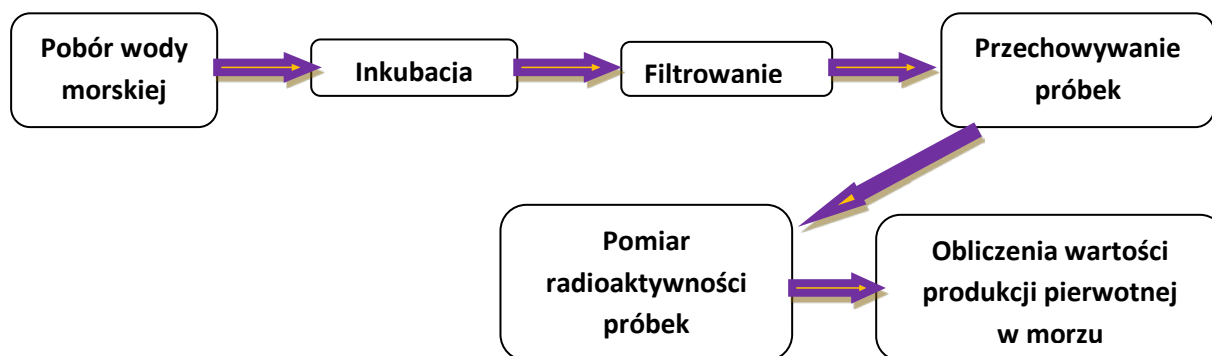


## Wyznaczanie wartości produkcji pierwotnej ( $P_t$ ) w morzu

źródło: Joanna Stoń-Egiert "Szczegółowy opis stosowanych procedur metodycznych i pomiarowych w celu wyznaczenia fizycznych i biogeochemicznych charakterystyk wody morskiej", raport naukowy opracowany w ramach projektu UDA-POIG.01.01.02-22-011/09 *Satelitarna Kontrola Środowiska Morza Bałtyckiego (SatBałtyk)*, współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, archiwum projektu SatBałtyk, IO PAN, 37 pp.

Pomiary produkcji pierwotnej w środowisku morskim są wykonywane przy zastosowaniu metody węgla radioaktywnego  $^{14}\text{C}$  (Strickland i Parsons, 1960). Zasada tego pomiaru polega na dodaniu  $^{14}\text{CO}_2$  w formie kwaśnego węgla sodu ( $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ ) o znanej radioaktywności do próbki wody. Organizmy fitoplanktonowe znajdujące się w tej próbce włączają ten wskaźnik w materię organiczną produkowaną w trakcie procesu fotosyntezy. Zastosowana metoda pozwala na obliczenie wielkości produkcji pierwotnej dzięki znajomości całkowitej zawartości węgla nieorganicznego  $\text{CO}_2$  w badanej wodzie i znanej ilości dodawanego izotopu  $^{14}\text{C}$ .

Na poniższym schemacie przedstawiono kolejne etapy wyznaczania wielkości produkcji pierwotnej w morzu (rys.1), które zostały szczegółowo opisane w kolejnych podrozdziałach.



Rys.1. Kolejne etapy wyznaczania produkcji pierwotnej w morzu.

**Pobór wody morskiej.** Próbkę wody morskiej z określonych głębokości (0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30m) należy pobrać z pokładu statku batometrem (w IO PAN wykorzystywany jest batometr typu SBE 32). Nierównomierny rozkład poziomów poboru próbek wynika z ilości promieniowania słonecznego docierającego na określoną głębokość i pozwala na lepszą obserwację zarówno maksimum w głębokowodnym profilu produkcji pierwotnej, jak i procesów fotoinhibicji zachodzących w komórkach fitoplanktonu bałtyckiego. Zwykle pobór wody następuje w godzinach przedpołudniowych między 6 a 8 UTC.

