

Paweł ŚWISŁOWSKI¹, Małgorzata RAJFUR² i Andrzej KŁOS²

BIOMONITORING AKTYWNY RZEKI CZARNEJ KONECKIEJ (WOJ. ŚWIĘTOKRZYSKIE) Z WYKORZYSTANIEM GLONÓW *Palmaria palmata*

ACTIVE BIOMONITORING OF THE CZARNA KONECKA RIVER (THE ŚWIĘTOKRZYSKIE PROVINCE) USING *Palmaria palmata* ALGAE

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań był aktywny biomonitoring 10 km odcinka rzeki Czarnej Koneckiej, przepływającej przez miejscowości: Stąporków - Janów - Wąsosz (woj. świętokrzyskie). Do badań wykorzystano glony morskie *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr. Po okresie ekspozycji w glonach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oznaczono stężenia metali ciężkich: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb. Wyznaczone współczynniki akumulacji względnej (RAF) wskazują na niejednorodne zanieczyszczenie wód badanymi metalami. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają dobre właściwości akumulacyjne glonów *Palmaria palmata*.

Słowa kluczowe: glony *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr, metale ciężkie, rzeka Czarna Konecka, biomonitoring aktywny, współczynnik akumulacji względnej RAF

Ekosystemy wodne są czułe na zmiany fizykochemiczne zachodzące w biotopie. Do monitorowania niektórych z tych zmian, m.in. stężenia metali ciężkich, wykorzystywane są biomonitory i bioindykatory; organizmy, które wskazują na mierzalne zmiany morfologiczne, anatomiczne i fizjologiczne [1]. Organizmy te, aby mogły być wykorzystane jako skuteczny wskaźnik poziomu zanieczyszczenia, muszą spełniać określone kryteria. Powinny m.in. charakteryzować się względnie osiadłym trybem życia, szerokim rozpowszechnieniem geograficznym, łatwością identyfikacji oraz prostym pozyskaniem materiału badawczego, stosunkowo dużą tolerancją w stosunku do badanych zanieczyszczeń i występowaniem statystycznie istotnych korelacji pomiędzy stężeniem analitu w organizmach oraz w wodzie, w której bytują [2].

Dane literaturowe potwierdzają, że glony charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi oraz dużymi zdolnościami przystosowawczymi do zróżnicowanych warunków środowiskowych [3, 4]. Biomasa pobrana z wód o dużym stężeniu metali ciężkich charakteryzuje się większymi stężeniami tych analitów w swoich strukturach w porównaniu do biomasy pobranej z wód niezanieczyszczonych. Autorzy wykazują, że glony są czułym bioczułnikiem, wrażliwym m.in. na sezonowe zmiany stężeń analitów w ekosystemach wodnych.

Glony, ze względu na ich liczne występowanie w bardzo zróżnicowanych warunkach środowiskowych, stają się coraz bardziej popularnymi biomonitorami [5].

Badania biomonitoringowe z wykorzystaniem glonów prowadzone były m.in. w Polsce (Duże Jezioro Turawskie, rzeka Odra) [6, 7], Republice Czeskiej (rzeka Dyja) [8], Federacji Rosyjskiej (12 rzek Półwyspu Kolskiego, rzeka Jenisej na Syberii,

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole

² Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 50, email: mrajfur@o2.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

