



Diatoms in the ecosystem of river contaminated with heavy metals

Sylwia CICHON

Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail:scichon@agh.edu.pl

Abstract

Diatoms play a key role in the functioning of ecosystems. Their sensitivity to many environmental factors, including water pollution with heavy metals, became the basis for the development of diatomaceous indexes for determining the direction of environmental change. In order to determine the state of the environment in the vicinity of the former zinc and lead ore samples were collected from the river Chechło (water, sediment, biological material). Water samples were tested in respect of chemical properties. Collected microorganisms were identified to species and the species composition of their communities was analyzed. The effect of heavy metals pollution on populations of diatoms was examined. The presence of numerous species of diatoms characteristic of water contaminated with heavy metals was revealed (*Psammothidium grischunum* (Wuthrich) Bukhtiyarova & Round). Also diatoms belonging to sensitive to environmental pollution microorganisms were notified. This can be associated with a reduction in pollution by heavy metals as a result of the closure of the zinc and lead mine as the main source of pollution of the river. The obtained results may provide a contribution to identify the needs of remediation of degraded areas by exploitation of metal ores.

Keywords: diatoms, heavy metals, teratological forms

Streszczenie

Okrzemki w ekosystemie rzeki zanieczyszczonej metalami ciężkimi

Okrzemki odgrywają kluczową rolę w funkcjonowaniu ekosystemów. Ich wrażliwość na wiele czynników środowiskowych, w tym na zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi, stała się podstawą opracowania indeksów okrzemkowych służących określaniu kierunków zmian środowiska. W celu określenia stanu środowiska w okolicach dawnej kopalni rud cynku i ołowiu pobrano próby z rzeki Chechło (woda, osad, materiał biologiczny). Próby wody zbadano pod względem chemicznym. Pobrane mikroorganizmy oznaczono do gatunku i przeanalizowano skład gatunkowy ich zbiorowisk. Badano wpływ zanieczyszczenia metalami ciężkimi na populację okrzemek.

Stwierdzono obecność licznych gatunków okrzemek charakterystycznych dla wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi, a także okrzemki należące do gatunków wrażliwych na zanieczyszczenia środowiska (*Psammothidium grischunum* (Wuthrich) Bukhtiyarova & Round) co można wiązać ze zmniejszeniem zanieczyszczenia metalami ciężkimi wskutek zamknięcia kopalni rud cynku i ołowiu będącej głównym źródłem zanieczyszczeń rzeki. Uzyskane wyniki badań mogą stanowić przyczynek do określenia potrzeb remediacji terenów zdegradowanych eksploatacją rud metali.

Słowa kluczowe: okrzemki, metale ciężkie, formy teratologiczne.

1. Wprowadzenie

Ekosystemy wodne na całym świecie narażone są na zanieczyszczenia różnymi związkami chemicznymi. Ekspozycja na toksyny skutkuje funkcjonalnymi i strukturalnymi zmianami poszczególnych zbiorowisk organizmów lub całych ekosystemów.

Okrzemki są dobrymi organizmami wskaźnikowymi służącymi do określenia zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi. Po pewnym okresie ekspozycji na działanie metali ciężkich gatunki okrzemek wrażliwe zastępowane są przez gatunki tolerancyjne. Ten efekt może być interpretowany wzrostem odporności ekosystemu na zanieczyszczenia [1].

Gdy okrzemki ekspozowane są na różne rodzaje stresów w czasie procesu reprodukcji szczegóły budowy ich pancerzyków zmieniają się i powstają w ten sposób teratologiczne formy tych glonów. W licznych publikacjach skorelowano nieprawidłową morfologię okrzemek z określonymi zmianami stanu środowiska i wykorzystane zostało w ocenie jakości środowiska rzeki poprzez biomonitoring [2].

Rzeka Chechło była odbiornikiem wód po eksploatacji rud Zn-Pb przez około 50 lat [3]. Celem badań było określenie składu gatunkowego okrzemek w jej korycie. Na podstawie oznaczonych taksonów przeprowadzono ocenę stanu jakości wody rzeki.

