

Małgorzata RAJFUR¹, Andrzej KŁOS¹ i Maria WACŁAWEK¹

KINETYKA SORPCJI JONÓW Hg²⁺ NA GLONACH *SPIROGYRA* sp.

KINETICS OF Hg²⁺ IONS SORPTION ON ALGAE *SPIROGYRA* sp.

Abstrakt: Glony ze względu na występowanie w bardzo zróżnicowanych warunkach oraz dużą odporność na czynniki fizykochemiczne należą do pionierów zasiedlających nowe środowiska, a ich wskaźnikowe właściwości są wykorzystywane w biomonitoringu wód. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) uznała rtęć za najbardziej szkodliwy dla zdrowia składnik produktów spalania paliw kopalnych. Ma ona tendencje do gromadzenia się w ekosystemach wodnych, m.in. w osadach dennych, jak również w organizmach żywych, np. w glonach. W warunkach laboratoryjnych zbadano parametry sorpcji jonów rtęci z roztworów HgCl₂ na glonach *Spirogyra* sp. Stwierdzono, że w pierwszych 10 min w glonach zostaje zakumulowanych 90÷95% jonów rtęci, a 30-minutowa ekspozycja prowadzi do stanu bliskiego stanowi równowagi dynamicznej. Badania prowadzono na glonach *Spirogyra* sp. pobranych z mało zanieczyszczonych wód zbiornika, położonego w granicach miasta Opola (południowo-zachodnia Polska), powstałego po eksploatacji żwiru. Do badań wykorzystano analizator rtęci AMA 254.

Słowa kluczowe: rtęć, glony *Spirogyra* sp., kinetyka sorpcji

Rtęć i jej związki są zagrożeniem dla środowiska przyrodniczego [1]. Do ekosystemów analit ten wprowadzany jest głównie z suchą i mokrą depozycją (spalanie węgla i ropy naftowej, produkcja cementu), ale także wraz ze ściekami przemysłowymi (przemysł elektrotechniczny, fotograficzny, chemiczny i farmaceutyczny) i odciekami z wysypisk odpadów komunalnych. W 2005 r. w skali globalnej do atmosfery w wyniku działania czynników antropogennych zostało wyemitowanych 1921 Mg rtęci [2]. W Polsce w 2008 r. do atmosfery zostało wyemitowanych około 16 Mg rtęci. Jej głównym źródłem emisji były procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii (56%) [3, 4].

W ekosystemach wodnych pierwiastek ten występuje m.in. jako rtęć elementarna Hg⁰, w postaci jonów rtęciowych Hg²⁺, jonów rtęciowych Hg₂²⁺ oraz jako jony [HgOH]⁺, [HgCl]⁺, [HgCl₂]⁰, [HgCl₃]⁻, [HgCl₄]²⁻ i [HgS₂]²⁻ [5, 6]. Jony rtęci tworzą kompleksy nieorganiczne, występują również w wielu połączeniach organicznych, m.in. CH₃Hg⁺, C₂H₅Hg⁺ i C₆H₅Hg⁺. Formy występowania rtęci, a tym samym jej toksyczność zależą głównie od temperatury, pH wody, potencjału redoks, natlenienia, twardości wody oraz od rodzaju i stężenia anionów tworzących kompleksy z rtęcią. Rozpuszczalność rtęci w wodzie rośnie wraz ze wzrostem natlenienia, wskutek powstawania lepiej rozpuszczalnego Hg(OH)₂, a także wraz z obniżaniem pH (w obecności chlorków), w wyniku tworzenia się HgCl₂. Organiczne związki rtęci mogą się rozkładać w środowisku wodnym do rtęci pierwiastkowej i do jonów rtęci. Natomiast nieorganiczne sole rtęci, przy udziale bakterii beztlenowych obecnych w osadach dennych, mogą być przekształcane w metylortęć [5, 7].