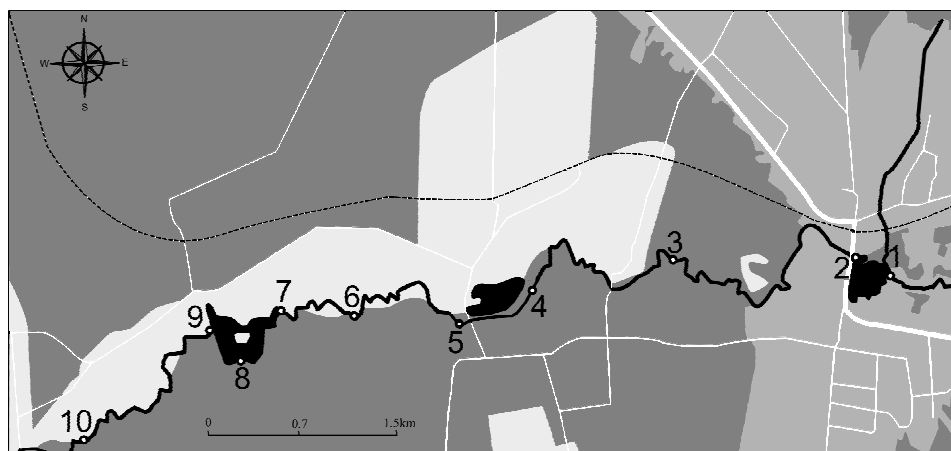
jezioro Bajkał) [9-11], Szkocji (jezioro w paśmie gór Lochnagar) [12], Grecji (delta rzeki Evros) [13] i w Argentynie (jeziora w Andach: Nahuel Huapi, Gutierrez i Moscardi) [14].

Wykorzystane w badaniach glony morskie *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr rosną przytwierdzone do skał u wybrzeży Atlantyku i Pacyfiku. Można je znaleźć w strefie pływów do głębokości 20 m. Dzięki prostocie i małym kosztom ich pozyskania glony te mogą być wykorzystane w biomonitoringu aktywnym, polegającym na ekspozycji biosorbentu w badanych akwenach w celu oceny przyrostów zasorbowanych zanieczyszczeń [15].

Celem przeprowadzonych badań było wykorzystanie glonów morskich *Palmaria palmata* w biomonitoringu aktywnym rzeki Czarnej Koneckiej (województwo świętokrzyskie). W próbkach glonów oznaczano stężenia metali ciężkich: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb. Wyznaczono także współczynniki akumulacji względnej *RAF*, określające przyrost stężeń tych analitów w badanych próbkach po okresie ekspozycji. Celowość tej metody wynika z braku możliwości bezpośrednich oznaczeń niektórych metali ciężkich w wodach powierzchniowych wieloma metodami analitycznymi, m.in. metodą FAAS.

Materiały i metody

Biomonitoringiem objęto odcinek rzeki Czarnej Koneckiej o długości około 10 km, od Stąporkowa do Wąsoszy. Badanie prowadzono w marcu 2014 r. Miejsca ekspozycji próbek glonów *Palmaria palmata* zaznaczono na mapie (rys. 1).



Rys. 1. Miejsca ekspozycji próbek glonów *Palmaria palmata*

Fig. 1. Places of the exposure of the *Palmaria palmata* alga samples

Reprezentatywne (uśrednione) próbki glonów o masie 0,4 g umieszczano w perforowanych pojemnikach polietylenowych i ekspozowano w rzece przez 50 minut w miejscach zaznaczonych na mapie (rys. 1). Próbki zanurzano w odległości około 1 m od linii brzegowej. Po ekspozycji próbki glonów przepłukiwano wodą zdemineralizowaną, suszono, a następnie mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. Do oznaczania metali ciężkich (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb) wykorzystano

absorpcyjny spektrometr atomowy w wersji płomieniowej (FAAS) typu iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA.

Stężenia metali naturalnie zakumulowanych w suchej masie (s.m.) glonów *Palmaria palmata* wynosiły: $c_{Mn,0} = 33,0 \pm 6,0$ mg/kg s.m.; $c_{Fe,0} = 288 \pm 21$ mg/kg s.m.; $c_{Cu,0} = 3,31 \pm 0,83$ mg/kg s.m.; $c_{Zn,0} = 21,4 \pm 3,2$ mg/kg s.m.; $c_{Cd,0} \leq 0,81$ mg/kg s.m.; $c_{Pb,0} \leq 4,38$ mg/kg s.m.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [16]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 1
Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm³]

