

Dr Małgorzata Rajfur
Zakład Badań Fizykochemicznych
Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej
Wydział Przyrodniczo-Techniczny Uniwersytetu Opolskiego
ul. kard. B. Kominka 6,
45-032 Opole

AUTOREFERAT

A. Dane podstawowe	2
B. Wskazane osiągnięcie wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dn. 14 marca 2003 (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)	3
C. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	27
D. Charakterystyka dorobku dydaktycznego i organizacyjnego	36

A. DANE PODSTAWOWE

IMIĘ I NAZWISKO

Małgorzata RAJFUR

POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

Tytuł zawodowy magistra chemii specjalność agrobiocemia uzyskałam na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego w 2001 r. Promotorem mojej pracy magisterskiej pt.: *Badanie zanieczyszczeń wody oczyszczanej w systemach odwróconej osmozy* był Prof. dr hab. inż. Witold Waławek.

Stopień naukowy doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii środowiska uzyskałam na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej w 2008 r. Promotorem mojej rozprawy doktorskiej pt.: *Zastosowanie porostów do oceny zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi* była Prof. dr hab. inż. Maria Ząbkowska-Waławek. Recenzentami pracy byli Prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik i Dr hab. Jerzy Skrzypski, prof. ndzw. PŁ.

INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

W 2001 r. rozpoczęłam pracę w Uniwersytecie Opolskim na stanowisku pracownika technicznego, w Katedrze Technologii, a od 2006 r., tj. od czasu utworzenia, w Katedrze Biotechnologii i Biologii Molekularnej. Od 2008 r., po uzyskaniu stopnia doktora, jestem zatrudniona na stanowisku adiunkta w Samodzielnej Katedrze Biotechnologii i Biologii Molekularnej Uniwersytetu Opolskiego.

DANE LICZBOWE DOTYCZĄCE DOROBKU NAUKOWEGO

Moją działalność naukową po uzyskaniu stopnia naukowego doktora można podsumować **93** publikacjami, w tym **19** artykułami w czasopismach z listy filadelfijskiej, **23** publikacjami w recenzowanych czasopismach z listy MNiSW, **51** streszczeniami w materiałach konferencyjnych. Sumaryczny *impact factor* 19 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora wynosi **23,309** (wartości *IF* z roku publikacji). Liczba cytowani, bez autocytowań, według bazy Web of

Science wynosi 52, a według bazy Scopus 63. Index Hirscha według bazy Web of Science wynosi 6, a według bazy Scopus 7. Zgodnie z kryteriami MNiSW, łączny dorobek po uzyskaniu stopnia doktora oceniany jest na 493 punkty.

Łączna punktacja za publikacje przed i po uzyskaniu stopnia doktora: $IF = 32,673$, punkty MNiSW = 693.

B. WSKAZANE OSIĄGNIĘCIE WYNIKAJĄCE Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DN. 14 MARCA 2003 (DZ. U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.) O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI

Podstawą do ubiegania się o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska jest **cykl 12 jednotematycznych publikacji** (artykuły oznaczone w wykazie dorobku naukowego - ON.1. – ON.12.) zatytułowany:

Wykorzystanie właściwości sorpcyjnych glonów w biomonitoringu wód powierzchniowych

Poniżej zamieszczam wybór publikacji do oceny w przewodzie habilitacyjnym stanowiących jednotematyczny cykl:

[ON.1.] **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Sorption properties of algae Spirogyra sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water*, Bioelectrochemistry, 2010, **80**, 81-86. DOI:10.1016/j.bioelechem.2010.03.005. (**IF = 3,520**)

[ON.2.] **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Wpływ czasu przechowywania preparowanych próbek glonów na ich właściwości sorpcyjne*. Proc. ECOpole, 2011, **5**(1), 281-286.

[ON.3.] **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Sorption of copper(II) ions in the biomass of alga Spirogyra sp.* Bioelectrochemistry, 2012, **87**, 65-70. DOI:10.1016/j.bioelechem.2011.12.007 (**IF = 3,947**)

[ON.4.] **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Kinetyka sorpcji jonów Hg^{2+} na glonach Spirogyra sp.* Proc. ECOpole, 2011, **5**(2), 589-594.

[ON.5.] **Rajfur M.**, Kłos A. i Kříž J.: *Translocation of cations during sorption of copper in the system solution - algae (Spirogyra sp.)*. Ecol. Chem. Eng. S. 2014, **21**(3), 425-433. DOI: 10.2478/eces-2014-0031 (**IF = 0,558**)

[ON.6.] **Rajfur M.** i Kłos A.: *Sorption of heavy metals in the biomass of algae Palmaria palmata*. Water Sci. Technol. 2013, **68**(7), 1543-1549. DOI: 10.2166/wst.2013.400 (**IF = 1,212**)

[ON.7.] Kłos A. i Rajfur M.: *Influence of hydrogen cations on kinetics and equilibria of heavy-metal sorption by algae – sorption of copper cations by the alga *Palmaria palmata* (Linnaeus) Wabert & Mohr (Rhodophyta)*. J. Appl. Phycol. 2013, **25**(5), 1387-1394. DOI: 10.1007/s10811-012-9970-6. (IF = 2,492)

[ON.8.] Rajfur M., Kłos A. i Wacławek M.: *Algae utilization in assessment of the large Turawa Lake (Poland) pollution with heavy metals*, J. Environ. Scie. and Health Part A., 2011, **46**(12), 1401-1408, DOI:10.1080/10934529.2011.606717. (IF = 1,190)

[ON.9.] Rajfur M., Krems P. i Kłos A.: *Wykorzystanie glonów *Palmaria palmata* jako biomonitorów zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi*. Proc. ECOpole, 2014, **8**(1), 267-272. DOI: 10.2429/proc.2014.8(1)035

[ON.10.] Rajfur M. i Kłos A.: *Use of algae in active biomonitoring of surface waters*. Ecol. Chem. Eng. S. 2014, **21**(4), 561-576. DOI: 10.1515/eces-2014-0040. (IF = 0,558)

[ON.11.] Rajfur M.: *Algae – heavy metals biosorbent*. Ecol. Chem. Eng. S. 2013, **20**(1), 23-40. DOI: 10.2478/eces-2013-0002 (IF = 0,558)

[ON.12.] Rajfur M.: *Algae as a source of information on surface waters contamination with heavy metals*. Ecol. Chem. Eng. A. 2013, **20**(10), 1089-1101. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(10)099

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionych publikacji jest dominujący. Oświadczenia współautorów odnośnie ich udziału w powstawaniu wspólnych publikacji zamieszczone zostały w Załączniku 8.