Opisane w literaturze badania prowadzone z wykorzystaniem glonów wskazują na ich praktyczne zastosowanie m.in. do biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych rtęcią [8-12] oraz w fitoremediacji [13]. Prowadzone są również

¹ 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

badania laboratoryjne dotyczące procesów sorpcji jonów rtęci na plechach różnych gatunków i rodzajów glonów.

Stwierdzono, że glony *Ulva lactuca* sorbują 90% Hg w pierwszych 20 min prowadzenia eksperymentu. W odniesieniu do rtęci pojemność sorpcyjna tego gatunku glonów wynosi 149 mg/g s.m. (gram suchej masy) [14]. Dla porównania glony *Cystoseira baccata* sorbują około 90% analitu przez około 50 min (stan równowagi dynamicznej zostaje osiągnięty po około 100 min). Pojemność sorpcyjna *Cystoseira baccata* dla Hg^{2+} wynosi 329 mg/g s.m. [15].

Celem prowadzonych badań była ocena kinetyki sorpcji jonów Hg^{2+} na glonach *Spirogyra* sp. Wyniki z przeprowadzonych badań zostaną wykorzystane do opracowania prostej metody oceny zanieczyszczenia wód powierzchniowych jonami rtęci na podstawie analizy składu chemicznego plech glonów.

Metodyka badań

Do badań wykorzystano glony *Spirogyra* sp. pobrane z mało zanieczyszczonych wód zbiornika, położonego w granicach miasta Opola (południowo-zachodnia Polska), powstałego po eksploatacji żwiru. Próbki glonów po oczyszczeniu z zanieczyszczeń roślinnych i organizmów wodnych przepłukiwano wodą zdemineralizowaną. Oczyszczone próbki glonów suszono poprzez liofilizację w temp. 223 K przez 20 h. Tak przygotowane próbki glonów były przechowywane do dalszych analiz w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach.

W celu zbadania kinetyki procesu sorpcji rtęci próbki glonów o masie ok. 0,6 g s.m. umieszczano w perforowanym pojemniku o objętości ok. 15 cm³ i wraz z nim zanurzano w roztworze $HgCl_2$ o objętości 200 cm³. Wyszuszone glony przed eksperymentem zanurzano na 30 min w wodzie zdemineralizowanej o konduktywności $\kappa = 0,5 \mu S/cm$ [16]. Roztwór intensywnie mieszano, wykorzystując mieszadło magnetyczne. Okresowo pobierano po 1 cm³ roztworu w celu oznaczenia stężenia rtęci. Proces prowadzono przez 40 min.

Ze względu na wstępny charakter badań stężenie początkowe rtęci w wykorzystywanych roztworach było wielokrotnie większe ($c_{(t,0)} = 53,6 \mu g/dm^3$) od dopuszczalnego stężenia rtęci w wodach powierzchniowych ($0,07 \mu g/dm^3$) [17].

Aparatura i odczynniki

Do oznaczania rtęci wykorzystano analizator rtęci AMA 254 firmy Altec Ltd., CZ. Dla rtęci granice wykrywalności (*IDL*) i oznaczalności (*IQL*) aparatu wynoszą odpowiednio 0,003 ng ($0,03 \mu g Hg/dm^3$) i 0,01 ng ($0,1 \mu g Hg/dm^3$) w badanej próbce. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Do badania konduktywności i pH roztworów, w których zanurzano glony, wykorzystano urządzenia firmy Elmetron Sp. j., z Zabrze: pH-metr CP551, konduktometr CC551, których bezwzględny błąd wskazań wynosił odpowiednio $\Delta pH = 0,02$ oraz $\Delta \kappa = 0,1 \mu S/cm$. Niepewność wskazań wykorzystywanej wagi laboratoryjnej wynosiła $\pm 0,001 g$.

Chlorek rtęci wykorzystywany do doświadczeń został wyprodukowany przez firmę MERCK.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 przedstawiono stężenia rtęci oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium.

