskiego pH (poniżej 5), glin może występować w formie jonowej (Al^{3+}), która jest toksyczna dla roślin i może mieć negatywny wpływ na ekosystem. W takich kwaśnych glebach zwiększone stężenie jonów glinu prowadzi do zakłóceń w pobieraniu wody i składników odżywczych, w szczególności fosforu. Zjawisko to objawia się zahamowaniem wzrostu korzeni, chlorozy młodych liści, a także ogólnym zredukowaniem wzrostu rośliny.

Toksyczność glinu wynika z jego zdolności do interferowania z procesami metabolicznymi w roślinach. Glin może zaburzać funkcjonowanie błon komórkowych, prowadząc do zmniejszenia przepuszczalności dla wody i składników odżywczych, co w konsekwencji prowadzi do ich niedoborów i stresu roślinnego (Kochian, 1995).

W badaniach nad roślinami liściastymi, takimi jak grab, przeprowadzonych w okolicach Zalewu Szczecińskiego (stanowisko Lubin), zaobserwowano znaczny wzrost stężeń glinu w liściach w trakcie sezonu wegetacyjnego (Ryc. 7.4). Jest to zgodne z wcześniejszymi obserwacjami Kabaty-Pendias, która już w latach 90. zwracała uwagę na akumulację glinu w tkankach roślin, szczególnie w środowiskach o niskim pH (Kabata-Pendias i in. 1993; Kabata-Pendias 2000). Interesujący jest również fakt, że u roślin jednoliściennych, takich jak trawy, koncentracja glinu jest zazwyczaj mniej widoczna niż u roślin dwuliściennych, co może wynikać z różnic w mechanizmach obronnych roślin przed toksycznością metali ciężkich. Niemniej jednak, nawet w tych roślinach toksyczne efekty glinu mogą się manifestować, zwłaszcza w warunkach silnie zakwaszonych gleb.



Ryc. 7.4. Zawartość Al w biomacie roślinnej w okresie pomiarowym

Z danych pomiarowych wynika, że najniższe stężenia Al występują zazwyczaj na początku sezonu wegetacyjnego (z wyjątkiem stanowiska Karnocice). Pomimo stosunkowo niskiej zawartości glinu w glebie w Lubinie, jego koncentracja w liściach grabu (*Carpinus betulus*) jest bardzo wysoka, sięgająca nawet 251 mg/kg s.m. Prawdopodobnie jest to związane z niskim pH gleby na tym stanowisku oraz rozbudowanym systemem korzeniowym drzewa, który umożliwia selektywne wychwytywanie glinu przez korzenie. Wysokie stężenia Al obserwuje się również w Warnowie i na Karsiborze pomimo wysokiego pH. W tym wypadku duża wilgotność gleby ułatwia jego transport do korzeni roślin.

Badania nad toksycznością glinu są kluczowe dla zrozumienia jego wpływu na roślinność w ekosystemach o kwaśnym odczynie, takich jak te wokół Zalewu Szczecińskiego. Monitorowanie zawartości glinu w glebach i roślinach pozwala na lepsze zarządzanie składnikami geosystemów oraz podejmowanie odpowiednich działań ochronnych.

8. Wnioski

Środowisko Wolińskiego Parku Narodowego (WPN) cechuje się dużym zróżnicowaniem, co potwierdzają wyniki badań poszczególnych stanowisk. To zróżnicowanie wynika zarówno z naturalnych warunków geograficznych, jak i z różnego stopnia wpływu antropopresji. Wybrane stanowiska pomiarowe dobrze odzwierciedlają te różnice. Stanowiska takie jak Warnowo, Karsibór i Wicko Małe znajdują się na obrzeżach Parku, gdzie presja człowieka jest wyraźnie widoczna, a ochrona gatunkowa roślin i zwierząt schodzi na dalszy plan. W tych miejscach działalność ludzka, zarówno turystyczna, jak i gospodarcza, wpływa na lokalne ekosystemy, powodując zmiany w ich strukturze i funkcjonowaniu. Z kolei stanowiska Turkusowe i Kwasowo reprezentują obszary, gdzie obecnie działalność człowieka jest niewielka, jednak same siedliska roślinne zostały silnie przekształcone w przeszłości. Chociaż dzisiejsza aktywność ludzka jest tam ograniczona, skutki dawnych ingerencji wciąż są widoczne w zmienionej strukturze roślinności i gleb. Stanowiska takie jak Gardno, Czajcze, Lubin i Wiselka to obszary o niskiej antropopresji, gdzie ruch turystyczny jest niewielki lub całkowicie uniemożliwiony. W tych miejscach ekosystemy zachowały swój bardziej naturalny charakter, a obecność człowieka ma minimalny wpływ na lokalne środowisko.

Na terenie otuliny WPN brak jest działalności przemysłowej, a w badaniach nie odnotowano przekroczeń norm dotyczących stężenia metali ciężkich – ich ilość była poniżej granicy oznaczalności. Wyniki pomiarów wskazują raczej na niedobory niektórych pierwiastków w analizowanych komponentach środowiska, niż na ich nadmiar, co sugeruje, że środowisko Parku nie jest zanieczyszczone w znaczącym stopniu.

Chociaż człowiek przyczynił się do wielu przekształceń geoeosystemów WPN, szczególnie na obrzeżach, to główne obszary parku wciąż pozostają pod ścisłą ochroną. Zróżnicowanie stanowisk w WPN pokazuje, że mimo lokalnych przekształceń, teren ten zachowuje swój unikalny charakter i bogactwo przyrodnicze, które wymagają dalszego monitorowania i ochrony.

Praca miała na celu spojrzenie na badania fizykochemiczne środowiska z innej perspektywy. Ocena jakości środowiska lub jego fragmentu na podstawie pomiarów ilościowych określonych substancji może dostarczać mylnych informacji o kierunku i tempie zmian w środowisku. Wyniki pomiarów poszczególnych parametrów fizykochemicznych oraz chemicznych potwierdziły, że zawartość pierwiastków w formie jonowej lub cząsteczkowej jest zmienna w czasie w różnych komponentach środowiska. Zjawisko to jest związane z okresem

wegetacyjnym, a tym samym z różnym zapotrzebowaniem organizmów na poszczególne makro- i mikroskładniki w ciągu roku.

Dynamika przemieszczania się substancji w geosystemie wynika z dostaw energii i wody. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się tempo rozpuszczania materii w wodzie oraz prężność pary wodnej (VanLoon, Duffy 2008). Dlatego wyznaczenie wartości granicznych poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wód czy gleb powinno opierać się na uwzględnieniu sezonowości tych wskaźników. Obecne normy i przepisy mogą prowadzić do błędnej klasyfikacji jakości wód w zbiornikach oraz ich gospodarczego wykorzystania. Podobne zjawisko, choć na mniejszą skalę, można zaobserwować w przypadku klasyfikacji bonitacyjnej gruntów, ze względu na bardziej stabilny skład.