Zakres tematyczny zaprezentowany w wymienionych pracach dotyczy badań kinetyki i równowag oraz wpływu czynników abiotycznych na procesy sorpcji metali ciężkich na dwóch gatunkach glonów: słodkowodnych glonach *Spirogyra* sp. oraz w glonach morskich *Palmaria palmata*, w celu oceny możliwości ich wykorzystania w pasywnym i aktywnym biomonitoringu wód powierzchniowych. Szczegółowy zakres badań dotyczy:

- kinetyki i równowag sorpcji metali ciężkich: Mn, Cu, Zn i Cd w glonach *Spirogyra* sp. [ON.1.],
- wpływu sposobu preparowania biomasy glonów (metody suszenia, czas aktywacji glonów, czas przechowywania próbek) na jej właściwości sorpcyjne, w celu optymalizacji parametrów sorpcji [ON.2., ON.3.],
- kinetyki sorpcji kationów rtęci w glonach *Spirogyra* sp. [ON.4.],
- sorpcji i desorpcji kationów podczas procesu wymiany jonowej w układzie glony – roztwór [ON.5.],
- sorpcji metali ciężkich: Mn, Cu, Zn i Cd w glonach *Palmaria palmata* [ON.6.],

- wpływu kationów wodorowych na kinetykę i równowagę sorpcji kationów miedzi [ON.7],
- wykorzystania glonów *Spirogyra* sp. w pasywnym biomonitoringu wód powierzchniowych [ON.8.],
- zastosowania glonów *Spirogyra* sp. i *Palmaria palmata* w aktywnym biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi [ON.9., ON.10.].

Prace badawcze zostały przeze mnie uzupełnione publikacjami przeglądowymi, które dotyczyły właściwości sorpcyjnych glonów i możliwości ich zastosowania do oceny zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi [ON.11., ON.12.].

Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników zamieszczonych w pracach wchodzących w skład jednotematycznego cyklu publikacji

We współczesnych metodach badania jakości środowiska wskaźniki biologiczne zaczynają stanowić trwały element jego oceny. Od 2009 r., na podstawie rozporządzenia Ministra Środowiska, monitoring wód powierzchniowych prowadzony jest z wykorzystaniem badań elementów biologicznych, hydromorfologicznych, fizykochemicznych i chemicznych. Do biologicznych wskaźników jakości wód zalicza się m.in. glony i rośliny okrytozalążkowe [1]. Organizmy te, wykazują mierzalne zmiany morfologiczne zachodzące wskutek fizykochemicznych zmian w ekosystemie, w którym żyją. W swoich organizmach akumulują duże ilości zanieczyszczeń, szczególnie metali ciężkich [2].

Celem przeprowadzonych przeze mnie badań było określenie parametrów fizykochemicznych wpływających na sorpcję metali ciężkich w glonach słodkowodnych *Spirogyra* sp. i morskich *Palmaria palmata*, wpływu czynników abiotycznych na procesy sorpcji oraz opracowanie i przetestowanie metody oceny zanieczyszczenia wód powierzchniowych na podstawie analizy stężeń metali ciężkich zakumulowanych w plechach glonów.

Glony należą do grupy roślin plechowych. Znanych jest ponad 70 000 gatunków glonów. Ze względu na występowanie w bardzo zróżnicowanych warunkach i dużą odporność na czynniki fizykochemiczne należą one do pionierów zasiedlających nowe środowiska, a ich wskaźnikowe właściwości są wykorzystywane w biomonitoringu wód. Wykorzystywana do badań skrętnica (*Spirogyra* sp.) jest słodkowodnym, wielokomórkowym, nitkowatym, glonem należącym do gromady Charophyta, natomiast *Palmaria palmata*

(Linnaeus) Weber & Mohr to glony morskie, wielokomórkowe, należące do gromady Rhodophyta (Krasnorosty) [3, 4].

Badania biomonitoringowe z wykorzystaniem glonów prowadzono m.in. w Brazylii (monitorowano wody zatoki Sepetiba [5-7], zatoki Guanabara i zatoki Ribeira [5]), w Chinach (monitorowano wody morza Południowo-Chińskiego u wybrzeża wyspy Hong Kong [8]), w Egipcie (wody zatoki Abu-Qir [9]), w Malawi (cieki wodne w pobliżu miasta Blantyre, wschodnia Afryka [10]), w Turcji (monitorowano zanieczyszczenie metalami ciężkimi wód jeziora Sariyar [11] i rzeki Tygrys [12]), we Włoszech (wody Morza Tyrreńskiego w Zatoce Gaeta [13]) oraz w Wielkiej Brytanii, gdzie wykorzystano glony do monitoringu wód Morza Północnego [14].

Odporność żywych plech glonów na obecne w środowisku kationy metali ciężkich może być efektem usuwania tych jonów z organizmu lub niedopuszczania do ich pobierania, jak również tolerancji, tzn. zdolności do bytowania pomimo znacznej ilości analitu w komórkach [15].

Mechanizmy związane ze strategią unikania jonów metali ciężkich przez komórki glonów to głównie: wiązanie metali ze ścianą komórkową, pozakomórkowe wydzielanie organicznych substancji kompleksujących metale, obniżone powinowactwo permeaz błonowych do jonów, np. Cd, i usuwanie metalu z komórek w postaci jonów lub kompleksów organicznych [15, 16].