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

Tabela 1

Measured and certified values of Hg concentration in the BCR-414 *plankton* and BCR-482 *lichen* reference material

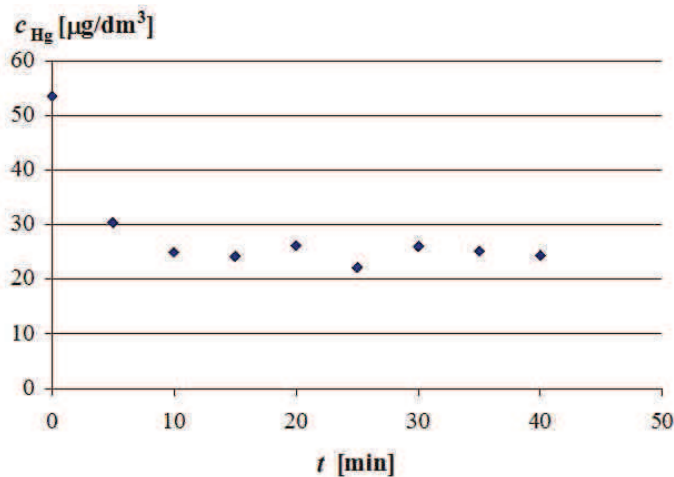
Table 1

BCR 414 <i>plankton</i>					BCR 482 <i>lichen</i>				
Stężenie	±Niepewność	AAS		D*	Stężenie	±Niepewność	AAS		D*
		Średnia	±SD				Średnia	±SD	
[$\mu\text{g/g s.m.}$]					[$\mu\text{g/g s.m.}$]				
0,276	0,018	0,261	0,015	-5,4	0,48	0,02	0,450	0,016	-6,3

* Względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_c$

Wyniki, ich analiza i interpretacja

Badania kinetyki sorpcji jonów Hg^{2+} prowadzono w warunkach statycznych w celu oceny czasu potrzebnego do uzyskania stanu równowagi pomiędzy glonami a roztworem, w którym je zanurzano. Na wykresie na rysunku 1 przedstawiono przebieg zmian stężenia rtęci w roztworze, w którym zanurzano glony. Stężenie rtęci naturalnie zakumulowanej w glonach $c_{(g,0)}$ wynosiło $0,099 \pm 0,021 \mu\text{g Hg/g s.m.}$

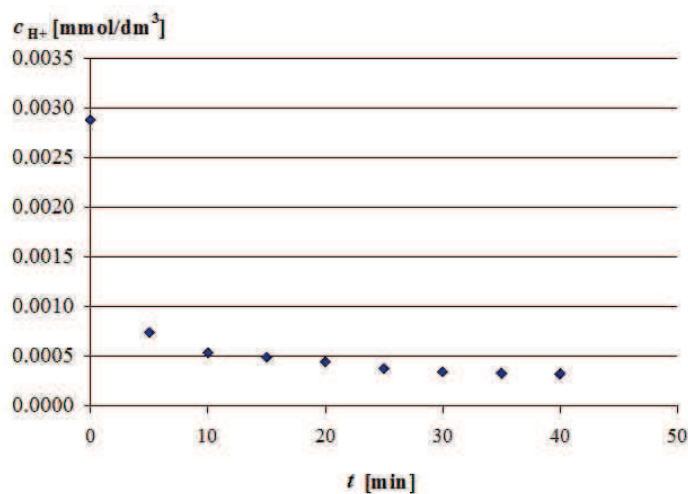


Rys. 1. Zmiany stężenia rtęci w roztworze, w którym zanurzono glony *Spirogyra* sp.

Fig. 1. Changes in mercury concentrations in solution, in which the algae *Spirogyra* sp. were immersed