Praca zawiera luki w oznaczeniach, co daje niepełną wiedzę o charakterystykach chemicznych badanych stanowisk. Jest to związane zarówno z ograniczeniami ekonomicznymi, jak i logistycznymi – wykonanie pełniejszych pomiarów przez jedną osobę na 10 stanowiskach, rozproszonych na dużej powierzchni, w ciągu kilku dni pomiarowych było niemożliwe. Dodatkowo, część materiału do badań pochodziła z obszaru chronionego, gdzie zgodę na pobór materiału ograniczono do niewielkich próbek wód powierzchniowych, gleby i biomasy roślinnej.

Okres pomiarowy (2 lata) jest zbyt krótki, aby dokonać fundamentalnych odkryć dotyczących rzeczywistych trendów zmian w danym geosystemie. Jednak obserwacje prowadzone przez kolejne 10 lat wizji lokalnych na obszarze badań jednoznacznie wskazują, że wyspa Wolin, a z nią tereny Wolińskiego Parku Narodowego, dynamicznie zmienia się pod wpływem antropopresji. Zmiany te wynikają z rozbudowy:

- miejscowości nadmorskich: Międzyzdrojów, Wisetki;
- sieci gazowej prowadzącej do Terminalu LNG w Świnoujściu (gazoportu), która przebiega przez Woliński Park Narodowy (WPN) lub jego otulinę;
- drogi ekspresowej S3 do Świnoujścia.

Silna antropopresja uniemożliwiłaby dziś pobór próbek do badań na niektórych stanowiskach. Stanowisko Wicko Małe szczególnie się zmieniło – w miejscu poboru wody powierzchniowej znajduje się obecnie strefa kontrolowana gazociągu wysokiego ciśnienia, natomiast w lokalizacji poboru próbek gleby i biomasy roślinnej wykonawcy drogi S3 składają wykarczowane korzenie drzew, co prawdopodobnie wpłynie na siedlisko odradzającego się dębu.

Przechodząc do wyników badań, można stwierdzić, że praca pozwoliła określić lub potwierdzić kilka parametrów chemicznych i fizykochemicznych, które mogą pełnić rolę chemoindykatorów. Spośród wszystkich stanowisk najmniej narażone na antropopresję okazały się Gardno, Czajcze oraz Lubin. Wynika to z ograniczonego ruchu turystycznego oraz znacznej odległości od gospodarstw domowych w tych miejscach. Najbardziej narażone na wpływ działalności człowieka są natomiast stanowiska Warnowo, Karsibór i Wicko Małe. Warto zauważyć, że pojedynczy wynik pomiaru nie zawsze odzwierciedla rzeczywisty stan tych geoekosystemów. Bardziej znacząca jest nagła zmiana wartości parametru w ciągu roku, która może wskazywać na zaburzenia w ekosystemie. W wymienionych stanowiskach o podwyższonym ryzyku, wyniki pomiarów często były dobre i zgodne z wymogami prawnymi, ale w kolejnych odczytach ulegały gwałtownym zmianom. Dynamika procesów zachodzących w tych ekosystemach jest wysoka, co sugeruje, że układ ten ma zaburzoną równowagę chemiczną (Ufnalski 2004). W przypadku stanowisk nadzalewowych, takich jak Karnocice i Lubin, choć wyniki pomiarów były zróżnicowane w ciągu roku, wykazywały pewną powtarzalność w kolejnym roku pomiarowym, co może wskazywać na bardziej stabilne warunki w tych ekosystemach.

Badania potwierdziły, że pierwiastki biogenne, kluczowe dla rozwoju organizmów żywych, powinny być mierzone z uwzględnieniem sezonowej zmienności poszczególnych substancji, zależnie od okresu wegetacyjnego gatunków dominujących w danym geoekosystemie. To one wymuszają pobieranie z gleby i wód składników pokarmowych, przede wszystkim związków azotu i fosforu. Wpływ związków biogenych na środowisko jest szeroko opisany w literaturze – ich nadmiar może przyspieszać sukcesję geoekosystemów, a ich niedobór może prowadzić do zaniku określonych gatunków lub ich wyparcia przez gatunki obce (Dudzik i in. 2010; Traczewska 2011; Brühl, Zaller 2019).

W pracy zaproponowano nowy chemoindykator, wskaźnik β , który zestawia dwie formy azotu: azotanową (NO_3^-) oraz amonową (NH_4^+). Pozwala on określić charakter warunków panujących w badanym materiale (wodzie lub glebie) i czy dominują w nim procesy utleniające czy redukujące. Współczynnik 3,44 uwzględnia masy molowe jonów, odnosząc wyniki do ilości azotu dostępnego w próbce. Wskaźnik pozwala określić moment, w którym roślina zaczyna i kończy okres wegetacji. Jako chemoindykator ma zastosowanie głównie do roślin zrzucających liście na zimę lub przy porównaniu liści z danego sezonu (dotyczy traw).

Ze względu na podwyższone zasolenie obszaru badań, zaleca się uwzględnienie w analizach chemicznych pomiarów przewodności, pH oraz zawartości metali, takich jak sód (Na), potas (K) i magnez (Mg). Zasolenie wpływa na specyficzne siedliska słonolubne, które mogą stanowić wskaźnik nasycenia solami środowiska lub podwyższonych stężeń metali

alkalicznych. Chemoindykatory mogą sygnalizować trendy zmian w geoekosystemie, podczas gdy same siedliska będą pełniły rolę biomonitorów, odzwierciedlając warunki kształtujące się przez dłuższy czas.

Wyniki badań laboratoryjnych pozwalają stwierdzić, że na terenach moreny czołowej stężenie manganu może wpływać na gospodarkę mineralną roślin. Jest to prawdopodobnie związane z interakcją związków manganu z żelazem, które zastępują kationy żelaza w procesach biochemicznych. Zaproponowano chemoindykator stosunku Fe/Mn w biomacie roślinnej. Gdy stosunek ten był wyższy niż 0,5 można było zaobserwować przebarwienia na liściach – nekrozy – u roślin wieloletnich (stanowiska Gardno, Turkusowe).

Niektóre substancje uaktywniają się w specyficznych warunkach, co sprawia, że warto uwzględnić je w badaniach jako selektywne chemoindykatory. Dotyczy to np. pomiarów zawartości glinu w geoekosystemach z kwaśnymi glebami o pH poniżej 5,0 (Gardno, Czajcze, Kwasowo, Lubin, Turkusowe) lub pomiarów chlorków w geoekosystemach o dużym zasoleniu (Gardno, Wiselka, Kwasowo, Karsibór).

W badaniach środowiskowych kluczowe jest zrozumienie, że nie wynik pomiaru, a konsekwencje związane z danym wskaźnikiem mają największe znaczenie. Środowisko narażone na stres związany ze zbyt dużym lub zbyt małym stężeniem określonych pierwiastków lub jonów może reagować w różny sposób: uruchomić mechanizmy obronne lub poddać się dynamicznym zmianom, które mogą prowadzić do zaniku siedliska danego gatunku. Bardzo ważne jest zatem poznanie różnych procesów i mechanizmów zachodzących w geoekosystemach.

Aby właściwie poznać procesy naturalne i ich wzajemne interakcje, badania powinny być prowadzone na terenach o ograniczonej antropopresji. To interdyscyplinarne zadanie wymaga zrozumienia zarówno procesów globalnych, jak i lokalnych.