2. Metodyka

2.1. Teren badań

Próby zostały pobrane z rzeki Chechło oraz z niewielkiego zbiornika znajdującego się na równinie zalewowej tej rzeki. Rzeka ta ma długość 23 km, a powierzchnia jej zlewni zajmuje 110 km². Rzeka płynie w południowej części Wyżyny Śląsko-Krakowskiej. Wschodnia część zlewni położona jest na wapieniach jurajskich i zlepieńcach permu, pozostała część składa się z tektonicznie przemieszczonych dolomitów triasowych. Dolomity zawierają złoża rud cynku i ołowiu [3].

Według wykazu jednolitych części wód powierzchniowych zagrożonych nieosiągnięciem wyznaczonych celów środowiskowych do 2015 r. jest to rzeka „wyżynna węglanowa z substratem drobnziarnistym”.

Przez dziesięciolecia rzeka była miejscem zrzutu wód kopalnianych z kopalni rud Zn-Pb w Trzebini. W pobliżu obszaru badań znajdują się także zakłady przemysłowe: rafineria w Trzebini, zakłady mięsne w Chrzanowie. Rzeka Chechło przyjmuje również ścieki komunalne z oczyszczalni w Chrzanowie [3].

Właściwości chemiczne i fizyczne rzeki przedstawiono w Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Chemiczna i fizyczna charakterystyka rzeki Chechło (2015) i dopuszczalne zakresy wartości dotyczące poszczególnych parametrów zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, na podstawie art. 13 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. z 2006 r. Nr 123, poz. 858, z 2007 r. Nr 147, poz. 1033 oraz z 2009 r. Nr 18, poz. 97).

Parametr		Dopuszczalne wartości	Parametr		Dopuszczalne wartości
Temperatura wody °C	21,4	-	(Mg ²⁺) mg l ⁻¹	20,2	30 - 125
pH	7,5	6,5–9,5	(K ⁺) mg l ⁻¹	7,5	-
(PO ₄ ³⁺) mg l ⁻¹	0,3	-	(Ca ²⁺) mg l ⁻¹	72,2	-
(NO ₃ ⁻) mg l ⁻¹	0,4	50	(Li ⁺) mg l ⁻¹	0,005	-
(CO ₃ ²⁻) mg l ⁻¹	257,1	-	NO ₂ mg l ⁻¹	0,3	-
(Cl ⁻) mg l ⁻¹	58,2	250	Cd µg l ⁻¹	2,5	5
(F ⁻) mg l ⁻¹	0,03	1,5	Cu µg l ⁻¹	5	2,0
(SO ₄ ²⁻) mg l ⁻¹	105,8	250	Zn µg l ⁻¹	90	-
(NH ₄ ⁺) mg l ⁻¹	8,1	0,50	Mn µg l ⁻¹	194	50
(Na ⁺) mg l ⁻¹	22,8	-	Fe µg l ⁻¹	426	200

Wyniki analiz laboratoryjnych prób wody pobranych z rzeki Chechło wskazują na zanieczyszczenie metalami ciężkimi i zanieczyszczenie substancjami organicznymi.

Według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, na podstawie art. 13 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o

zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. z 2006 r. Nr 123, poz. 858, z 2007 r. Nr 147, poz. 1033 oraz z 2009 r. Nr 18, poz. 97) mangan, żelazo i jon amonowy przekraczają dopuszczalne zakresy wartości. Stężenie manganu ponad trzykrotnie, żelaza ponad dwukrotnie, jonu amonowego ponad szesnastokrotnie wyższe od dopuszczalnego.

Wyżej przedstawione wyniki pochodzą z analiz przeprowadzonych w 2015 roku.

Według [4-data publikacji 2011 r.] w wodach rzeki zanotowano wyrównane wartości pH (7,3– 7,6) i przewodność elektryczną w granicach 0,95–1,03 mScm⁻¹, świadcząca o ich znacznej mineralizacji, związanej z wieloletnim transportem osadów i wód, zanieczyszczonych ściekami z osadnika odpadów poflotacyjnych i wód dołowych z ZG Trzebionka. Wody Chechła obfitują w arsen (2–3 µg l⁻¹), tal (0,21–0,33 µg l⁻¹), uran (0,76–0,94 µg l⁻¹) i cynk (250–580 µg l⁻¹). Są one wzbogacone również w bor, chlor, lit, magnez, sód, rubid, stront i siarczany [4]. Porównując wyniki analiz można stwierdzić, że nastąpiło zmniejszenie zanieczyszczenia wody cynkiem.