Tolerancja na zakumulowane w nadmiarze metale ciężkie w komórkach może być związana z efektywnymi mechanizmami detoksykacji, m.in. z wewnątrzkomórkową transformacją metali ciężkich do form mniej toksycznych zachodzącą w wyniku procesów utleniania, redukcji i alkilacji [15].

Od wielu lat prowadzone są badania laboratoryjne na różnych rodzajach i gatunkach zarówno wysuszonych, jak i żywych glonów. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono np., że martwa biomasa glonów z rodzaju *Chlorella* sp. i *Scenedesmus* ma większą wydajność sorpcji jonów miedzi (74,4 % - *Chlorella* sp., 59,6 % - *Scenedesmus*) w porównaniu do żywych komórek tych glonów (59,1 % - *Chlorella* sp., 43,7 % *Scenedesmus*) [17].

Analizując wyniki tych badań można stwierdzić, że maksymalna pojemność sorpcyjna plech glonów, jest różna, m.in. w zależności od rodzaju czy gatunku glonów, czasu i temperatury suszenia biomasy glonów, czasu ich aktywacji w wodzie zdemineralizowanej oraz rodzaju sorbowanego analitu. W tabeli 1 podałam wyznaczone dla różnych rodzajów

glonów maksymalne pojemności sorpcyjne oraz fizykochemiczne parametry przygotowania glonów do analiz.

Tabela 1. Wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej glonów oraz fizykochemiczne parametry ich przygotowania do analiz [ON.3.]

Rodzaj/gatunek glonów	Pojemność sorpcyjna	Parametry fizykochemiczne preparowania glonów			Literatura
		Temperatura suszenia [° C]	Czas suszenia [h]	Czas aktywacji [h]	
<i>Cladophora glomerata</i>	Cu – 15,0 mg /g s.m.	50	24	-	[18]
<i>Cladophora glomerata</i>	Pb – 22,5 mg /g s.m.	50	24	-	[18]
<i>Oedogonium</i>	Pb – 145,0 mg/g s.m.	70	24	-	[19]
<i>Nostoc</i> sp.	Pb – 93,5 mg/g s.m.	70	24	-	[19]
<i>Oedogonium</i>	Cd – 31,0 mg/g s.m.	70	24	-	[20]
<i>Spirogyra</i> sp.	Cr – 14,7 · 10 ³ mg/kg s.m.	-	6	-	[21]
<i>Spirogyra</i> sp.	Pb – 140,0 mg/g s.m.	70	24	-	[22]
<i>Spirogyra</i> sp.	Cu – 133,3 mg/g s.m.	-	6-8	-	[23]
<i>Ecklonia maxima</i>	Cu - 85-94 mg/g s.m.	100	24	3	[24]
<i>Ecklonia maxima</i>	Pb - 227-243 mg/g s.m.	100	24	3	[24]
<i>Ecklonia maxima</i>	Cd – 83,5 mg/g s.m.	100	24	3	[24]
<i>Ulothrix zonata</i>	Cu – 176,2 mg/g s.m.	100	5-6	0,75	[25]
<i>Spirogyra neglecta</i>	Cu – 115,3 mg/g s.m.	80	-	-	[26]
<i>Spirogyra neglecta</i>	Pb – 116,1 mg/g s.m.	80	-	-	[26]

Badania kinetyki procesu sorpcji jonów metali ciężkich w glonach wskazują, że stan równowagi zostaje osiągnięty po około 30 minutach [27]. Stwierdzono, że 90-95 % kationów miedzi w glonach *Chlorella vullgaris* i *Scenedesmus quadricauda* sorbuje się w pierwszych 15 minutach prowadzenia eksperymentu [28], glony *Durvillaea potatorum* i *Ecklonia radiata* sorbują 90 % metali ciężkich (Cu i Pb) w ciągu pierwszych 10 minut [29], a glony *Caulerpa lentillifera* w ciągu 10-20 minut [30].

Różnice we właściwościach sorpcyjnych różnych rodzajów i gatunków glonów związane są m.in. z grupami funkcyjnymi plech glonów, które należy traktować jako naturalne wymiennicze jonowe [17], przy czym znaczące różnice pojemności sorpcyjnych (tabela 1) mogą wynikać z innych przyczyn, np. różnych warunków prowadzenia eksperymentu.

Za celowe więc uznałam rozpoznanie czynników wpływających na procesy sorpcji, opracowanie metodyki prowadzenia eksperymentu oraz ocenę niepewności pomiarów. Do tej pory problem ten nie był kompleksowo podejmowany przez innych badaczy, a ocena

niepewności pomiarów w większości ograniczała się do podania współczynników determinacji. Przeprowadzone badania podstawowe umożliwiły mi przygotowanie metodyki pomiarów biomonitoringowych, które zrealizowałam w drugim etapie moich badań.

**Szczegółowe cele przeprowadzonych przeze mnie badań dotyczyły,
w zakresie badań podstawowych:**

- opracowania metodyki preparowania próbek,
- rozpoznania mechanizmów sorpcji metali ciężkich w plechach glonów,
- oceny korelacji stężeń metali ciężkich w układzie glony – roztwór,
- oceny wpływu innych czynników na procesy sorpcji,

a w zakresie badań aplikacyjnych:

- oceny wiarygodności wniosków wynikających z zastosowania glonów w aktywnym i pasywnym biomonitoringu wód powierzchniowych na przykładzie wybranych ekosystemów wodnych.

Do opisu parametrów równowagi wykorzystałam model izotermy Langmuira:

$$(c_{(g,l)})^{-1} = (K \cdot c_{(r,l)} \cdot c_{(g,max)})^{-1} + (c_{(g,max)})^{-1} \quad (1)$$

gdzie:

$c_{(g,l)}$ – stężenie metalu w glonach, w stanie równowagi, $c_{(r,l)}$ – stężenie metalu w roztworze, w stanie równowagi, $c_{(g,max)}$ – pojemność sorpcyjna glonów, K – stała.