W tym kontekście warto zwrócić uwagę na Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego (ZMŚP), którego celem jest dostarczanie danych pozwalających określić aktualny stan środowiska oraz w oparciu o wieloletnie cykle obserwacyjne, przedstawić krótkoterminowe i długoterminowe zmiany środowiska w warunkach zmieniającego się klimatu i narastającej antropopresji. Sieć stacji bazowych ZMŚP dostarcza informacji, na podstawie których możliwa jest budowa modeli funkcjonowania i przemian struktury krajobrazowej. Obecnie ilość oznaczeń wykonywanych w ramach ZMŚP jest ogromna. Znalezienie zależności pomiędzy badanymi parametrami oraz zdiagnozowanie nieistotnych czynników w danym geoekosystemie pozwoli na skoncentrowanie się na zmiennych, które mają wpływ na kształtowanie się środowiska.

Wyniki te podkreślają również potrzebę dalszych badań i aktualizacji baz danych geochemicznych, aby lepiej zrozumieć długoterminowe zmiany w ekosystemach poddanych różnym formom antropopresji. Wraz z postępem technologicznym oraz rozwojem narzędzi analitycznych, takich jak sztuczna inteligencja i uczenie maszynowe, możliwe stanie się bardziej precyzyjne modelowanie i prognozowanie zmian środowiskowych. To z kolei może prowadzić do bardziej efektywnego zarządzania zasobami naturalnymi oraz ochrony ekosystemów, szczególnie w obliczu globalnych wyzwań, takich jak zmiany klimatyczne, urbanizacja i intensyfikacja działalności rolniczej.

Ponadto, integracja wyników z różnych dziedzin nauk o Ziemi, takich jak geochemia, hydrologia, ekologia i geomorfologia, może znacząco wzbogacić zrozumienie procesów zachodzących w geosystemach. Dzięki takiej holistycznej perspektywie możliwe będzie nie tylko lepsze zrozumienie obecnych zmian, ale także przewidywanie przyszłych trendów, co ma kluczowe znaczenie dla długoterminowej ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju. W tym kontekście, ZMŚP odgrywa niezastąpioną rolę jako platforma monitoringu i badawcza, która dostarcza niezbędnych danych do podejmowania świadomych decyzji w zakresie polityki środowiskowej oraz zarządzania zasobami naturalnymi.

Literatura

- Adamczak A., Kucharczyk P., Kujawski M. (1989). Typy topoklimatu miasta i gminy Międzyzdroje, [w:] Kostrzewski A., Środowisko przyrodnicze i przestrzenna struktura społeczno – ekonomiczna miasta i gminy Międzyzdroje. *Monografia geograficzna*. Poznań, s.31-44.
- Albanese S., De Vivo B., Lima A., Cicchella D. (2007). Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93, 21–34. DOI: 10.1016/j.gexplo.2006.07.006.
- Atkins P.W. (2001). *Chemia fizyczna*. Wydawnictwo PWN, Warszawa. ISBN 9788301135027.
- Augustyniak H., Lesniewicz K., Rurek M. (2002). Promoters of higher plants mitochondrial genes. *Biotechnologia*, 3(58): 61-73.
- Bajor T. (2022). EKOSYSTEMY WODNE, PRZYRODA PARKU. Online: <https://arch.wolinpn.pl/przyroda-parku/ekosystemy-wodne/> (dostęp 03.09.2024)
- Bakker E., Kaszuba J., Hartog S., Hangx S. (2019). Chemo-mechanical behavior of clay-rich fault gouges affected by CO₂-brine-rock interactions. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 9(1), 19–36.
- Bates J.W., McNee P.J., McLeod A.R. (1996). Effects of sulphur dioxide and ozone on lichen colonization of conifers in the Liphook Forest Fumigation Project. *New Phytologist*, 132, 4, 653–60.
- Berg B., Laskowski R. (2006). Litter decomposition: a guide to carbon and nutrient turnover. *Advances in Ecological Research*, 38. Elsevier.
- Berger A.R. (1997). Assessing rapid environmental change using geoindicators. *Environmental Geology*, 32(1), 36–44.
- Bełtowska-Brzezińska M. (2009). PODSTAWY TERMODYNAMIKI CHEMICZNEJ skrypt do wykładów. Online: wbc.poznan.pl/Content/110270/index.pdf (dostęp 30.08.2024).
- Białański A. (2010). Podstawy analizy chemicznej. Tom 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. ISBN 9788301162825.
- Bochenek W., Józwiak M., Kijowska M., Kozłowski R. (2008). Zróżnicowanie opadu podkoronowego w wybranych ekosystemach leśnych w Górach Świętokrzyskich i Beskidzie Niskim. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 9, 47–55.
- Bochenek W., Kijowska-Strugała M., Kiszka K., (2018). Wieloletnie tendencje warunków klimatycznych w Szymbarku na podstawie wybranych wskaźników. *Przegląd Geograficzny*, 90, 1, s. 35-52.
- Borja A. (2018). Testing the efficiency of a bacterial community-based index (microgAMBI) to assess distinct impact sources in six locations around the world. *Ecological Indicators*, 85, 594-602. DOI: 10.1016/j.ecolind.2017.11.018
- Borowiec S. (1974). Gleby Wolińskiego Parku Narodowego. *Sylvan*, nr 5, 43 -52.
- Borówka R. (2002). *Przyroda Pomorza Zachodniego*. Oficyna In Plus, Szczecin.
- Borysiak J. (2022). Adaptacyjne strategie roślin naczyniowych klifu wybrzeża Bałtyku Południowego w Wolińskim Parku Narodowym. In: A. Kostrzewski, J. Szpikowski, M. Majewski (Eds.), *Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Współczesne przemiany naturalne i antropogeniczne środowiska przyrodniczego zlewni rzecznych i jeziornych*. Biblioteka Monitoringu Środowiska 32. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań: 216–227. DOI: 10.12657/9788379864485-17