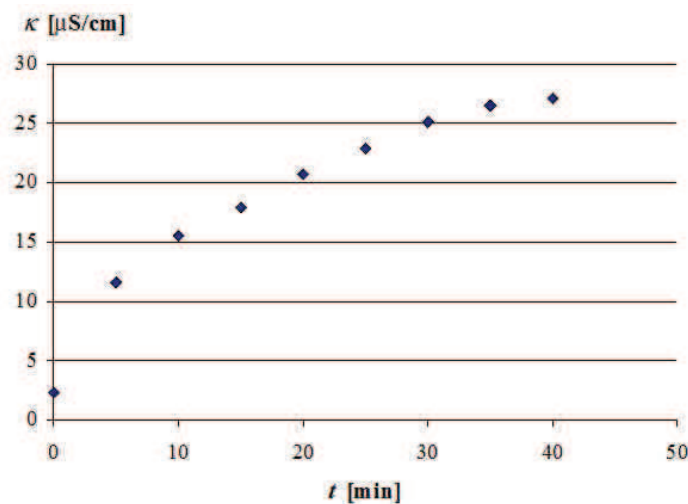
Przeprowadzone badania wskazują, że stan równowagi dynamicznej zostaje osiągnięty po około 30 min. W tym czasie w próbce glonów *Spirogyra* sp. zakumulowało się blisko

51% jonów Hg^{2+} znajdujących się w roztworze początkowym. W pierwszych 10 min trwania procesu z roztworu do biomasy sorbowanych jest około 90÷95% jonów rtęci w odniesieniu do stężenia rtęci zakumulowanego w glonach w stanie równowagi ($9,62 \mu\text{g Hg/g s.m.}$).



Rys. 2. Zmiany stężenia jonów H^+ w roztworze podczas sorpcji jonów Hg^{2+} na biomacie glonów

Fig. 2. Changes in H^+ ions concentration in solution during the Hg^{2+} ions sorption by the algae biomass



Rys. 3. Zmiany konduktywności roztworu podczas sorpcji jonów Hg^{2+} na biomacie glonów

Fig. 3. Changes in conductivity of the solution during sorption of Hg^{2+} ions by the algae biomass

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono odpowiednio zmiany stężenia jonów H⁺ i konduktywności podczas procesu sorpcji rtęci na biomacie glonów *Spirogyra* sp.

Z wykresów przedstawionych na rysunku 2 wynika, że procesowi sorpcji rtęci na biomacie glonów towarzyszy sorpcja jonów H⁺. W czasie prowadzenia procesu zaobserwowano także wzrost konduktywności (rys. 3). Można przypuszczać, że jest ona spowodowana postępującymi w czasie nieodwracalnymi zmianami w strukturze błon komórkowych, co powoduje wyciekanie substancji jonowych z komórek glonów do roztworu.

Podsumowanie i wnioski

Uzyskane wyniki wskazują, że glony *Spirogyra* sp. są dobrym sorbentem jonów Hg²⁺ z roztworów wodnych. Dane literaturowe wskazują, że głównym mechanizmem procesu sorpcji tego analitu jest wymiana jonowa. W ciągu kilkunastu minut sorpcja rtęci w glonach zachodzi w 90÷95%.

Dokładne rozpoznanie parametrów sorpcji, m.in. wpływu czynników abiotycznych na procesy sorpcji, przyspieszy kolejne badania dotyczące zastosowania glonów jako bio czujników jakości wód powierzchniowych.