The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*) for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm³]

| Metal | <i>IDL</i> | <i>IQL</i> |
|-------|------------|------------|
| Mn | 0,0016 | 0,020 |
| Fe | 0,0043 | 0,050 |
| Cu | 0,0045 | 0,033 |
| Zn | 0,0033 | 0,010 |
| Cd | 0,0028 | 0,013 |
| Pb | 0,0130 | 0,070 |

Tabela 2
Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Table 2
Comparison of measured and certified concentrations in BCR-414 *plankton* and in BCR-482 *lichen*

| Metal | BCR-414 <i>plankton</i> | | AAS | | <i>Dev.**</i> |
|-------|-------------------------|-------------|---------|------|---------------|
| | Stężenie | ±Niepewność | Średnia | ±SD* | |
| | [mg/kg s.m.] | | | | [%] |
| Mn | 299 | 12 | 284 | 13 | -5,0 |
| Fe | 1,85 | 0,19 | 1,79 | 0,20 | -3,2 |
| Cu | 29,5 | 1,3 | 28,4 | 1,6 | -3,7 |
| Zn | 112 | 3 | 107 | 3 | -4,5 |
| Cd | 0,383 | 0,014 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Pb | 3,97 | 0,19 | 3,75 | 0,21 | -5,5 |
| Metal | BCR-482 <i>lichen</i> | | AAS | | <i>Dev.**</i> |
| | Stężenie | ±Niepewność | Średnia | ±SD* | |
| | [mg/kg s.m.] | | | | [%] |
| Mn | 33,0 | 0,5 | 31,7 | 0,68 | -3,9 |
| Fe | 804 | 160 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Cu | 7,03 | 0,19 | 6,63 | 0,17 | -5,7 |
| Zn | 100,6 | 2,2 | 95,1 | 2,3 | -5,5 |
| Cd | 0,56 | 0,02 | 0,53 | 0,03 | -5,3 |
| Pb | 40,9 | 1,4 | 38,2 | 1,0 | -6,6 |

* - odchylenie standardowe; ** - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_c$; n.d. - nie oznaczano

W tabeli 2 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez Institute for Reference Materials and Measurements, Belgia.

Wyniki i ich analiza

W tabeli 3 przedstawiono stężenia oznaczanych metali ciężkich w próbkach glonów *Palmaria palmata* eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej.

Tabela 3

Wyniki pomiarów stężeń metali ciężkich [mg/kg s.m.] w próbkach glonów po ekspozycji

Table 3

The measurement results of concentrations of heavy metals [mg/kg d.m.] in the algae samples

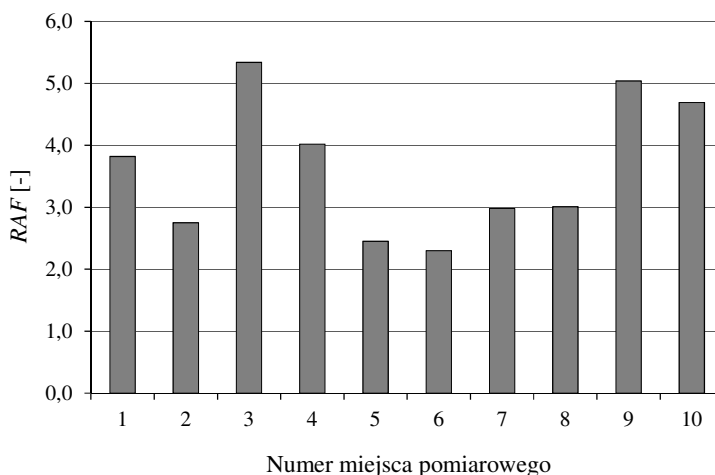
| Parametr | Mn | Fe | Cu | Zn | Cd | Pb |
|----------|------|-----|------|------|--------|--------|
| Średnia | 82,2 | 181 | 4,17 | 34,6 | < 0,81 | < 5,24 |
| Minimum | 52,1 | 104 | 3,88 | 27,1 | | < 4,38 |
| Maksimum | 121 | 218 | 4,83 | 46,0 | | 6,09 |
| ±SD | 24 | 29 | 0,26 | 5,32 | | - |