- Borysiak J., Czyryca P., Stępniewska M. (2024). Erosion Control Ecosystem Service Provided by *Salix Acutifolia* Willd. Neophyte on the South Baltic Coast: Insights from Wolin Island, Poland. *Quaestiones Geographicae*. DOI: 10.14746/quageo-2024-0023
- Brożek S., Zwydak M. (2003). Atlas gleb leśnych Polski, CILP Warszawa. ISBN 9788361633303
- Brühl C.A., Zaller J.G. (2019). Biodiversity decline as a consequence of an inadequate environmental risk assessment of pesticides. *Frontiers in Environmental Science*, 7, 177. DOI: 10.3389/fenvs.2019.00177
- Burak D.L., Fontes M.P., Santos N.T., Monteiro L.V.S., de Sousa Martins E., Becquer T. (2010). Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. *Geoderma*, 160(2), 131–142.
- Burger J., (2006). Bioindicators: Types, Develeopment, and Use in Ecological Assessment and Research. *Environmental Bioindicators* 1: 22–39.
- Chmielewski T.J. (2013). Systemy krajobrazowe. Struktura – funkcjonowanie – planowanie. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. ISBN 978-83-01-16878-0.
- Clark J.R., Patel, A.K., Simeonova, F.P. (2015). Environmental impacts on water quality and health: The role of pH in water chemistry and metal dissolution. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 7(4), 58-70.
- Choiński A., Kowalski G., Świrko A., Zimmer A. (1978). Stosunki wodne wyspy Wolin [w] Studia z geografii fizycznej i ekonomicznej wyspy Wolin, red. A. Kostrzewski. Wyd. UAM. Poznań, 32-56.
- Cressie N. (1990). The origins of kriging. *Math Geol* 22, 239–252. DOI: 10.1007/BF00889887.
- Degórska A., Białoskórska U., Typiak-Nowak D. (2011). Metodyczne aspekty pobierania próbek opadów do oznaczania zawartości metali. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 12, 21–29.
- Degórska A., Śnieżek T. (2006). Korelacja wysokości opadów na potrzeby szacowania ładunków zanieczyszczeń wnoszonych do podłoża z opadem atmosferycznym. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 7, 23–31.
- Degórski M. (2005). Dynamika procesów zachodzących w systemie przyrodniczym a kierunki zmian właściwości gleb w wybranych geoekosystemach. W: A. Kostrzewski & R. Kolander (red.), *Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego*, Poznań, 39-48.
- Dudzik P., Sawicka-Kapusta K., Tybik R., Pacwa K. (2010). Ocena stopnia zanieczyszczenia środowiska Wolińskiego Parku Narodowego metalami, dwutlenkiem siarki i azotem. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 11, 37-48.
- Dusza E. (2013). Zmienność natężenia ruchu turystycznego na obszarze Wolińskiego Parku Narodowego. *Problemy Ekologii Krajobrazu. Rekreacja w krajobrazach o wysokim potencjale*, Tom XXXIV, 275–279.
- Eijsackers H., Heimbach F., Donker M.H. (1995). *Ecotoxicology of Soil Organisms*. CRC Press.
- Fierer N., Jackson R.B. (2006). The diversity and biogeography of soil bacterial communities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(3), 626-631. DOI: 10.1073/pnas.0507535103.
- Giller K.E., Witter E., McGrath S.P. (1998). Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 30(10), 1389-1414. DOI: 10.1016/S0038-0717(97)00270-8.

- Goodchild M., Haining R., Wise S. (1992). Integrating GIS and spatial data analysis: Problems and possibilities. *International Journal of Geographical Information System*, 6(5), 407–423.
- Graniczny M., Janicki T., Kowalski Z., Uścińowicz S., Zachowicz J. (2004). Geoindykatory strefy brzegowej — rejestracja i analiza procesów i zjawisk. *Przegląd Geologiczny*, 52(1), 47–54.
- Hawksworth D.L., Rose F. (1976). Lichens as pollution monitors. *The Institute of Biology's Studies in Biology* no. 66.
- Hinsinger P. (2001). Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review. *Plant and Soil*, 237, 173–195. DOI: 10.1023/A:1013351617532.
- Jaśkowska A. (2008). Ultraślaba luminescencja glonów Characeae jako metoda oceny stanu środowiska wodnego. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, t. 52.
- Jaszczak R. (2005). Defoliation of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) Crowns of the IIIIRD and IVTH age classes and its significance for the interpretation of results of forest monitoring in Poland. *Acta Scientiarum Polonorum*, 4(2), 25-34.
- Jianhua M., Yongzhang Z., Yijun Z., Luhao H., Hanyu W., Lujia N., Xinhui Y., Wei C. (2024). Advances in Geochemical Monitoring Technologies for CO₂ Geological Storage. *Sustainability*, 16(16), 6784. DOI: 10.3390/su16166784.
- Jóźwiak M. (2007). Kumulacja metali ciężkich i zmiany morfologiczne w plechach porostu *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 8, 51-56.
- Kabata-Pendias A. (1999). Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 364.
- Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H., Witek T. (1993). Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. *Ramowe wytyczne dla rolnictwa*. Seria P (53), Wyd. IUNG, Puławy: 20.
- Kabata-Pendias, A. (2000). Trace Elements in Soils and Plants. *CRC Press*, DOI: 10.1201/9781420039900.
- Kączkowski J. (1985). *Biochemia roślin. T. 2, Metabolizm wtórny*. PWN, Warszawa.
- Khalidy R., Santos R.M. (2021). Assessment of geochemical modeling applications and research hot spots—a year in review. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, 3351–3374. DOI: 10.1007/s10653-021-00862-w.
- Kochian L.V. (1995). Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 46, 237-260. DOI: 10.1146/annurev.pp.46.060195.001021.
- Kondracki J. (2012). Geografia regionalna Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, ISBN 9788301160227.
- Kopcewicz J., Lewak S. (2015). Fizjologia roślin. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa ISBN 9788301207199.
- Kostrowicki A. S., Roo-Zielińska E., Solon J. (1991). Ocena stanu i przekształceń środowiska na podstawie wskaźników geobotanicznych.
- Kostrzewski A. (1986). Woliński Park Narodowy. *Monografia geograficzna*. SKNG UAM, Poznań.

- Kostrzewski A. (1993). Geosystem obszarów nizinnych – koncepcja metodologiczna. In *Geosystem obszarów nizinnych*, Komitet Naukowy przy Prezydium PAN „Człowiek i Środowisko”, Zeszyty Naukowe 6.
- Kostrzewski A., Kolander R., Szpikowski J. (2002). Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. W: M. Landsberg-Ucziwek (red.), *Raport o stanie środowiska w województwie zachodniopomorskim w roku 2001*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Szczecin: 151–166.
- Kostrzewski A., Kruszyk R., Kolander R. (2006). Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Zasady organizacji, system pomiarowy, wybrane metody badań. Online: staff.amu.edu.pl/~zmsp/wyt2006/wyt2006.html (dostęp 24.08.2023).
- Kostrzewski A., Majewski M. (2021). Stan i przemiany środowiska przyrodniczego geosystemów Polski w latach 1994-2015 w oparciu o realizację programu Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. Warszawa, ss.583, ISBN 978-83-63016-38-8.
- Kostrzewski A., Majewski M. (2021). *Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. Organizacja, system pomiarowy, metody badań. Wytyczne do realizacji*. Warszawa, ss.377, ISBN 978-83-7986-358-7.
- Kostrzewski A., Mazurek M., Stach A. (1995). *Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Zasady organizacji, system pomiarowy, wybrane metody badań*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, ss. 255, ISBN 83-86676-68-X.
- Kostrzewski A., Strykiewicz T. (2003). Indywidualność przyrodnicza geosystemu Wolińskiego Parku Narodowego i jego znaczenie jako instytucjonalno-prawnej formy ochrony przyrody. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań.
- Kostrzewski A., Szpikowski J., Domańska M. (2006). Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Funkcjonowanie, tendencje rozwoju, zagrożenie i ochrona środowiska przyrodniczego Polski. *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Storkowo, ss. 204, ISBN 978-83-936530-0-4.
- Kostrzewski A., Szpikowski J. (2012). Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Funkcjonowanie geosystemów w różnych strefach krajobrazowych Polski. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Stacja Geoekologiczna UAM w Storkowie, 222 s., ISBN 9788393653003.
- Kostrzewski A., Zwoliński Z. (1986). Kartowanie morfologiczne współczesnego systemu denudacyjnego wybrzeży klifowych Wyspy Wolin: propozycja sygnatury. *Spraw. PTPN*, 103, 49–52.
- Kowalkowski A., Józwiak M., Kozłowski R. (2002). Metoda badania wpływu wód opadowych na właściwości gleb leśnych. *Regionalny Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce: 45–52.
- Kovács M. (1992). Biological indicators in environmental protection. *Ellis Horwood*, New York.
- Kozłowski R. (2006). Właściwości fizykochemiczne i chemizm opadu podkoronowego na terenie *Białego Zagłębia*. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 7, 41–49.
- Kozłowski R., Józwiak M. (2013). Chemical Denudation in a Geosystem in Acid Immission Conditions/Denudacja. *Ecological Chemistry and Engineering S 20* (1), 41–54.
- Kruszyk R. (2003). Wpływ roślinności na właściwości fizykochemiczne opadów atmosferycznych. W: Kostrzewski A., Szpikowski J. (red.), *Funkcjonowanie geosystemów zlewni rzecznych 3*, Poznań: 149-160.
- Kubiak M. (2013). Związki temperatury powierzchni terenu z wybranymi elementami środowiska geograficznego wyspy Wolin. AMUR. Online:

<https://repozytorium.amu.edu.pl/items/716504d4-6f1e-4b79-afd2-022f7d3ea873/full>
(dostęp 10.09.2024)

- Li H., Santos F., Butler K., Herndon E. (2021). A Critical Review on the Multiple Roles of Manganese in Stabilizing and Destabilizing Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 55, 18, 12136–12152. DOI: 10.1021/acs.est.1c00299.
- Lis J., Pasieczna A. (1998). Atlas geochemiczny aglomeracji szczecińskiej, cz. I, 1:200 000 *Państwowy Instytut Geologiczny*. Online: mapgeochem.pgi.gov.pl/wp-content/uploads/2021/09/Szczecin_cz1_pl_comp.pdf (dostęp 30.07.2024).
- Lis J., Pasieczna A. (2001). Tło geochemiczne i anomalie w środowiskach powierzchniowych ziemi w Polsce. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, nr kol. 1512.
- Łeppek A. (2023). Woliński Bielik. *Kwartalnik Wolińskiego Parku Narodowego*. AGENT PR, 1. Online: <https://wopn.gov.pl/uploads/files/65b25c0511598410508264.pdf> (dostęp 12.03.2024)
- Mackenzie A., Ball A.S., Virdee S.R. (2005). *Ekologia. Krótkie wykłady*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa ISBN 9788301144647.
- Marschner H. (2011). *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press. DOI: 10.1016/C2009-0-63043-9.
- Markert B.A., Breure A.M., Zechmeister H.G. (2003). *Bioindicators and Biomonitors, Principle, Concepts and Applications*. Elsevier, Amsterdam, Boston.
- Markert B.A. (1993). Instrumental Analysis of Plants, in: *Plants as Biomonitors*. W: B. Markert (red.), *VCH Verlagsgesellschaft*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, p. 644.
- Markert B.A. (2008) From biomonitoring to integrated observation of the environment – the multi-markered bioindication concept. *Ecological Chemistry and Engineering*. 15(3): 315–330
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. (2000). Geochemical background–can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), 990–1000. DOI: 10.1007/s002549900084.
- Matusiewicz H. (2004). Metody rozkładu próbek na mokro w analizie śladowej. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, Vol. 11, nr S4, 463-498.
- Matuszkiewicz J.M. (2007). *Zespoły leśne Polski*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. ISBN 9788301145552.
- Mazurek M., Zwoliński Z. (2000). Funkcjonowanie wybranych geoekosystemów Polski w świetle pomiarów monitoringowych w roku hydrologicznym 1999. Online: staff.amu.edu.pl/~zmsp/stan99/stan99.html (dostęp 30.08.2023).
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A. (2007). *Podstawy geochemii środowiska*. Wydaw. Nauk.-Techn., Warszawa.
- Minczewki J., Marczenko Z. (2009a). *Chemia analityczna Tom 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. ISBN 9788301141561
- Minczewki J., Marczenko Z. (2009b). *Chemia analityczna Tom 2. Chemiczne metody analizy ilościowej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. ISBN 9788301141578
- Musiaka Ł. (2014). Wolin i Uznam - obszar pogranicza czy centrum regionu? Historyczne i współczesne uwarunkowania funkcjonowania wysp. *Acta Universitatis Lodziensis. Folia Geographica Socio-Oeconomica*, 73-95.
- Mocek A. (2014). *Gleboznawstwo*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. ISBN 9788301179946

- Namieśnik J. (2000). Trends in Environmental Analytics and Monitoring. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 30, 2000 - Issue 2-3, 221-269. DOI: 10.1080/10408340091164243.
- Ogórkiewicz I., Rejkiewicz J. (1992). Bilans radiacyjny Wielkopolskiego Parku Narodowego. *Morena*, Prace Wielkopolskiego Parku Narodowego, Wielkopolski Park Narodowy, człowiek i środowisko- wybrane problemy, t.1 15-18.
- Osadczyk A. (2004). Zalew Szczeciński: środowiskowe warunki współczesnej sedymentacji lagunowej. *Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego*, t. 632, Szczecin. ISBN 83-7241-436-X.
- Paszyński J. (1980). Metody sporządzania map topoklimatycznych. Metody opracowań topoklimatycznych. *Dokumentacja Geograficzna*, 3: 13–28.
- Piotrowska H., Celiński F. (1965). Zespoły psammofilne wysp Wolina i południowo-wschodniego Uznamu. *Bad. Fizjograf. Nad Polską Zach.*, seria B, T. XVI, s. 123-170.
- Pazdro K., Rola-Noworyta A. (2014). *Chemia Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów*. Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa.
- Poleszczuk G. (1994a). Ekosystemy wodne Wolińskiego Parku Narodowego. *Klify (Biul. Wolińskiego Parku Narodowego)*, 1, 99-117.
- Poleszczuk G. (1994b). Kryteria oceny stanu środowiska wodnego w otulinie WPN. *Mater. Warsztatów Ekologicznych: Program Zagospodarowania i Rozwoju Wyspy Wolin*. Wyd. Woliński Park Narodowy, Międzyzdroje, 131-135.
- Poleszczuk G. (1997). Chemiczna charakterystyka toni wodnej Zalewu Szczecińskiego (Zalewu Wielkiego) jako siedliska ichtiofauny. *Rozpr. AR w Szczecinie*, 179, 1-102.
- Pytel J. (2014). Ocena akumulacji wybranych metali ciężkich (Pb, Zn, Ni, Cd) w materiale roślinnym zbiorowisk żywej buczyny z podwiązku *Dentario Glandulosae* – *Fagenion* na terenach chronionych o zróżnicowanej antropopresji. *Rocznik Świętokrzyski. Ser. B – Nauki Przyr.*, 35, 61-80.
- Radziejewska T., Schernewski G. (2006). The Szczecin (Oder-) Lagoon. *Ecology of Baltic Coastal Waters*, 115-129. DOI: 10.1007/978-3-540-73524-3_5.
- Reimann C., De Caritat P. (2000). Chemical Elements in the Environment. *Facts Heets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Vol. 137, 593-598.
- Reimann C., Garrett R. G. (2005). Geochemical background—concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350(1–3), 12–27. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.047.
- Richling A. (2007). *Geograficzne badania środowiska przyrodniczego*. PWN, Warszawa. ISBN 8301149035.
- Richling A., Solon J. (2002). *Ekologia krajobrazu*. PWN, Warszawa, s. 217. ISBN 9788301167332.
- Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2021 poz. 1475).
- Schindler D.W. (2006). Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnol. Oceanogr.*, 51(1, part 2), 356–363.
- Serwis Geoportal. Online: <https://www.geoportal.gov.pl/> (dostęp 15.09.2024)
- Serwis Hydroportal. Online: https://wody.isok.gov.pl/imap_kzgw/ (dostęp 04.09.2024)
- Serwis Państwowego Instytutu Geologicznego. Online: <https://geolog.pgi.gov.pl> (dostęp 14.09.2024)