Literatura

- [1] Pacyna E.G. i Pacyna J.M.: *Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995*. Water, Air, Soil Pollut., 2002, **137**, 149-165.
- [2] Munthe J., Kindbom K., Pacyna J., Sundseth K., Pacyna E., Wilson S. i Panasiuk D.: Study on mercury sources and emissions, and analysis of cost and effectiveness of control measures "UNEP Paragraph 29 study". Division of Technology, Industry and Economics (DTIE) Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, November 2010.
- [3] Kłos A., Rajfur M., Waclawek M., Šrámek I., Trnková L., Radvan R. i Hyšplerová L.: *Wykorzystanie porostów, mchów i gleby do oceny zanieczyszczenia Euroregionu Pradziad i Euroregionu Glacensis*, [w:] *Biomonitoring na obszarze transgranicznym polsko-czeskim*. Wyd. Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole 2010, 29-52.
- [4] Kłos A., Rajfur M., Šrámek I. i Waclawek M.: *Mercury concentration in lichen, moss and soil samples collected from the forest areas of Praded and Glacensis Euroregions (Poland and Czech Republic)*. Environ. Monit. Assess., 2011, DOI 10.1007/s10661-011-2456-1.
- [5] Dojlido J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [6] Wang Q., Kim D., Dionysiou D.D., Sorial G.A. i Timberlake D.: *Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - a literature review*. Environ. Pollut., 2004, **131**, 323-336.
- [7] French K.J., Scruton D.A., Anderson M.R. i Schneider D.C.: *Influence of physical and chemical characteristics on mercury in aquatic sediments*. Water, Air, Soil Pollut., 1999, **110**, 347-362.
- [8] Burger J., Gochfeld M., Jeitner C., Gray M., Shukla T., Shukla S. i Burke S.: *Kelp as a bioindicator: Does it matter which part of 5 m long plant is used for metal analysis?* Environ. Monit. Assess., 2007, **128**, 311-321.
- [9] Žižek S., Horvat M., Gibičar D., Fajon V. i Toman M.J.: *Bioaccumulation of mercury in benthic communities ecosystem affected by mercury mining*. Sci. Total Environ., 2007, **377**, 407-415.
- [10] Carroll R.W.H., Memmott J., Warwick J.J., Fritsen C.H., Bonzongo J-C.J. i Acharya K.: *Seasonal variation of mercury associated with different phytoplankton size fractions in Lahontan Reservoir, Nevada*. Water, Air, Soil, Pollut., 2011, **217**, 221-232.
- [11] Coelho J.P., Pereira M.E., Duarte A. i Pardal M.A.: *Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal), Estuarine*. Coastal and Shelf Sci., 2005, **65**, 492-500.

- [12] Camusso M., Balestrini R., Martinotti W. i Arpini M.: *Spatial variations in trace metal and stable isotope content of autochthonous organisms and sediments in the river Po system (Italy)*. Aquatic Ecosys. Health and Manage., 1999, **2**, 39-53.
- [13] Coelho J.P., Pereira M.E., Duarte A.C. i Pardal M.A.: *Contribution of primary producers to mercury trophic transfer in estuarine ecosystems: Possible effects of eutrophication*. Marine Pollut. Bullet., 2009, **58**, 358-365.
- [14] Zeroual Y., Moutaouakkil A., Dzairi F.Z. i Talbi M.: *Park Ung Chung, Kangmin Lee, Mohamed Blaghen: Biosorption of mercury from aqueous solution by Ulva lactuca biomass*. Biores. Technol., 2003, **90**, 349-351.
- [15] Herrero R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilarino T. i Sastre de Vicente M.E.: *Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga Cystoseira baccata*. Water Res., 2005, **39**, 3199-3210.
- [16] Rajfur M., Klos A. i Waclawek M.: *Sorption of copper(II) ions in the biomass of alga Spirogyra sp.* Bioelectrochemistry, 2011, DOI 10.1016/j.bioelechem.2011.12.007.
- [17] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2009 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych. DzU 2009, Nr 81, poz. 685.

KINETICS OF Hg²⁺ IONS SORPTION ON ALGAE *SPIROGYRA* sp.

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: Due to existence in very different environmental conditions and high resistance to physicochemical factors, algae are among the pioneers in colonizing new environments, and their indicating properties are used in biomonitoring of water. World Health Organization (WHO) has recognized mercury as the most harmful component of combustion products of fossil fuels. It shows tendency to accumulate in aquatic ecosystems such as bottom sediments and living organisms such as algae. In the laboratory conditions parameters of mercury ions sorption from HgCl₂ solutions on the algae *Spirogyra* sp. were examined. It was found that during the first 10 minutes algae accumulated 90÷95% mercury ions, and the 30-minute exposure leads to a state close to dynamic equilibrium. The study was conducted on algae *Spirogyra* sp. collected from the low polluted water reservoir, located within the city of Opole (south-western part of Poland), formed at the former gravel pit. In the study AMA 254 mercury analyzer was used.

Keywords: mercury, algae *Spirogyra* sp., sorption kinetics