W celu oceny przyrostów stężeń metali ciężkich w badanych próbkach glonów wyznaczono współczynniki akumulacji względnej *RAF*:

$$RAF = \frac{C_{i,1} - C_{i,0}}{C_{i,0}}$$

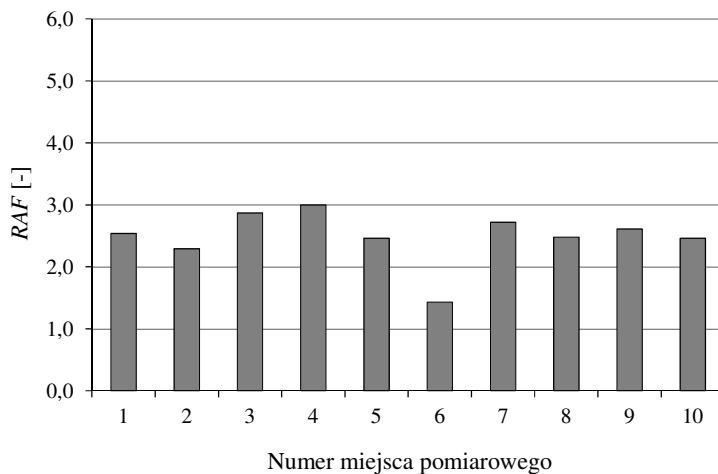
gdzie: $C_{i,1}$ - stężenie analitu po okresie ekspozycji [mg/kg s.m.], $C_{i,0}$ - stężenie analitu przed okresem ekspozycji [mg/kg s.m.] [11].

Na rysunkach 2-5 przedstawiono wartości współczynników *RAF* wskazujących na zmiany stężeń analitów w eksponowanych glonach *Palmaria palmata*.

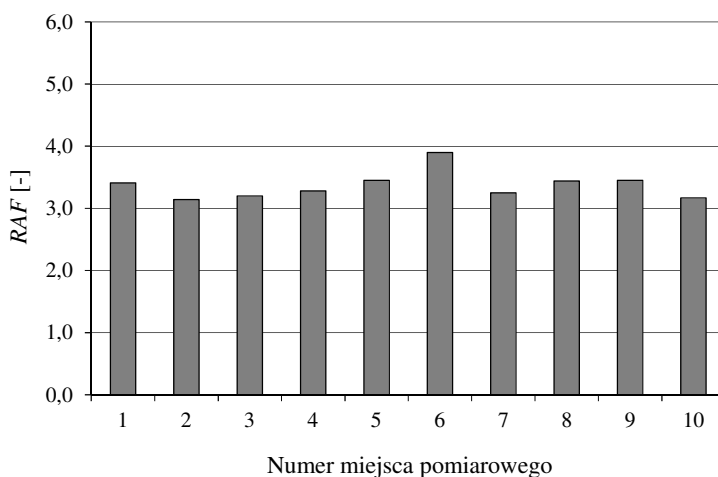


Rys. 2. Przyrosty stężenia manganu w glonach eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej

Fig. 2. Increase concentration of manganese in algae exposed in the waters of the Czarna Konecka river