- Serwis pogodowy modeli klimatycznych i pogodowych Meteoblue. Online: <https://www.meteoblue.com> (dostęp 09.09.2023)
- System Informacji Przestrzennej Województwa Zachodniopomorskiego. Online: <https://zachodniopomorskie.e-mapa.net/> (dostęp 06.09.2024)
- Smith K.V., Johnston J.H. (2001). Changes in Water pH Due to Environmental Factors and Its Effect on Aquatic Life. *Environmental Science & Technology*.
- Solon J. (1999). Integrating Ecological and Geographical (biophysical) principles in studies of landscape systems. W: John A. Wiens, Michael R. Moss (Red.), *Issues in Landscape Ecology*, IALE Fifth World Congress, Snowmass Village, Colorado, USA, 22-27.
- Solon J., Borzyszkowski J., Bidłasik M., Richling A., Badora K., Balon J., Brzezińska-Wójcik T., Chabudziński Ł., Dobrowolski R., Grzegorzczak I., Jodłowski M., Kistowski M., Kot R., Krąż P., Lechnio J., Macias A., Majchrowska A., Malinowska E., Migoń P., Myga-Piątek U., Nita J., Papińska E., Rodzik J., Strzyż M., Terpiłowski S., Ziąja W. (2018). Physicogeographical mesoregions of Poland: Verification and adjustment of boundaries on the basis of contemporary spatial data. *Geographia Polonica*, 91(2), 143-170.
- Sołowiej D. (1982). *Krajobrazy litogeochemiczne Kotliny Odolanowskiej*. Wydawn. Nauk. Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, nr 30.
- Stumm W., Morgan J.J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Edition. Wiley-Interscience.
- Szoszkiewicz K., Golis A. (2003). Bioindykacja metodą oceny środowiska. *Ten Świat*, 2.
- Szpiłkowska G.M., Szpiłkowski J. (2012). Właściwości fizykochemiczne wód rozlewisk bobrowych w dolinie Kłudy (górną Parsętą). *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 13, 95-101.
- Szpiłkowski J. (2012). Stan geosystemów Polski w roku 2011 na podstawie badań Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego (z wykorzystaniem wybranych geoindikatorów), Storkowo. Online: https://centrumzmsp.web.amu.edu.pl/wp-content/uploads/2020/11/raport_2011.pdf (dostęp 06.07.2024)
- Szwejkowska A., (2006). *Fizjologia roślin*. Naukowe UAM, Poznań. ISBN 9788323208150.
- Świercz A. (2004). Rola biowskaźników w monitoringu zanieczyszczeń środowiska i rekultywacji terenów przemysłowych. In M. Strzyż (Ed.), *Perspektywy rozwoju regionu w świetle badań krajobrazowych. Probl. Ekologii Krajobrazu PAEK*, Kielce, 235-241.
- Taylor G., Dobson M.C. (1989). Photosynthetic characteristics, stomatal responses and water relations of *Fagus sylvatica*: impact of air quality at a site in southern Britain. *New Phytol* 113:265–273. DOI: 10.1111/j.1469-8137.1989.tb02403.x
- Tejada M. (2009). Application of different organic wastes in a soil polluted by cadmium: Effects on soil biological properties. *Geoderma*, 153, 254–268.
- Traczewska T.M. (2011). *Biologiczne metody oceny skażenia środowiska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław. ISBN 9788374935975.
- Tylkowski, J., (2014). Hydromorfologiczna ocena wód płynących wyspy Wolin z wykorzystaniem metody River Habitat Survey. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, Vol. 16, s. 75–84.
- Tylkowski J., Samołyk M. (2010). Monitoring fizykochemicznych właściwości pokrywy śnieżnej wyspy Wolin. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 11, 73-80.

- Tylkowski J., Samołyk M., Czyryca P., Winowski M. (2018). Raport z realizacji programu badawczo-pomiarowego ZMŚP w Stacji Bazowej Wolin w 2017 roku. *Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Stacja Monitoringu Środowiska Przyrodniczego w Białej Górze*.
- Tylkowski J., Winowski M., Hojan M., Czyryca P., Samołyk M. (2021). Influence of hydrometeorological hazards and sea coast morphodynamics on development of *Cephalanthero rubrae*-Fagetum (Wolin Island, the Southern Baltic Sea). *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 21, 363–374. DOI: 10.5194/nhess-21-363-2021.
- Ufnalski W. (2004). Równowagi jonowe. Algorytmy obliczenia i symulacje komputerowe. WNT, Warszawa, ISBN 83-204-2985-4.
- VanLoon G.W., Duffy S.J. (2008). *Chemia środowiska*. PWN, Warszawa. ISBN 9788301153243.
- Wiłkomirski B. (2013). History of bioindication (Historia bioindykacji). *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 14, 137–142.
- Wittig R. (1993). General aspects of biomonitoring heavy metals by plants. W: B. Markert (red.), *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Environment*. VCH, Weinheim, pp. 3-27.
- Williams L.E., Miller A.J. (2001). Transporters responsible for the uptake and partitioning of nitrogenous solutes. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 52, 659-88.
- Wojterski T. (1964). Bory sosnowe na wydmach nadmorskich na polskim. *Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauki, Prace Kom. Biol.* 28 (2): 3–217.
- Woś A. (1999). *Klimat Polski*. PWN, Warszawa. ISBN 8301127805.
- Wyka Ł. (2016). Zmienność sezonowa geoekosystemów Wolińskiego Parku Narodowego a zawartość metali w biomasie wybranych roślin. *Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego. Funkcjonowanie, tendencje rozwoju, zagrożenia i ochrona środowiska przyrodniczego Polski*. W: A. Kostrzewski, J. Szpikowski, M. Domańska. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa: 95 -97.
- Wyka Ł. (2020). Masa przede wszystkim. *Astronomia, APOGEE GAMES*, 7 (97), 78–79.
- Xu H., Zhang C. (2023). Development and applications of GIS-based spatial analysis in environmental geochemistry in the big data era. *Environmental Geochemistry and Health*, 45, 1079–1090. DOI: 10.1007/s10653-021-01183-8.
- Yaron B., Dror I., Berkowitz B. (2010). Contaminant geochemistry—a new perspective. *Naturwissenschaften*, 97:1–17.
- Yruela I. (2009). Copper in plants: acquisition, transport and interactions. *Functional Plant Biology*, 36(5):409-430. DOI: 10.1071/FP08288.
- Zapusek U., Lestan D. (2009). Fractionation, mobility and bio-accessibility of Cu, Zn, Cd, Pb and Ni in aged artificial soil mixtures. *Geoderma*, 154, 164–169.
- Zelinka M., Marvan P. (1961). Zur Präzisierung der biologischen Klassifikation der Reinheit fließender Gewässer. *Arch. Hydrobiol.*, 57, 389—407.
- Zwoliński Z. (1998). Geoindykatory w badaniach współczesnej dynamiki geoekosystemów. W: A. Kostrzewski (red.), *Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego. Funkcjonowanie i tendencje rozwoju geoekosystemów Polski*. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa: 163-167.
- Zwoliński Z. (2005). Geosukcesja w geomorfologii paraglacjalnej. W: M. Józwiak, R. Kozłowski (red.), *Funkcjonowanie obszarów polarnych oraz jego współczesne i reliktowe cechy w krajobrazach*. AŚ, Kielce: 165-169.