2.2. Materiały i metody

Próbki pobrano w dniu 7 maja 2015 r. z rzeki Chechło i znajdującego się w pobliżu zbiornika. Próbki z rzeki i zbiornika były analizowane osobno.

Powierzchniową warstwę mułu lub piasku zebrano przy użyciu aspiratora. Bezpośrednio po zebraniu, próbki utrwalono kilkoma kroplami płynu Lugola. W laboratorium zostały one utrwalone 4% roztworem formaldehydu.

10% HCl dodano do próbek w szklanych zlewkach o pojemności 250 ml i po 24 h ogrzewano do wrzenia przez 15 minut. Następnie materiał przemyto pięć razy wodą destylowaną, zachowując 24 godzinne odstępy czasu pomiędzy każdą dekantacją. Następnie próbki gotowano w 30% H₂O₂ z dodatkiem małej ilości KClO₃ lub za pomocą silnego (> 30%) kwasu (H₂SO₄, HNO₃) w celu usunięcia substancji organicznych. Po wielokrotnym przemyciu wodą destylowaną materiał suszono na powietrzu i umieszczono w żywicy Naphrax [5]. Obserwacje prowadzono pod mikroskopem Nikon Eclipse 80i, pod powiększeniem 1000 ×. Identyfikacja okrzemek oparta była głównie na [6]. W każdej próbie liczono 400 okryw. W każdej próbce taksony występujące w ilościach wyższych niż 5% nazywano "dominującymi".

3. Wyniki i dyskusja wyników

W badanym materiale oznaczono 95 taksonów okrzemek. Nie jest to duża liczba gatunków, może to świadczyć o obniżonej w konsekwencji zanieczyszczenia środowiska różnorodności biologicznej, ponieważ według [5] w podobnym środowisku może występować znacznie większa liczba gatunków tych roślin (nawet około 300 taksonów).

3.1. Dominujące gatunki okrzemek

Na podstawie przeprowadzonych badań wyróżniono następujące dominujące gatunki okrzemek: *Achnanthydium minutissimum* (Kützing) Czarnecki, *Cocconeis placentula* var. *placentula* Ehrenberg, *Craticula buderi* (Hustedt) Lange-Bertalot, *Eolimna minima* (Grunow) Lange-Bertalot, *Gomphonema micropus* Kützing, *G. parvulum* (Kützing) Kützing, *Hippodonta capitata* (Ehrenberg) Lange-Bertalot, Metzeltin & Witkowski, *Lemnicola hungarica* (Grunow) Round & Basson, *Mayamaea atomus* var. *permitis* (Hustedt) Lange-Bertalot, *Navicula gregaria* Donkin, *Nitzschia capitellata* Hustedt, *N. palea* var. *debilis* (Kützing) Grunow, *Planothydium frequentissimum* (Lange-Bertalot) Lange-Bertalot i *P. lanceolatum* (Brébisson ex Kützing) Lange-Bertalot.

3.2. Gatunki okrzemek świadczące o zanieczyszczeniu metalami ciężkimi

Odnosnie gatunków dominujących, na uwagę zasługuje fakt, że połowa z nich to taksony charakterystyczne dla wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi: *Achnanthydium minutissimum*, *Cocconeis placentula* var. *placentula*, *Eolimna minima*, *Planothydium frequentissimum*, *P. lanceolatum*, *Hippodonta capitata*, *Nitzschia palea*. Gatunki te wykazywane były również w badaniach innych autorów jako bytujące w rzekach skażonych. Koresponduje to z wynikami analizy chemicznej wody (Tab.1).

Badania nad toksycznością i tolerancją kadmu (Cd), miedzi (Cu) i cynku (Zn) przez *Planothydium lanceolatum* (Brébisson) Lange-Bertalot (*P. lanceolatum*) były prowadzone przez [7], którzy twierdzą, że gatunek ten może być stosowany jako biosorbent do usuwania tych jonów.