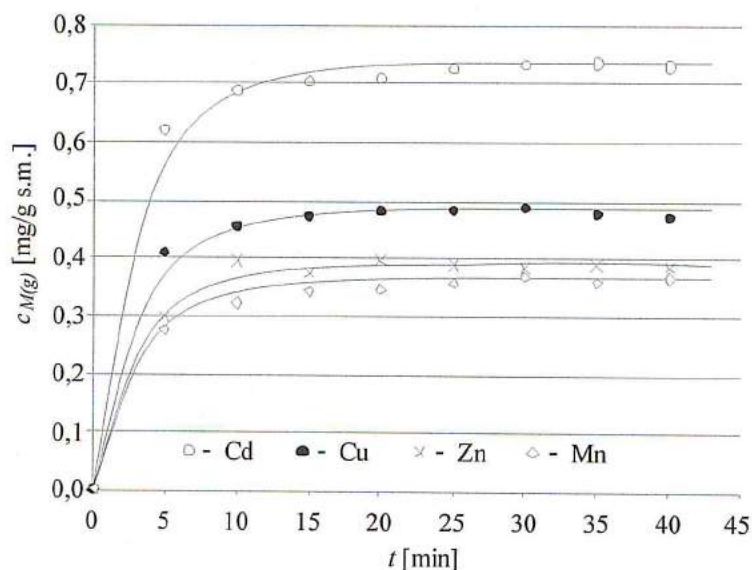
Kinetykę procesu opisałam modelem reakcji pseudo-drugiego rzędu:

$$t \cdot (c_{(g,t)})^{-1} = ((k'' \cdot (c_{(g,l)})^2)^{-1} + (c_{(g,l)})^{-1}) \cdot t \quad (2)$$

gdzie:

k'' – stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu, t – czas.

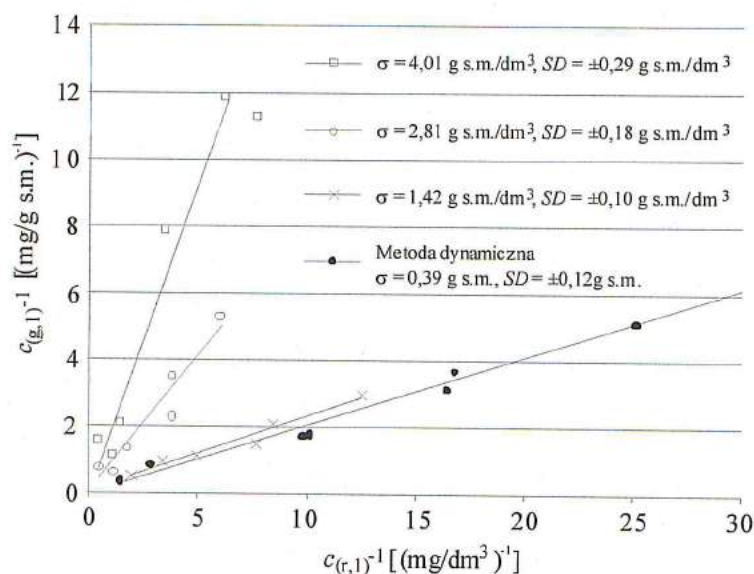
Wstępne wyniki badań potwierdziły tezę, że głównym mechanizmem sorpcji kationów w glonach jest wymiana jonowa. Stwierdziłam, że podczas procesu sorpcji kationów metali ciężkich (rys. 1) do roztworu uwalniane są kationy naturalnie związane na powierzchni glonów: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} [ON.1., ON.5.].



Rys. 1. Kinetyka sorpcji metali ciężkich w glonach *Spyrogyra* sp.

Wstępne badania wskazały również, że w zależności od sposobu preparowania biomasy oraz warunków prowadzenia eksperymentu występowały statystycznie istotne różnice wartości uzyskanych wyników, co wskazywałoby na jedną z przyczyn znaczących różnic wyników prezentowanych przez innych autorów (tabela 1). Skłoniło mnie to do rozpoznania przyczyn oraz opracowania optymalnego sposobu prowadzenia eksperymentu, tak aby uzyskane wyniki były powtarzalne i miarodajne [ON.1., ON.2., ON.3.].

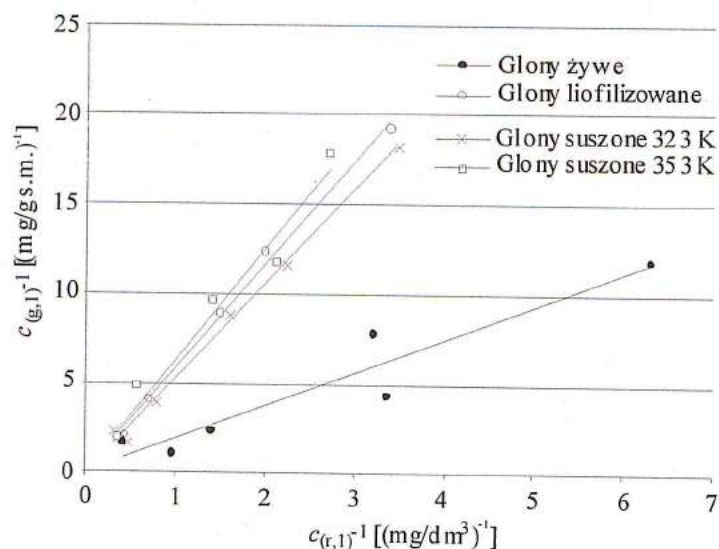
Badania prowadziłam w układzie statycznym (sposób 1), przy ustalonym stosunku masy glonów i objętości roztworu, oraz w układzie, w którym roztwór obmywał glony umieszczone w komorze reakcyjnej (sposób 2). Sposoby te mogą różnić się parametrami równowagi. W układzie statycznym ustala się równowaga heterofazowej wymiany jonowej, którą można opisać schematem: $M^+ + KtR \rightleftharpoons Kt^+ + MR$, gdzie Kt^+ – kation desorbowany wskutek wymiany jonowej. Natomiast kiedy roztwór obmywa glony równowagę można opisać zależnością: $M^+ + R^- \rightleftharpoons MR$. W tym drugim przypadku kationy desorbowane są wmywane z komory reakcyjnej. Ponadto wskutek przepływu roztworu stężenie sorbowanych kationów w komorze reakcyjnej można uznać za stałe. Położenie izoterm Langmuira wyznaczonych sposobem 1, dla różnych stosunków masy glonów i objętości roztworu oraz sposobem 2 przedstawiłam na rysunku 2.