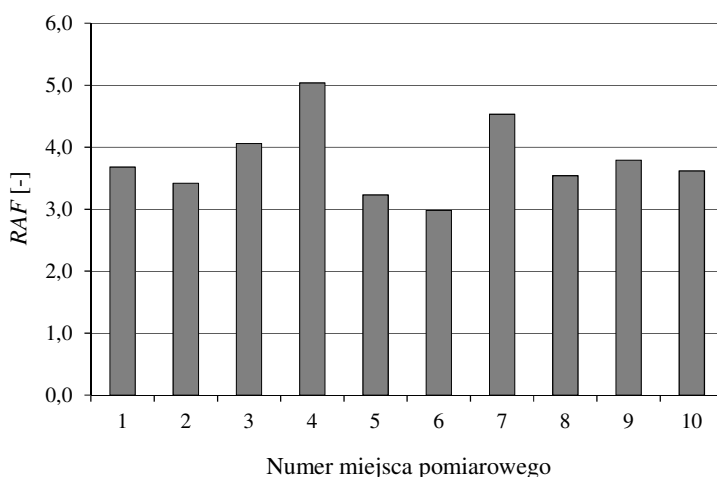
Rys. 3. Przyrosty stężeń żelaza w glonach eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej
 Fig. 3. Increase concentration of iron in algae exposed in the waters of the Czarna Konecka river



Rys. 4. Przyrosty stężeń miedzi w glonach eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej
 Fig. 4. Increase concentration of copper in algae exposed in the waters of the Czarna Konecka river

Z wykresów przedstawionych na rysunkach 2-5 wynika, że największe przyrosty stężenia Mn w eksponowanych próbkach wystąpiły w miejscach pomiarowych nr 3 i 9. W miarę oddalania się od punktu nr 3 wraz z nurtem rzeki zmniejszają się przyrosty stężenia manganu. Ponowny wzrost następuje w miejscu nr 9. Miejsca te położone są blisko obszarów leśnych, z których powierzchniowe spływy wód opadowych mogą wypłukiwać ten metal. Przyrosty stężeń żelaza i miedzi we wszystkich miejscach pomiarowych są porównywalne, przy czym najmniejsze stężenie Fe stwierdzono w miejscu pomiarowym

nr 6 zlokalizowanym w starorzeczu rzeki. Duże przyrosty Zn odnotowano w miejscach nr 4 i 7. Podobnie jak w przypadku manganu, przyrosty stężeń cynku w eksponowanych próbkach zmniejszały się w miarę oddalania się od punktów wraz z nurtem rzeki. W miejscu pomiarowym nr 4 w przeszłości znajdował się odpływ wody z kopalni rudy żelaza. Przyrost stężenia ołowiu (nie przedstawiono na wykresie) odnotowano tylko w miejscu pomiarowym nr 8. Bezpośredni wpływ na obecność tego metalu może mieć to, że jest to miejsce często odwiedzane przez wędkarzy, używających m.in. ołowianych ciężarków, koszyczków i śrucin. Wpływ na duże stężenia ołowiu w tym punkcie pomiarowym mogą mieć również samochody parkujące bezpośrednio nad brzegiem stawu. W żadnym miejscu pomiarowym nie stwierdzono przyrostów stężenia kadmu.



Rys. 5. Przyrosty stężeń cynku w glonach eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej

Fig. 5. Increase concentration of zinc in algae exposed in the waters of the Czarna Konecka river

Podsumowanie i wnioski

Biomonitoring z wykorzystaniem glonów staje się coraz bardziej popularną metodą służącą do oceny zanieczyszczenia metalami ciężkimi ekosystemów wodnych. Analiza stężeń pierwiastków śladowych związanych w plesze glonów dostarcza wielu informacji dotyczących zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wodnego, pozwala na ocenę zmian jakości środowiska oraz umożliwia wyznaczenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń.

Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność glonów morskich *Palmaria palmata* w biomonitoringu zanieczyszczenia ekosystemów wodnych metalami ciężkimi. Wyniki badań potwierdziły również możliwość identyfikacji miejsc zrzutu zanieczyszczeń.

Literatura

- [1] Zhou Q, Zhang J, Fu J, Shi J, Jiang G. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analyst Chim Acta*. 2008;606:135-150. DOI: 10.1016/j.aca.2007.11.018.
- [2] Wardencki W, editor. *Bioanalitika w ocenie zanieczyszczenia środowiska*. Gdańsk: CEEAM; 2004.