**Inkubacja.** Do butelek o pojemności 100 cm<sup>3</sup> napełnionych wodą z odpowiedniej głębokości, natychmiast po jej poborze, należy dodać roztwór izotopu <sup>14</sup>C w takiej ilości, aby otrzymać aktywność 185 kBq w 100 cm<sup>3</sup> próbce (w analizach przeprowadzanych w IO PAN jest to 0.2 cm<sup>3</sup> przygotowanego izotopu o radioaktywności 12282367 Bq). Następnie próbki te są eksponowane na głębokościach, z których została pobrana woda morska w celu zachowania warunków oświetleniowych i termicznych panujących na danych głębokościach (girlanda wieszaków rozmieszczonych w odpowiednich odległościach na stalowej linie). W pomiarach należy stosować tzw. 'butelki ciemne' (czyli butelki szklane o pojemności 100 cm<sup>3</sup> owinięte filią aluminiową tak, aby nie uniknąć dostępu światła) stanowiące odniesienie do pomiarów produkcji pierwotnej na odpowiednich głębokościach. Inkubacja powinna trwać 4 godziny (w godzinach południowych) w odpowiedniej odległości od statku, aby uniknąć efektów zacieniania.

**Filtrowanie.** Filtrowanie wody morskiej powinno być wykonane natychmiast po zakończeniu inkubacji w całkowitej ciemności, przez filtry membranowe o wielkości porów nie przekraczających 0.45 μm (φ=25 mm, Sartorius). Przed rozpoczęciem procesu filtracji sączki powinny być zwilżone wodą destylowaną lub przesączem wody morskiej (przez filtry membranowe o średnicy porów 0.2 μm, Sartorius). Całkowity czas filtracji nie powinien przekraczać 1 godziny od zakończenia inkubacji. Ciśnienie filtracyjne nie powinno przekraczać 0.4 atm, gdyż większe mogłyby spowodować zniszczenie komórek fitoplanktonu. Po zakończonej filtracji sączki należy umieścić w eksykatorze w oparach stężonego HCl na okres nie dłuższy niż 5 minut w celu zatrzymania procesów biodegradacji i związanych z tym możliwych strat radioaktywności. Po upływie tego czasu filtry należy rozłożyć (np. na kartce) i pozostawić na 24 godziny w celu wyschnięcia.

**Przechowywanie próbek.** Osuszone filtry należy przełożyć do naczynek scyntylicyjnych (w IO PAN wykorzystywane są fiołki scyntylicyjne firmy WHEATON) i przechowywać w temperaturze pokojowej do czasu pomiarów ich radioaktywności na liczniku scyntylicyjnym.

**Pomiar radioaktywności próbek.** Pomiar radioaktywności próbek odbywa się przy zastosowaniu licznika scyntylicyjnego (w analizach przeprowadzanych IO PAN jest to licznik firmy Beckman LS 6000 IC), po dodaniu do próbek 8 cm<sup>3</sup> scyntyлятора (w analizach wykonywanych w IO PAN wykorzystywany jest Lumagel (Beaker)).

## Obliczenia wartości produkcji pierwotnej w morzu.

Wartość produkcji pierwotnej w czasie ekspozycji wyznaczana jest z równania:

$$P_t = \frac{\langle dpm_a(z) \rangle \cdot total CO_2 \cdot 13.356 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{dpm_b}$$

gdzie:

$P_t$  – produkcja pierwotna w czasie ekspozycji dla określonej głębokości,

[mgC dm<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>],

$\langle dpm_a(z) \rangle$  - średnia wartość aktywności sączków „jasnych” -  $dpm(z)$  po odjęciu aktywności sączków „ciemnych” -  $dpm_d(z)$  dla danej głębokości, [rozpady/min],

$dpm_b$  – aktywność dodawanego izotopu <sup>14</sup>C, [rozpady/min],

$total CO_2$  - całkowita zawartość węgla nieorganicznego w badanej wodzie morskiej [mM dm<sup>-3</sup>]

wartość 13.256 wynika z iloczynu następujących parametrów:

12 - masa atomowa węgla – pozwala na konwersję mM dm<sup>-3</sup> na mg dm<sup>-3</sup> \*

1.05 - współczynnik korekcyjny związany z efektem dyskryminacji <sup>14</sup>C, przyswajanie izotopu <sup>14</sup>C jest 5% wolniejsze niż izotopu <sup>12</sup>C \*

1.06 - współczynnik korekcyjny związany z procesem oddychania materii organicznej produkowanej podczas eksperymentu, tj ok. 6% optymalnej fotosyntezy,

$k_1$  – współczynnik korekcyjny związany z filtrowaniem próbki, np. przy sączeniu 20 cm<sup>3</sup> z próby o objętości 100 cm<sup>3</sup> współczynnik ten wynosi 100/20 = 5,

$k_2$  – współczynnik korekcji czasu np. przy przekształceniu produkcji 2 godzinnej na 1 godziną  $k_2 = 0.5$ ,

$k_3$  – przelicznik zmiany jednostek, przy zamianie mgC dm<sup>-3</sup> na mgC m<sup>-3</sup>,  $k_3 = 10^3$ .