Rys. 2. Porównanie izoterm Langmuira wyznaczonych dla żywych glonów sposobem 1 (dla różnych stosunków $\sigma = m/V$) i sposobem 2

Z wykresu wynika, że stosunek masy glonów do objętości roztworu ma duży wpływ na położenie izoterm. Izotermy wyznaczone w układzie statycznym zbliżają się swoim położeniem do izoterm wyznaczonej sposobem 2 przy malejącym stosunku m/V . Zadane przez autorów różne wartości m/V są jedną z przyczyn braku możliwości porównywania wyników. Problem ten nie istnieje w przypadku zastosowania sposobu 2. Oba sposoby mają swoje wady i zalety. Zaletą układu statycznego jest możliwość śledzenia zmian stężeń kationów w roztworze, natomiast sposób 2 odwzorowuje warunki badań biomonitoringowych, gdzie stężenie metali w badanych wodach w chwili pomiaru należy uznać za stałe.

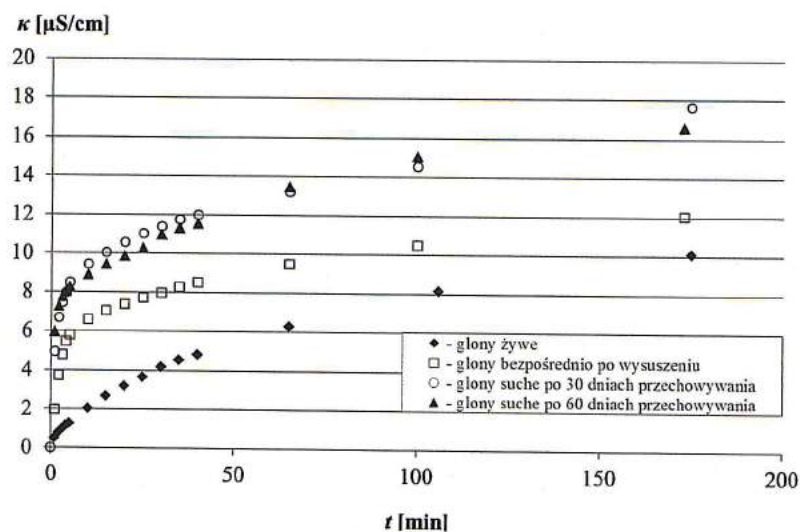
Kolejnym celem badań, których wyniki przedstawiłam w publikacjach [ON.2., ON.3.], był wpływ sposobu preparowania glonów na ich właściwości sorpcyjne. Na wykresie, na rysunku 3 przedstawiłam izotermy Langmuira wyznaczone w układzie statycznym dla żywych i w różny sposób suszonych glonów *Spirogyra* sp., zanurzonych w roztworze siarczynu miedzi.



Rys. 3. Porównanie izoterm Langmuira wyznaczonych dla żywych i preparowanych glonów

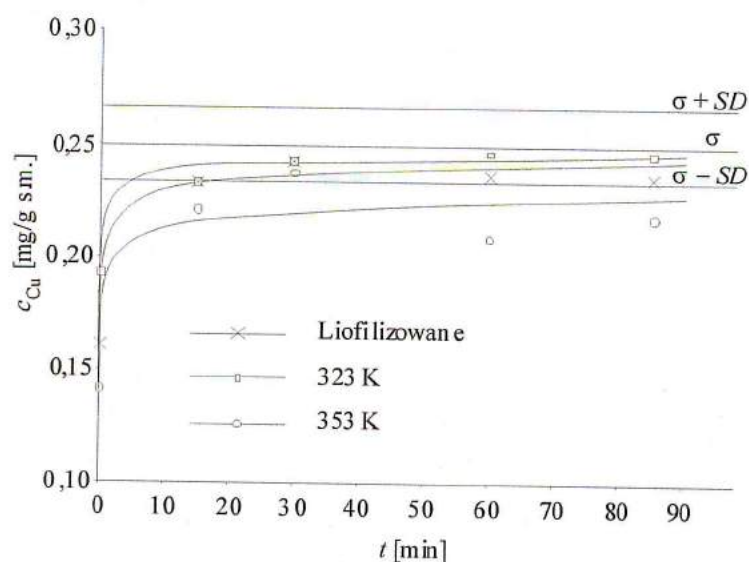
Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, na różnice w intensywności sorpcji jonów miedzi przez żywe i preparowane glony. Doświadczenie powtórzone po 30 dniach przechowywania wysuszonych glonów w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach wskazywało na pogorszenie się ich właściwości sorpcyjnych. Można przypuszczać, że obserwowane zmiany we właściwościach sorpcyjnych preparowanych glonów, które nie następują zaraz po wysuszeniu, są wynikiem chemicznego rozkładu zniszczonej w procesie suszenia części struktury sorpcyjnej.

Do oceny destrukcji błon komórkowych wykorzystałam proste doświadczenie polegające na badaniu zmian konduktywności wody zdemineralizowanej, w której zanurzano glony. Taki sposób badań był wykorzystywany do oceny destrukcji błon komórkowych w porostach [31]. Stwierdzono, że miarą destrukcji błon jest wyciekanie substancji jonowych z wnętrza komórek, co z kolei wywołuje zmiany konduktywności wody zdemineralizowanej. Wyniki przedstawiłam na rysunku 4.



Rys. 4. Wpływ czasu przechowywania glonów na zmiany konduktywności wody zdemineralizowanej, w której je zanurzano

Kolejny etap badań dotyczył wpływu kondycjonowania preparowanych glonów w wodzie zdemineralizowanej w celu poprawienia ich właściwości sorpcyjnych. Na rysunku 5 porównałam, w odniesieniu do glonów żywych ($\sigma \pm SD$), wpływ czasu kondycjonowania w wodzie zdemineralizowanej glonów liofilizowanych i suszonych w temperaturze 323 i 353 K na ich właściwości sorpcyjne.