Zwoliński Z. (2021). Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Organizacja, system pomiarowy, metody badań. Wytyczne do realizacji. Kostrzewski A., Majewski M. (red.), *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Poznań, Bogucki Wydawnictwo Naukowe, s.306-320, ISBN 978-83-7986-358-7

Zwoliński Z. (2023). Erosion and sedimentation as drivers of dynamic geodiversity. *EGU General Assembly 2023*, Vienna, Austria, 24–28 Apr 2023, EGU23-10401. DOI: 10.5194/egusphere-egu23-10401.

Spis tabel

	Str.
Tab. 1.1. Klasyfikacja jakości wody wg systemu saprobowego	11
Tab. 2.1. Średnie miesięczne i roczne wartości elementów meteorologicznych w Stacji ZMŚP Wolin w okresie 2009-2015	24
Tab. 4.1. Uśrednione wyniki pH, SEC, redoks dla stanowisk pomiarowych	83
Tab. 4.2. Uśredniona zawartość jonów azotu w próbkach wody i gleby dla stanowisk pomiarowych	96
Tab. 4.3. Uśredniona zawartość jonów SO_4^{2-} w próbkach wody i gleby dla stanowisk pomiarowych	98
Tab. 4.4. Uśredniona zawartość jonów Cl^- i F^- w próbkach wody oraz Cl^- w glebie dla stanowisk pomiarowych	100
Tab. 4.5. Uśredniona zawartość jonów w próbkach wód powierzchniowych	102
Tab. 4.6. Uśredniona zawartość jonów i pierwiastków w pobranych próbkach gleby	103
Tab. 4.7. Uśredniona zawartość pierwiastków w pobranych próbkach biomasy roślinnej	104
Tab. 4.8. Tło geochemiczne dla obszaru stanowisk pomiarowych	106
Tab. 4.9. Porównanie zawartości poszczególnych pierwiastków do tła geochemicznego	107
Tab. 4.10. Porównanie zawartości poszczególnych substancji między komponentami woda – gleba	108
Tab. 4.11. Porównanie zawartości poszczególnych substancji między komponentami woda – biomasa	110
Tab. 4.12. Porównanie zawartości poszczególnych substancji między komponentami gleba – biomasa	110
Tab. 5.1. Zmienność stężeń NO_3^- w wodzie ciągu okresu pomiarowego	113
Tab. 5.2. Zmienność stężeń PO_4^{3-} w wodzie ciągu okresu pomiarowego	113
Tab. 5.3. Zmienność stężeń SO_4^{2-} w wodzie ciągu okresu pomiarowego	115
Tab. 5.4. Zmienność stężeń K^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego	119
Tab. 5.5. Zmienność stężeń Mg^{2+} w wodzie ciągu okresu pomiarowego	120
Tab. 5.6. Porównanie zawartości Mg do K (Mg/K) w próbkach wody morskiej lub wód mieszanych	120
Tab. 5.7. Zawartość Ca w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)	124
Tab. 5.8. Porównanie zawartość Fe do Mn w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)	128
Tab. 5.9. Porównanie zawartość Fe do Mn w biomacie pobieranych traw w ciągu roku (lata 2012-2023)	132
Tab. 7.1. Zestawienie wartości wskaźnika β w wodzie dla sezonu wegetacyjnego 2013 r.	148

Spis rycin

	Str.
Ryc. 2.1. Mapa litologiczno-stratygraficzna obszaru wyspy Wolin	21
Ryc. 2.2. Średni rozkład wiatrów na wyspie Wolin w latach 1995-2021	23
Ryc. 2.3. Średni rozkład temperatur, opadów i prędkości wiatrów na wyspie Wolin w latach 1992-2021	25
Ryc. 2.4. Dane historyczne średnich opadów atmosferycznych z lat 1992-2021 na wyspie Wolin	26
Ryc. 2.5. Dane historyczne nasłonecznienia z lat 1992-2021 na wyspie Wolin	27
Ryc. 2.6. Mapa podziału hydrograficznego dla wyspy Wolin	28
Ryc. 2.7. Mapa podziału hydrograficznego Pojezierza Wolińskiego	32
Ryc. 2.8. Mapa pokrycia terenu – wyspa Wolin wg CORINE Land Cover 2018	37
Ryc. 2.9. Ropucha szara (<i>Bufo bufo</i>)	40
Ryc. 2.10. Mikołajek nadmorski (<i>Eryngium maritimum</i>)	40
Rys. 2.11. Mapa antropopresji wyspy Wolin	42
Rys. 2.12. Zdewastowane siedlisko dębu, <i>Quercus-Fagetea</i> z <i>Leucobryo</i> 2023 r.	43
Ryc. 2.13. Podział WPN na geosystemy	44
Ryc. 3.1. Lokalizacja stanowisk pomiarowych	50
Ryc. 3.2. Stanowisko pomiarowe Gardno (widok na południowy wschód)	51
Ryc. 3.3. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Gardno	53
Ryc. 3.4. Stanowisko pomiarowe Gardno (widok na północny zachód)	53
Ryc. 3.5. Gleba – st. Gardno	53
Ryc. 3.6. Gardno Liście buka zwyczajnego (<i>Fagus sylvatica</i>) – st. Gardno	54
Ryc. 3.7. Stanowisko pomiarowe Warnowo	54
Ryc. 3.8. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Warnowo	55
Ryc. 3.9. Turzyca bagienna (<i>Carex limosa</i>) – st. Warnowo	55
Ryc. 3.10. Pozostałości odpadów biodegradowalnych – st. Warnowo	55
Ryc. 3.11. Stanowisko pomiarowe Czajcze (widok na południowy wschód)	56
Ryc. 3.12. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Czajcze	57
Ryc. 3.13. Stanowisko pom. Czajcze (widok na południowy zachód)	57
Ryc. 3.14. Liście buka zwyczajnego (<i>Fagus sylvatica</i>) – st. Czajcze	57
Ryc. 3.15. Gleba – st. Czajcze	57
Ryc. 3.16. Stanowisko pomiarowe Wisetka (widok na północ)	58
Ryc. 3.17. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Wisetka	59
Ryc. 3.18. Stanowisko pomiarowe Wisetka (widok na południowy zachód)	59
Ryc. 3.19. Gleba – st. Wisetka	59
Ryc. 3.20. Turzyca piaszkowa (<i>Carex arenaria</i>)	60
Ryc. 3.21. Stanowisko pomiarowe Kwasowo – miejsce poboru próbek wody	60