Wśród gatunków występujących mniej licznie obserwowano zarówno typowe dla środowisk zanieczyszczonych (np. *Nitzschia linearis* (C. Agardh) W. Smith, *Tabularia fasciculata* (C. Agardh) D.M. Williams & Round, *Ulnaria acus* M. Aboal), jak również nieliczne pojedyncze osobniki gatunków będących wskaźnikami wód o wysokiej jakości (*Psammothidium grischunum*)[8,9,10,11]. Może to świadczyć o zainicjowanych procesach samooczyszczania się rzeki, do której w ostatnich latach nie wpływają już wody zdegradowane w wyniku eksploatacji rud Zn-Pb.

Gatunki okrzemek mogą przetrwać silne zanieczyszczenie środowiska i dlatego mogą być stosowane do obserwacji remediacji w początkowych etapach [12].

3.3. Okrzemki wskazujące na zanieczyszczenie wód substancjami organicznymi

W badanym materiale zaobserwowano także okrzemki wskazujące na zanieczyszczenie wód substancjami organicznymi - *Craticula buderi* (Hustedt) Lange-Bertalot w Rumrich *et al.* [6]. Może to być związane z przyjmowaniem ścieków z oczyszczalni z Chrzanowa przez rzekę Chechło.

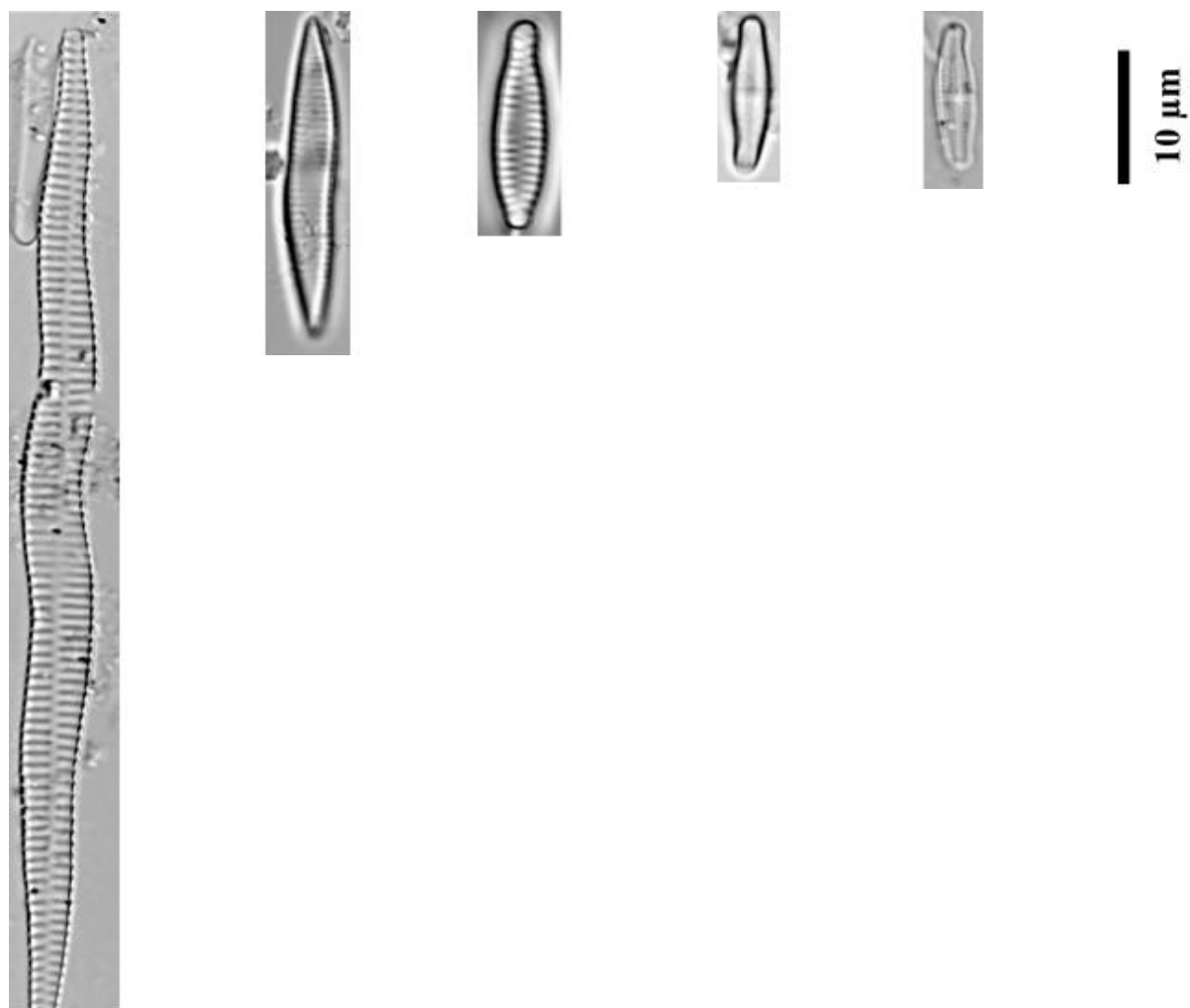
3.4. Okrzemki o szerokim zakresie tolerancji na zanieczyszczenia organiczne