Rys. 5. Wpływ czasu kondycjonowania w wodzie zdemineralizowanej glonów liofilizowanych i suszonych w temperaturze 323 i 353 K na ich właściwości sorpcyjne

Wyniki przedstawione na wykresie wskazują, że wysuszone glony ($T = 323\text{ K}$ lub liofilizowane), w celu uzyskania parametrów sorpcji porównywalnych do glonów żywych, powinny być przez co najmniej 15 minut moczone w wodzie zdemineralizowanej. Nieznacznie gorsze parametry sorpcji mają glony suszone w temperaturze 353 K.

Podsumowując ten etap badań mogę stwierdzić, że na parametry sorpcji ma wpływ sposób prowadzenia eksperymentu, zwłaszcza stosunek m/V w pomiarach w układzie statycznym, sposób preparowania glonów, czas przechowywania oraz wcześniejsze kondycjonowanie glonów w wodzie zdemineralizowanej. Te wszystkie czynniki wpływają na wyniki badań, a zwłaszcza na pojemność sorpcyjną wyznaczaną z izoterm Langmuira, która jest głównym parametrem oceny jakości biosorbentów (tabela 1).

Kolejnym etapem była ocena niepewności wyznaczania współczynnika kierunkowego i wyrazu wolnego prostej opisanej modelem Langmuira. W tabeli 2 zebrałam przykładowe parametry prostych przedstawionych na rysunku 2.

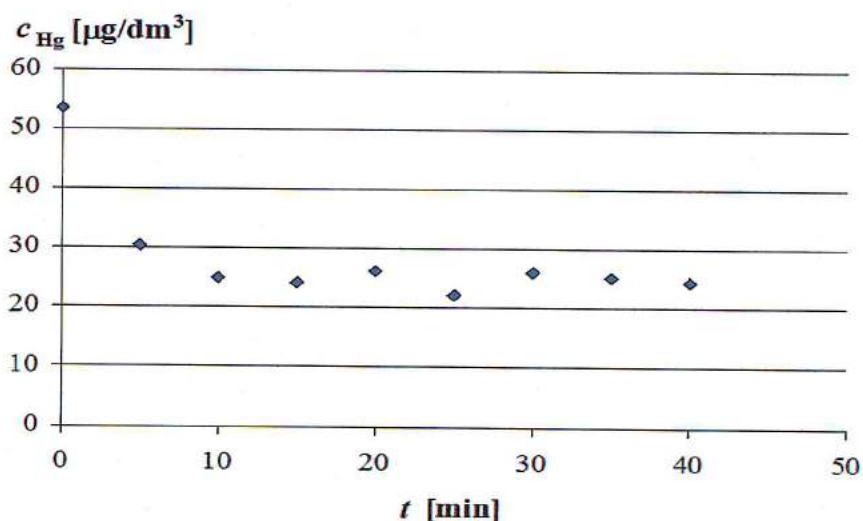
Tabela 2. Parametry statystyczne izoterm Langmuira przedstawionych na rys. 2.; σ – średnia masa glonów po wysuszeniu do objętości roztworu, MD – metoda dynamiczna, $a = (c_{(g,max)} \cdot K)^{-1}$, $b = (c_{(g,max)})^{-1}$, SD_a , SD_b - odchylenia standardowe parametru a i b , R^2 – współczynnik korelacji

σ [g s.m/dm ³]	$a = (c_{(g,max)} \cdot K)^{-1}$	$\pm SD_a$	$b = (c_{(g,max)})^{-1}$	$\pm SD_b$	R^2	$c_{(g,max)}$ [mg/g s.m.]
4,01	1,87	0,30	0,007	0,97	0,908	137
2,81	0,83	0,10	0,039	0,35	0,942	26
1,42	0,227	0,023	0,067	0,17	0,959	15
MD	0,2035	0,0069	0,039	0,15	0,993	26

Wyniki przedstawione w tabeli 2 wskazują na dużą niepewność wyznaczania wyrazu wolnego, a tym samym pojemności sorpcyjnej. Nawet przy dobrych wartościach współczynników korelacji, niepewność wyrażona odchyleniem standardowym wielokrotnie przekracza wyznaczoną wartość wyrazu wolnego. Zatem przy interpretacji wyników niezbędne wydaje się przedstawianie tych parametrów statystycznych wraz z parametrami izoterm, co niestety jest często pomijane przez wielu autorów.

Przy realizacji kolejnych celów do badań wykorzystywałam glony preparowane zgodnie z wcześniej opracowaną przeze mnie metodyką.

W dwóch kolejnych pracach [ON.4., ON.5.] rozpoznałam mechanizm sorpcji metali ciężkich w plechach glonów. W publikacji [ON.4.] dokonałam oceny kinetyki sorpcji kationów Hg^{2+} w preparowanych glonach *Spirogyra* sp. Przeprowadzone badania wykazały, że stan równowagi w układzie glony – roztwór rtęci zostaje osiągnięty po około 30 minutach (rys. 6). W tym czasie w próbce glonów *Spirogyra* sp. zakumulowało się blisko 51 % jonów Hg^{2+} znajdujących się w roztworze początkowym o stężeniu $c_{(t,0)} = 53,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.



Rys. 6. Zmiany stężenia rtęci w roztworze, w którym zanurzono preparowane glony *Spirogyra* sp.