- [3] Chakraborty S, Bhattacharya T, Singh G, Maity JP. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment. *Ecotoxicol Environ Safety*. 2014;100(1):61-68. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.12.003.
- [4] Bhatnagar M, Bhardwaj N. Biodiversity of algal flora in River Chambal at Kota, Rajasthan. *Nature Environ Pollut Technol*. 2013;12(3):547-549.
- [5] Bellinger GE, Sigeo CD. *Freshwater Algae. Identification and Use as Bioindicators*. Chichester, UK: John Wiley & Sons; 2010.
- [6] Zielińska M, Rajfur M, Kozłowski R, Klos A. Biomonitoring aktywny rzeki Odry z wykorzystaniem glonów *Palmaria palmata*. *Proc ECoPole*. 2013;7(2):756-763. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)099
- [7] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Application of alga in biomonitoring of the Large Turawa Lake. *Int J Environ Sci Health*. 2011;46(12):1401-1408. DOI: 10.1080/10934529.2011.606717.
- [8] Žáková Z, Kočková E. Biomonitoring and assessment of heavy metal contamination of streams and reservoirs in the Dyje/Thaya river basin, Czech Republic. *Water Sci Techn*. 1999;39(12):225-232. DOI: 10.1016/S0273-1223(99)00339-X.
- [9] Komulainent SF, Morozov AK. Heavy metal dynamics in the periphyton in small rivers of Kola Peninsula. *Water Res*. 2010;37(6):874-878. DOI: 10.1134/S0097807810060138
- [10] Anishchenko OV, Gladyshev MI, Kravchuk ES, Ivanova EA, Gribovskaya IV, Sushchik NN. Seasonal variations of metal concentrations in periphyton and taxonomic composition of the algal community at a Yenisei River littoral site. *Central Europ J Biology*. 2010;5(1):125-134. DOI: 10.2478/s11535-009-0060-y.
- [11] Grosheva EI, Voronskaya GN, Pastukhove MV. Trace element bioavailability in Lake Baikal. *Aquatic Ecosystem Health Manage*. 2000;3:229-234.
- [12] Yang H, Rose NL, Battarbee RW. Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. *Sci Total Environ*. 2002;285:197-208.
- [13] Boubonari T, Malea P, Koyro HW, Kevrekidis T. The red macroalga *Gracilaria bursa-pastoris* as a bioindicator of metals (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd) in oligohaline coastal environments. *Fres Environ Bull*. 2008;17(12):2207-2216.
- [14] Market B, Pedrozo F, Geller W, Friese K, Korhammer S, Baffico G, Diaz M, et al. A contribution to the study of the heavy-metal and nutritional element status of some lakes in the southern Andes of Patagonia (Argentina). *Sci Total Environ*. 1997;206:1-15.
- [15] Beauggeard M. *Biosorption of Heavy Metals by Red Alga (Palmaria palmata)*. Canada: National Library of Canada; 2001.
- [16] Instrukcja obsługi aparatu AAS ice 3000 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013.

ACTIVE BIOMONITORING OF THE CZARNA KONECKA RIVER (THE ŚWIĘTOKRZYSKIE PROVINCE) USING PALMARIA PALMATA ALGAE

¹Chair of Environmental Engineering, Opole University

²Independent Department of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: The objective of this study was an active biomonitoring of the 10 km section of the Czarna Konecka river passing through the towns Staporków - Janów - Wasosz (the Świętokrzyskie province). The study used marine algae *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr. After the exposure period, the algae were analysed using atomic absorption spectrometry (AAS) to define the concentrations of heavy metals: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb. Designated relative accumulation factors (RAF) indicate a heterogeneous heavy metal contamination of the water. The results also indicate a good accumulation properties of *Palmaria palmata* algae.

Keywords: algae *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr, heavy metals, Czarna Konecka river, active biomonitoring, relative accumulation factors RAF