W celu wyznaczenia wartości produkcji pierwotnej w morzu niezbędna jest znajomość całkowitej zawartości węgla nieorganicznego w badanej wodzie morskiej ( $total CO_2$ ). Metody wyznaczania i pomiaru ilości węgla nieorganicznego w wodzie morskiej dzielimy na: bezpośrednie – trudne, czasochłonne i niepraktyczne i pośrednie – np. oparte na pomiarze wpływu rozpuszczonego w wodzie w różnych formach CO<sub>2</sub> na jej alkaliczność. Te ostatnie bezpośrednio oceniają tylko alkaliczność całkowitą wody morskiej. Obliczenie całkowitej zawartości węgla nieorganicznego wymaga wprowadzenia poprawek na zawartość innych składników wody morskiej (np. węglanów, boranów, krzemianów, fosforanów, fluorków, słabych reszt kwasów organicznych), zaburzających pomiar alkaliczności.

Całkowita zawartość węgla nieorganicznego w wodzie morskiej jest wyznaczana z następującego równania:

$$\text{total } CO_2 = A_t * F$$

gdzie:

$A_t$  – całkowita alkaliczność wody morskiej (procedura wyznaczania tego parametru została zamieszczona w dalszej części),

$F$  – współczynnik wyznaczany z tablicy 1 zamieszczonej w aneksie 1 (wg Nielsen i Brest, 1984) na podstawie znajomości pH wody ( $pH_s$ ), temperatury i zasolenia na danej głębokości.

Wartość pH 'in situ' oblicza się na podstawie wyrażenia:

$$pH_s = pH_m - \alpha (t - t_m)$$

gdzie:

$pH_s$  – pH 'in situ',

$pH_m$  – pH pobranej próbki wody,

$\alpha$  - poprawka temperaturowa dla obliczeń  $pH_s$ , zależna od  $pH_m$ , temperatury i zasolenia (wyznaczana z tabeli 2 – aneks 1, wg Głowińskiej i in. 1975),

$t$  - temperatura 'in situ',

$t_m$  – temperatura próbki wody podczas pomiaru pH.

Alkaliczność całkowita ( $A_t$ ) oznaczana jest metodą pH-metryczną. Polega ona na pomiarze pH próbki wody morskiej i próbki wody morskiej z dodatkiem oznaczonej ilości mianowanego HCl przy znajomości temperatury i zasolenia. (Próbkę wody morskiej zakwaszonej przygotowuje się w następujący sposób – do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> należy dodać 20 cm<sup>3</sup> 0.01 M HCl i uzupełnić do 100 cm<sup>3</sup> badaną wodą morską).

Alkaliczność całkowita ( $A_t$ ) jest wyznaczana z równania:

$$A_t = 2.5 - 1.25 \cdot \frac{a_H}{f}$$

gdzie:

$a_H$  – aktywność jonów wodorowych przy określonym pH próbki zakwaszonej, wyznaczana z relacji  $a_H = N * 10^{-Q}$ ,

gdzie:  $Q$  jest częścią całkowitą wartości pH,

$v$  – częścią dziesiętną wartości pH ( $pH = Q + v$ , np.:  $pH = 3.12$ ,  $Q = 3$ ,  $v = 0.12$ ),

$N$  – dla danej wartości  $v$  odczytywane jest z tablicy 3 zamieszczonej w aneksie (wg Głowińskiej i in. 1975)

$f$  – współczynnik aktywności jonów wodorowych przy zmiennym zasoleniu wody morskiej i znanej wartości pH próbki zakwaszonej (tabela 4 - aneks, wg Głowińskiej i in. 1975).