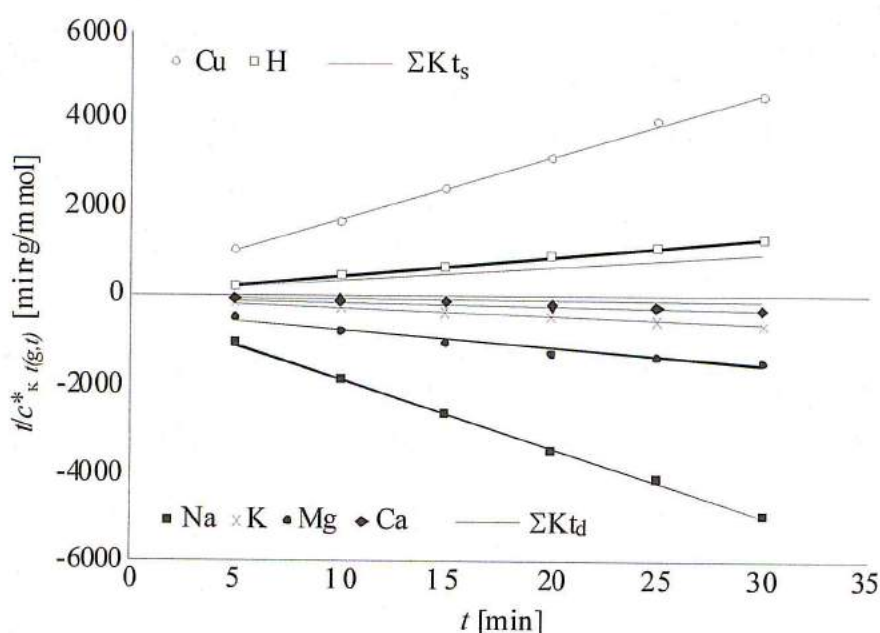
W pierwszych 10 minutach trwania procesu z roztworu do biomasy sorbowanych jest około 90÷95 % jonów rtęci w odniesieniu do stężenia rtęci zakumulowanej w glonach w stanie równowagi ($9,62 \mu\text{g Hg}/\text{g s.m.}$).

W czasie prowadzenia procesu stwierdziłam także wzrost konduktywności i pH roztworu. Można przypuszczać, że jest on spowodowany postępującymi w czasie nieodwracalnymi zmianami w strukturze błon komórkowych, co powoduje wyciekanie substancji jonowych z komórek glonów do roztworu oraz, że w glonach może zachodzić równoległa sorpcja kationów wodorowych.

Kolejny etapem badań, który opisałam w pracy [ON.5.] dotyczył wykazania na przykładzie kationów miedzi, że równoległe z procesem sorpcji kationów metali ciężkich, zachodzącym wskutek wymiany jonowej, zachodzi sorpcja kationów wodorowych oraz przebiegają procesy rozpuszczania się soli kationów naturalnie związanych w plechach

glonów. Sporządziłam także bilans masy kationów sorbowanych w glonach i kationów przechodzących do roztworu wskutek różnych procesów. W układzie statycznego kontaktu biosorbent – roztwór procesy te mają wpływ na stan heterofazowej równowagi.

Dane przedstawione w tym artykule wskazują na dobre dopasowanie modelu reakcji pseudo-drugiego rzędu do opisu procesu sorpcji kationów miedzi i kationów wodorowych oraz zmian stężeń kationów metali lekkich: Na, K, Mg i Ca (rys. 7). W celu porównania różnowartościowych kationów stężenia wyrażono w postaci c^* ($c^* = z \cdot c$, gdzie z – wartościowość kationu (liczba bezwymiarowa), c – stężenie wyrażone w mmol/dm³ lub mmol/g s.m.).



Rys. 7. Kinetyka zmian stężenia kationów w preparowanych glonach *Spirogyra* sp.

Odchylenia standardowe od parametrów a i b funkcji przedstawionych na rysunku 7 nie są większe odpowiednio od: 15 % i 25 %, z czego wynika, że niepewność pomiarów wyznaczania stężenia metalu w glonach w stanie równowagi: $c_{Kl(g,l)}$ nie przekracza 15 %. Stwierdziłam, że w procesie wymiany jonowej (Cu^{2+} , H^+) uczestniczy zaledwie kilkanaście procent kationów metali lekkich uwalnianych do roztworu. Należy przypuszczać, że kationy te są uwalniane w procesie rozpuszczania się soli pozostających na powierzchni glonów lub są uwalniane z przestrzeni wewnątrzkomórkowych wskutek destrukcji błon komórkowych.

Prawidłowość przeprowadzenia eksperymentu potwierdzają wyniki zmian konduktywności roztworu podczas trwania procesu. Obliczona na podstawie zależności 3

przedstawionej w artykule, z wykorzystaniem danych zawartych w tabeli 2 z tego artykułu, konduktywność roztworu po 30 minutach trwania eksperymentu zwiększyła się o 39,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, natomiast zmierzony przyrost konduktywności po 30 minutach trwania procesu wynosił 41,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Różnica pomiędzy wartością zmierzoną i obliczoną nie przekracza 5%.

Równanie pseudo-drugiego rzędu można także zastosować do opisu zmian pH i konduktywności roztworu.

Wyznaczone parametry pH i konduktywności w stanie równowagi są większe od wartości zmierzonych po 30 minutach trwania eksperymentu. Wynika z tego, że stan uzyskany po 30 minutach trwania procesu sorpcji nie jest stanem równowagi, na co wskazują liczne prace Yuh-Shan Ho np. [32, 33], a co niejednokrotnie nie jest brane pod uwagę przy opisie eksperymentu. Autorzy podając parametry stanu równowagi w rzeczywistości podają parametry stanu, w którym nie obserwują zmian wskazań aparatury pomiarowej. Zmierzone wartości stężeń kationów, przeliczone na stężenie sorbowanych i desorbowanych kationów z 1 g glonów, są mniejsze od wartości wyznaczonych na podstawie zależności 2 przedstawionej w tej pracy.