W oznaczanym materiale stwierdzono stosunkowo liczne występowanie okrzemek o szerokim zakresie tolerancji na zanieczyszczenia organiczne (m.in. *Hippodonta capitata*)[6]. Uzyskane wyniki mogą również wskazywać na złą jakość wody.

3.5. Formy teratologiczne okrzemek

Najważniejszą cechą diagnostyczną okrzemek jest ornamentacja pancerzyka krzemionkowego, która przekazywana jest z pokolenia na pokolenie. Jeżeli w czasie procesu reprodukcyjnego okrzemki poddawane są różnym rodzajom stresu ich komórki mogą ulec morfologicznym zmianom. W ten sposób powstają formy teratologiczne okrzemek. Te zmiany mogą być nieznaczne i formy teratologiczne są wtedy trudno odróżnialne od normalnych komórek, albo tak silnie zaznaczone, że trudno jest rozpoznać czy nieznana forma jest formą teratologiczną lub czy należy do nowego gatunku bądź odmiany. Formy teratologiczne powstają jako przypadkowy efekt stresu środowiskowego, zarówno fizycznego jak i chemicznego. Sztuczne warunki także często prowadzą do rozwoju form teratologicznych. W licznych badaniach wykazano korelacje pomiędzy anormalną morfologią komórek okrzemek ze zmianami środowiska [2].

W czasie obserwacji pod mikroskopem sporządzonych z zebranego materiału preparatów trwałych zaobserwowano pojedyncze formy teratologiczne okrzemek (Rys. 3.1.). Należą do nich: *Fragilaria sp.*, *Fragilaria capucina* Desmazières, *Ulnaria ulna* P. Compère, *Achnantheidium minutissimum* (Kützing) Czarnecki Na podstawie literatury [2,13] można stwierdzić, że obecność form teratologicznych świadczy o zanieczyszczeniu metalami ciężkim: Cd, Cu, Fe, i Zn.



Rys. 3.1. Formy teratologiczne okrzemek /Teratological forms of diatoms /(*Ulnaria ulna* P. Compère, *Fragilaria capucina* Desmazières, *Fragilaria* sp., *Achnantheidium minutissimum* (Kützing) Czarnecki) x 2 .

3. Wnioski

Stwierdzono obecność okrzemek charakterystycznych dla wód zanieczyszczonych metalami, ale także należących do gatunków wrażliwych na zanieczyszczenia środowiska dzięki zmniejszeniu zanieczyszczenia metalami ciężkimi na tym terenie (np. cynk z $250\text{--}580\ \mu\text{g l}^{-1}$ do $90\ \mu\text{g l}^{-1}$). Wyniki analizy pobranego z rzeki materiału mogą stanowić przyczynek do określenia sposobów remediacji terenów zdegradowanych eksploatacją rud metali. Wniosek ten może być uzasadniony występowaniem wśród gatunków dominujących okrzemek gatunku *Achnantheidium minutissimum*, który uważany jest za występujący w początkowych etapach sukcesji ekosystemów zbiorników wodnych zdegradowanych metalami ciężkimi oraz *Planothidium lanceolatum* - biosorbent. Obydwa wyżej wymienione gatunki tolerują silne zanieczyszczenie środowiska wodnego metalami ciężkimi i dlatego ich występowanie może być pomocne w procesach remediacji.