Ryc. 3.22. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Kwasowo	61
Ryc. 3.23. Stanowisko pomiarowe Kwasowo – miejsce poboru gleby i biomasy	62
Ryc. 3.24. Narecznica samcza (<i>Dryopteris filix-mas</i>)	62
Ryc. 3.25. Gleba – st. Kwasowo	62
Ryc. 3.26. Stanowisko pomiarowe Karnocice	63
Ryc. 3.27. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Karnocice	64
Ryc. 3.28. Trzcinnik piaskowy (<i>Calamagrostis epigeios</i>)	64
Ryc. 3.29. Gleba – st. Karnocice	64
Ryc. 3.30. Zalegający materiał organiczny i muszle – st. Karnocice	65
Ryc. 3.31. Stanowisko pomiarowe Lubin	65
Ryc. 3.32. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Lubin	66
Ryc. 3.33. Stanowisko pomiarowe Lubin – klif martwy	66
Ryc. 3.34. Grab pospolity (<i>Carpinus betulus</i>)	66
Ryc. 3.35. Gleba – st. Lubin	66
Ryc. 3.36. Stanowisko pomiarowe Turkusowe – miejsce poboru próbek wody	67
Ryc. 3.37. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Turkusowe	68
Ryc. 3.38. Stanowisko pomiarowe Turkusowe	68
Ryc. 3.39. Buk zwyczajny (<i>Fagus sylvatica</i>)	68
Ryc. 3.40. Gleba – st. Turkusowe	68
Ryc. 3.41. Stanowisko pomiarowe Wicko Małe – miejsce poboru próbek wody	69
Ryc. 3.42. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Wicko Małe	70
Ryc. 3.43. Stanowisko pomiarowe Wicko Małe – miejsce pomiaru gleby i biomasy	70
Ryc. 3.44. Dąb szypułkowy (<i>Quercus robur</i>)	70
Ryc. 3.45. Gleba – st. Wicko Małe	70
Ryc. 3.46. Stanowisko pomiarowe Karsibór (widok na północ)	71
Ryc. 3.47. Lokalizacja stanowiska pomiarowego Karsibór	72
Ryc. 3.48. Gleba – st. Karsibór	72
Ryc. 3.49. Sadziec konopiasty (<i>Eupatorium cannabinum</i>)	72
Rys. 4.1. Układ otwarty (lewy), zamknięty i izolowany	79
Ryc. 4.2. Uśredniona zawartość Na w wodzie i biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych	86
Ryc. 4.3. Uśredniona zawartość K w wodzie, glebie i biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych	87
Ryc. 4.4. Uśredniona zawartość Mg w wodzie, glebie i biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych	88
Ryc. 4.5. Uśredniona zawartość Fe w glebie i biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych	90
Ryc. 4.6. Uśredniona zawartość Mn w glebie i biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych	91
Ryc. 4.7. Uśredniona zawartość Cu w biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych	93
Ryc. 4.8. Uśredniona zawartość Al w glebie i biomacie roślinnej dla stanowisk pomiarowych	94

Ryc. 4.9. Uśrednione stężenie jonów PO_4^{3-} w próbkach wody oraz zawartość P glebie dla stanowisk pomiarowych	97
Ryc. 4.10. Zawartość Cl^- w próbkach wody dla stanowisk pomiarowych	101
Ryc. 5.1. Zmienność stężeń NO_3^- w wodzie ciągu okresu pomiarowego	114
Ryc. 5.2. Zmienność stężeń NH_4^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego	114
Ryc. 5.3. Zmienność stężeń SO_4^{2-} w wodzie ciągu okresu pomiarowego	116
Ryc. 5.4. Zmienność stężeń Cl^- w wodzie ciągu okresu pomiarowego	117
Ryc. 5.5. Zmienność stężeń Na^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego	117
Ryc. 5.6. Zmienność stężeń Na^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego dla stanowisk jezior bez miksji z wodami morskimi	118
Ryc. 5.7. Zmienność stężeń Na^+ w wodzie ciągu okresu pomiarowego dla stanowisk, które okresowo mieszają się z wodami Bałtyku	119
Ryc. 5.8. Zawartość Na w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)	121
Rys. 5.9. Aparat szparkowy igły sosny zwyczajnej wystawionej na działanie aerozoli – mikroskop skaningowy	123
Ryc. 5.10. Zawartość K w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)	123
Ryc. 5.11. Zawartość Mg w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)	125
Ryc. 5.12. Zawartość Fe w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)	126
Ryc. 5.13. Zawartość Mn w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)	126
Ryc. 5.14. Zawartość Zn w liściach buka w ciągu roku (lata 2012-2023)	127
Ryc. 5.15. Plamy na liściach buka st. Gardno	128
Ryc. 5.16. Plamy na liściach buka st. Turkusowe	128
Ryc. 5.17. Zawartość Na w biomacie pobieranych traw	129
Ryc. 5.18. Zawartość K w biomacie pobieranych traw	130
Ryc. 5.19. Zawartość Mg w biomacie pobieranych traw	130
Ryc. 5.20. Zawartość Fe w biomacie pobieranych traw	130
Ryc. 5.21. Zawartość Mn w biomacie pobieranych traw	131
Ryc. 5.22. Zawartość Zn w biomacie pobieranych traw	131
Ryc. 6.1. Stężenie jonów Ca^{2+} mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP	136
Ryc. 6.2. Stężenie jonów K^+ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP	136
Ryc. 6.3. Stężenie jonów Mg^+ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP	136
Ryc. 6.4. Stężenie jonów Na^+ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP	137
Ryc. 6.5. Stężenie jonów NH_4^+ mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP	137
Ryc. 6.6. Stężenie jonów NO_3^- mg/l w latach 2012-2013 w różnych elementach obiegu wody, stacja Grodno – opracowanie własne na podstawie danych ZMŚP	138

Ryc. 6.7. Procesy kształtujące geosystem – obieg materii i energii w środowisku	138
Ryc. 7.1. Stosunek zawartości Fe/Mn na wybranych stanowiskach pomiarowych	153
Ryc. 7.2. Plan gospodarowania wodami	155
Ryc. 7.3. Zawartość Cu w biomacie roślinnej w okresie pomiarowym	158
Ryc. 7.4. Zawartość Al w biomacie roślinnej w okresie pomiarowym	160