Reasumując, do wyznaczenia wartości produkcji pierwotnej w materii organicznej w morzu niezbędna jest znajomości następujących parametrów zestawionych poniżej:

**Dane wejściowe:**

$pH_m(z)$  – pH pobranej próbki wody z danej głębokości  $z$ ,

$pH_{HCl}(z)$  – pH wody morskiej z dodaną odpowiednią ilością kwasu solnego dla wybranych głębokości,

$t(z)$  - temperatura wody morskiej 'in situ' na danej głębokości (°C)

$t_m$  – temperatura próbki wody podczas pomiaru pH (°C),

$S$  – zasolenie wody morskiej 'in situ' (‰),

$dpm(z)$ - aktywność sączków „jasnych” dla danej głębokości [rozpady/min],

$dpm_d(z)$  - aktywność sączków „ciemnych” dla danej głębokości [rozpady/min],

$dpm_b$  – aktywność dodawanego izotopu  $^{14}C$  [rozpady/min],

**Parametry, wartości których umieszczone są w tablicach 2-5 (Aneks 1):**

$F$  – współczynnik wyznaczany z tablicy 2 (wg Głowińskiej i in. 1975) na podstawie znajomości pH wody ( $pH_s$ ), temperatury i zasolenia na danej głębokości,

$\alpha$  - poprawka temperaturowa dla obliczeń  $pH_s$ , zależna od  $pH_m$ , temperatury i zasolenia (wyznaczana z tabeli 3, wg Głowińskiej i in. 1975)

$N$  – dla danej wartości części dziesiętnej pH próbki z kwasem odczytywane jest z tablicy 4 (wg Głowińska i in. 1975)

$f$  – współczynnik aktywności jonów wodorowych przy zmiennym zasoleniu wody morskiej i znanej wartości pH próbki zakwaszonej (tabela 5, wg Głowińskiej i in. 1975)

**Osoby wykonujące pomiary w IO PAN** – dr Joanna Stoń-Egiert (aston@iopan.gda.pl),  
dr Ryszard Hapter (hapter@iopan.gda.pl)  
mgr Agnieszka Zdun (zdun@iopan.gda.pl),

## **Literatura**

Głowinska A., Ochocki S., Popowska B., Renk H., Torbicki H., 1975, *Comparative studies on methods of inorganic carbon determination in research works on primary production*, Stud. Mater. MIR 15, (in Polish).

Nielsen G., Bresta A., [Eds.], 1984, *Guidlines for the measurement of phytoplankton primary production*, BMB 1, 2nd. ed.

Strickland J.D.H., Parsons T.R., 1960, *A manual of sea water analysis*, Bull. Fish. Res. Bd. Can. No. 125, 185

## ANEKS 1

Zestawienie tabel wartości współczynników niezbędnych do wyznaczania wielkości produkcji pierwotnej w morzu na różnych głębokościach

**Tabela 1.** Współczynnik  $F$  wyznaczany na podstawie znajomości pH wody ( $pH_s$ ), temperatury i zasolenia na danej głębokości (Głowińska i in. 1975)