Literatura

1. Szabó, K., Kiss, K.T., Taba, G., Ács, E.(2005). Epiphytic diatoms of the Tisza River, Kisköre Reservoir and some oxbows of the Tisza River after the cyanide and heavy metal pollution in 2000. Acta Bot. Croat. 64 (1), 1–46.
2. Falasco, E., Bona, F., Badino, G., Hoffmann, L., Ector, L. (2009). Diatom teratological forms and environmental alterations: a review. Hydrobiologia, 623,1–35.

3. Ciszewski, D.(1997). Source of pollution as a factor controlling distribution of heavy metals in bottom sediments of Chechło River (south Poland). *Environmental Geology* 29 (1/2).
 4. Pasieczna, A. (red.), Szuwarzyński, M.(2011) Szczegółowa mapa geochemiczna Górnego Śląska 1:25 000 Arkusz Libiąż M-34-63-D-a. Państw. Inst. Geol., Warszawa,.
 5. Wojtal, A.Z.(2009). The Diatoms of Kobylanka Stream Near Kraków (Wyżyna Krakowsko-Częstochowska Upland, S Poland). *Polish Botanical Journal* 54(2), 129–330.
 6. Bąk, M., Witkowski, A., Żelazna-Wieczorek, J.Wojtal A.Z., Szczepocka, E., Szulc, K., Szulc, B.(2012). Klucz do oznaczania okrzemek w fitobentosie na potrzeby oceny stanu ekologicznego wód powierzchniowych w Polsce. Biblioteka Monitoringu Środowiska,.
 7. Sbihi, K., Cherifi, O., El gharmali, A., Oudra, B., Aziz, F. (2012). Accumulation and toxicological effects of cadmium, copper and zinc on the growth and photosynthesis of the freshwater diatom *Planorhynchium lanceolatum* (Brébisson) Lange-Bertalot: A laboratory study. *J. Mater. Environ. Sci.*, 3 (3),497-506.
 8. Morin, S., Cordonier, A., Lavoie, I., Arini, A., Blanco, S., Duong, T.T., Torne'S, E., Bonet, B., Corcoll, N., Faggiano, L., Laviale, M., Pe'Re'S, F., Becares, Coste, M., Feurtet-Mazel, A., Fortin, C., Guasch, H., Sabater, S. (2012). Consistency in Diatom Response to Metal-Contaminated Environments. *Emerging and Priority Pollutants in Rivers*, *Hdb Env Chem* 19, 117–146.
 9. Cattaneo, A., Couillard, Y., Wunsam, S., Courcelles, M.(2004). Diatom taxonomic and morphological changes as indicators of metal pollution and recovery in Lac Dufault (Que'bec, Canada). *J. Paleolimnol.*, 32,163–175.
 10. Stevenson, R.J., Bahls, L. Periphyton Protocols. In: Barbour, M.T., Gerritsen, J., Snyder, B.D., Stribling, J.B. (Eds). (1999). *Rapid bioassessment protocols for use in streams and wadeable rivers: periphyton, benthic macroinvertebrates and fish*, 2nd Edn. U.S. Environmental Protection Agency; Office Of Water, Washington, DC, 1–22.
 11. Takamura, N., Hatakeyama, S., Sugaya, Y.(1990) Seasonal changes in species composition and production of periphyton in an urban river running through an abandoned copper mining region. *Jpn J. Limnol.*, 51(4), 225–235.
 12. Cattaneo, A., Couillard, Y., Wunsam, S.(2008). Sedimentary diatoms along a temporal and spatial gradient of metal contamination. *J. Paleolimnol.*, 40, 115–127.
 13. Cantonati, M., Angeli, N., Virtanen, L., Wojtal, A.Z., Gabrieli, J., Falasco, E., Lavoie, I., Morin, S., Marchetto, A., Fortin, C., Smirnova, S. (2014). *Achnantheidium minutissimum* (Bacillariophyta) valve deformities as indicators of metal enrichment in diverse widely-distributed freshwater habitats. *Science of the Total Environment*, 475, 201–215.
-