	pH	ph 7	ph 7,1	ph 7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8	8,1	8,2	8,3	8,4
°C	S‰															
0	1	1,284	1,234	1,189	1,15	1,117	1,093	1,074	1,057	1,043	1,031	1,022	1,014	1,008	1,002	0,996
0	4	1,24	1,196	1,154	1,121	1,095	1,074	1,057	1,049	1,032	1,022	1,013	1,004	0,997	0,989	0,982
0	7	1,212	1,168	1,132	1,104	1,082	1,064	1,05	1,037	1,025	1,015	1,006	0,998	0,99	0,981	0,971
0	11	1,192	1,154	1,12	1,094	1,073	1,056	1,041	1,028	1,016	1,007	0,998	0,99	0,981	0,971	0,96
0	18	1,17	1,133	1,104	1,08	1,06	1,046	1,032	1,02	1,009	0,998	0,988	0,977	0,966	0,954	0,94
0	25	1,152	1,107	1,087	1,067	1,048	1,034	1,02	1,01	0,998	0,987	0,976	0,964	0,952	0,938	0,923
5	1	1,271	1,223	1,175	1,136	1,104	1,084	1,066	1,05	1,04	1,03	1,02	1,011	1,004	0,998	0,992
5	4	1,22	1,18	1,14	1,109	1,084	1,065	1,05	1,036	1,024	1,016	1,008	1	0,992	0,984	0,978
5	7	1,192	1,153	1,12	1,093	1,074	1,058	1,042	1,03	1,02	1,01	1	0,992	0,984	0,974	0,964
5	11	1,172	1,138	1,107	1,084	1,066	1,049	1,034	1,021	1,011	1,002	0,993	0,986	0,975	0,964	0,952
5	18	1,152	1,118	1,09	1,066	1,05	1,037	1,024	1,012	1	0,991	0,981	0,97	0,958	0,944	0,93
5	25	1,132	1,102	1,076	1,056	1,04	1,028	1,016	1,004	0,992	0,982	0,97	0,958	0,944	0,928	0,908
10	1	1,244	1,19	1,152	1,121	1,098	1,078	1,062	1,048	1,036	1,026	1,016	1,008	1	0,993	0,988
10	4	1,204	1,16	1,126	1,1	1,08	1,063	1,048	1,034	1,024	1,015	1,006	0,996	0,988	0,981	0,973
10	7	1,174	1,138	1,11	1,086	1,068	1,052	1,038	1,026	1,016	1,007	0,998	0,988	0,98	0,97	0,96
10	11	1,156	1,122	1,096	1,076	1,06	1,044	1,031	1,02	1,009	0,999	0,988	0,978	0,968	0,956	0,944
10	18	1,136	1,104	1,082	1,062	1,046	1,03	1,018	1,008	0,998	0,988	0,978	0,966	0,952	0,938	0,921
10	25	1,118	1,092	1,071	1,052	1,034	1,02	1,008	0,997	0,986	0,974	0,962	0,95	0,933	0,915	0,896
15	1	1,229	1,178	1,143	1,114	1,09	1,07	1,056	1,041	1,03	1,02	1,01	1,002	0,996	0,989	0,984
15	4	1,188	1,144	1,115	1,091	1,074	1,056	1,041	1,03	1,02	1,01	1,001	0,992	0,985	0,978	0,971
15	7	1,16	1,128	1,101	1,079	1,06	1,046	1,034	1,022	1,011	1,002	0,992	0,984	0,975	0,964	0,952
15	11	1,141	1,114	1,089	1,066	1,05	1,036	1,023	1,012	1,002	0,994	0,985	0,975	0,964	0,951	0,936
15	18	1,126	1,092	1,075	1,056	1,04	1,027	1,014	1,004	0,993	0,982	0,961	0,958	0,944	0,928	0,912
15	25	1,108	1,082	1,06	1,043	1,028	1,015	1,004	0,994	0,982	0,971	0,958	0,942	0,924	0,902	0,884
20	1	1,21	1,166	1,13	1,102	1,08	1,064	1,05	1,04	1,028	1,018	1,01	1,001	0,992	0,984	0,978
20	4	1,17	1,13	1,106	1,084	1,068	1,054	1,04	1,029	1,018	1,007	0,996	0,986	0,976	0,966	0,959
20	7	1,144	1,114	1,09	1,072	1,056	1,04	1,028	1,018	1,008	0,998	0,988	0,978	0,968	0,956	0,944
20	11	1,13	1,1	1,08	1,062	1,045	1,031	1,02	1,01	1	0,99	0,98	0,968	0,956	0,943	0,93
20	18	1,112	1,086	1,066	1,05	1,034	1,021	1,009	0,998	0,986	0,974	0,962	0,95	0,936	0,92	0,901
20	25	1,098	1,064	1,054	1,04	1,024	1,011	1	0,988	0,976	0,962	0,948	0,932	0,916	0,896	0,872

**Tabela 2.** Poprawki temperaturowe  $\alpha$  dla obliczeń  $pH_s$ , zależne od  $pH_m$ , temperatury i zasolenia (Głowińska i in. 1975).

pH	Cl=0,5‰, S=1‰			Cl=2,5‰, S=3,5‰			S=7‰			Cl=5‰, S=9‰			Cl=10‰, S=18‰			
	10-20		20-30	10-20		20-30	0-10		10-20	20-30	10-20		20-30	10-20		20-30
	0-10 °C	°C	°C	0-10 °C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	0-10 °C	°C	°C	0-10 °C	°C	20-30 °C
6,8	0,0075	0,0072	0,0053	0,0076	0,0071	0,0054	0,0076	0,0065			0,008	0,0072	0,0053	0,0082	0,0076	0,0055
7	0,0075	0,0072	0,0053	0,0076	0,0072	0,0054	0,0077	0,0065			0,008	0,0072	0,0054	0,0083	0,0077	0,0057
7,2	0,0075	0,0072	0,0054	0,0076	0,0072	0,0056	0,0078	0,0066			0,008	0,0073	0,0057	0,0084	0,008	0,0061
7,4	0,0076	0,0073	0,0056	0,0077	0,0073	0,006	0,0079	0,0069			0,0083	0,0075	0,0064	0,0087	0,0084	0,0069
7,6	0,0076	0,0073	0,0058	0,008	0,0077	0,0067	0,0082	0,0075			0,0086	0,0081	0,0075	0,0092	0,0092	0,0079
7,8	0,0077	0,0076	0,0063	0,0084	0,0081	0,0078	0,0087	0,0084			0,0089	0,0088	0,0089	0,01	0,0101	0,0089
8	0,0081	0,0079	0,007	0,0092	0,0089	0,0092	0,0097	0,0094			0,0101	0,0096	0,0099	0,0108	0,0109	0,0094
8,2	0,0081	0,008	0,0086	0,0101	0,0097	0,01	0,0104	0,0103			0,0109	0,0103	0,0104	0,0114	0,0115	0,0098
8,4	0,0094	0,0093	0,0097	0,011	0,0104	0,0106	0,0127	0,0106			0,0144	0,0106	0,0107	0,0117	0,0117	0,0099

**Tabela 3.** Wartość N niezbędna do wyznaczania wartości aktywności jonów wodorowych, odczytywana – dla danej wartości części dziesiętnej pH próbki z kwasem – v, (Głowińska i in. 1975).

v	N	v	N	v	N	v	N
0	1	0,26	0,549	0,5	0,316	0,75	0,178
0,01	0,977	0,27	0,537	0,51	0,309	0,76	0,174
0,02	0,955	0,28	0,525	0,52	0,302	0,77	0,17
0,03	0,933	0,29	0,513	0,53	0,295	0,78	0,166
0,04	0,912	0,3	0,501	0,54	0,288	0,79	0,162
0,05	0,891	0,31	0,49	0,55	0,282	0,8	0,158
0,06	0,871	0,32	0,479	0,56	0,275	0,81	0,155
0,07	0,851	0,33	0,468	0,57	0,269	0,82	0,151
0,08	0,832	0,34	0,457	0,58	0,263	0,83	0,148
0,09	0,813	0,35	0,447	0,59	0,257	0,84	0,144
0,1	0,794	0,36	0,437	0,6	0,251	0,85	0,141
0,11	0,776	0,37	0,427	0,61	0,245	0,86	0,138
0,12	0,759	0,38	0,417	0,62	0,24	0,87	0,135
0,13	0,741	0,39	0,407	0,63	0,234	0,88	0,132
0,14	0,725	0,4	0,398	0,64	0,229	0,89	0,129
0,15	0,709	0,41	0,389	0,65	0,224	0,9	0,126
0,16	0,692	0,42	0,38	0,66	0,219	0,91	0,123
0,17	0,676	0,43	0,372	0,67	0,214	0,92	0,12
0,18	0,661	0,44	0,363	0,68	0,209	0,93	0,117
0,19	0,646	0,45	0,355	0,69	0,204	0,94	0,115
0,2	0,631	0,46	0,347	0,7	0,2	0,95	0,112
0,21	0,617	0,47	0,339	0,71	0,195	0,96	0,11
0,22	0,603	0,48	0,331	0,72	0,191	0,97	0,107
0,23	0,589	0,49	0,324	0,73	0,186	0,98	0,105
0,24	0,575	0,25	0,562	0,74	0,182	0,99	0,102



**Tabela 4.** Wartości współczynnika aktywności jonów wodorowych  $f$  przy zmiennym zasoleniu wody morskiej i znanej wartości pH próbki zakwaszonej (Głowińska i in. 1975)

pH	Cl ‰ 2	4	6	8	10	12 do 18	20
	S ‰ 3,5	7	11	14,5	18	21 do 33	30
2,8 - 2,9	0,865	0,8	0,785	0,775	0,77	0,768	0,773
3,0 - 3,9	0,845	0,782	0,77	0,76	0,755	0,753	0,758
4	0,89	0,822	0,81	0,8	0,795	0,793	0,798