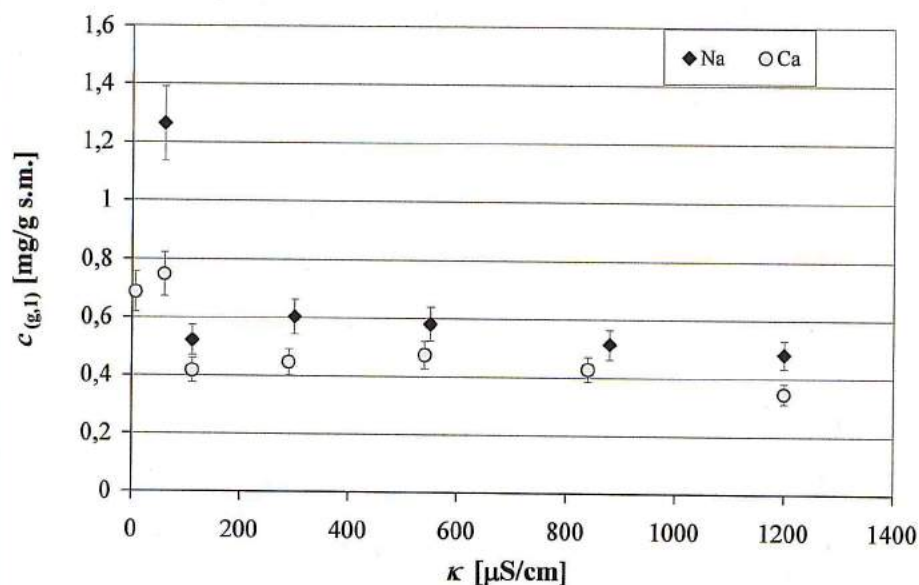
Na podstawie wyników badań przedstawionych w ON.5. udowodniłam, że w układzie statycznego kontaktu biosorbent (glony) – roztwór sorpcja kationów wodorowych i rozpuszczanie się soli kationów naturalnie związanych w plechach glonów mają wpływ na współczynnik podziału miedzy fazą stałą i roztworem.

Wyniki badań dotyczące realizacji dwóch kolejnych celów moich badań zostały przedstawione w pracach [ON.6., ON.7.]. W artykule [ON.6.] przedstawiłam wyniki badań dotyczących oceny właściwości sorpcyjnych glonów *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr. Proces sorpcji wybranych metali: Mn, Cu, Zn i Cd prowadziłam w warunkach jednostajnego przepływu roztworów przez próbki glonów.

Do opisu równowag wykorzystałam model izoterm Langmuira. Przeprowadzone badania potwierdziły, że 50 minutowa ekspozycja glonów mało zanieczyszczonych metalami ciężkimi, w wodach zanieczyszczonych, powoduje przyrost stężenia tych analitów proporcjonalnie do ich stężenia w badanych wodach.

Ustalono na podstawie wartości współczynnika kierunkowego izoterm Langmuira: $a = (c_{(g,max)} \cdot K)^{-1}$, powinowactwo metali ciężkich do plech tego gatunku glonów wzrasta w kolejności: $\text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, a konkurencyjność sorpcji kationów naturalnie występujących w środowisku bytowania glonów w stosunku do jonów Zn^{2+} zmienia się zgodnie z szeregiem: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{H}^+$, w przeliczeniu na jednostkowy ładunek jonu.

Na wykresie na rysunku 8 przedstawiłam wpływ stężenia kationów sodu i wapnia na sorpcję Zn^{2+} w glonach morskich. Zmiany stężeń Na^+ i Ca^{2+} wyraziłam poprzez zmiany konduktywności roztworu.



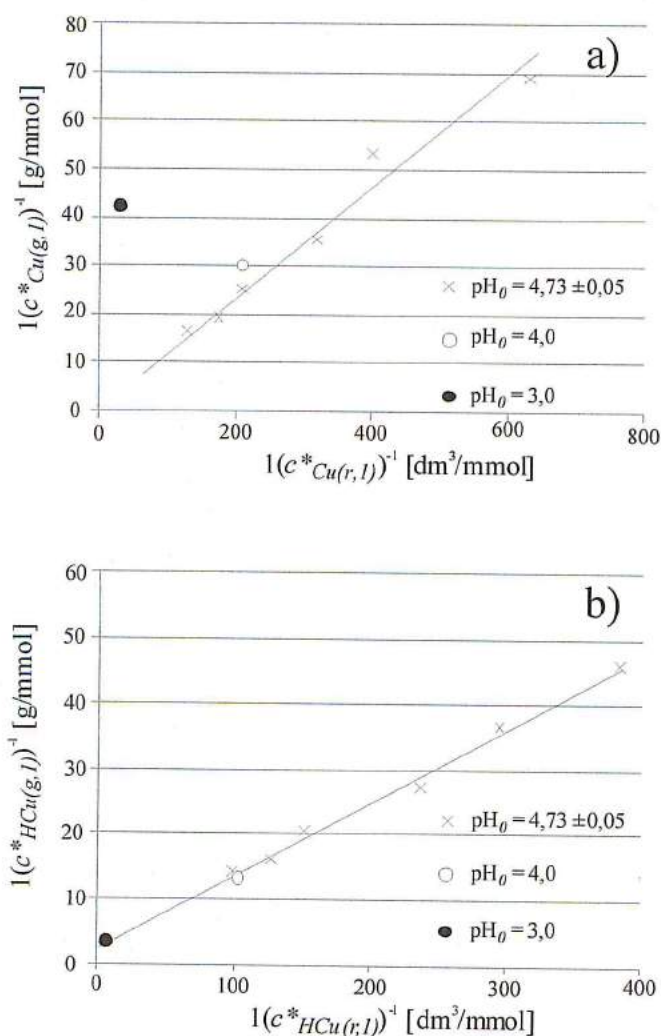
Rys. 8. Wpływ kationów sodu i wapnia na biosorpcję Zn^{2+}

Stwierdziłam, co jest ważne w badaniach biomonitoringowych, że obecność jonów sodu i wapnia w roztworach, w zakresie zmian konduktywności od 200 do 1000 $\mu\text{S/cm}$, nie wpływa w sposób statystycznie istotny na sorpcję cynku z roztworów.

Szczegółową ocenę wpływu kationów wodorowych na równowagi i kinetykę sorpcji kationów miedzi w glonach morskich *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr przeanalizowałam w artykule [ON.7.]. W pracy tej dokonałam również oceny wpływu jonów H^+ na niepewność pomiarów pojemności sorpcyjnej glonów, oraz ocenę współzależnych parametrów opisujących kinetykę i równowagi tego procesu. Miedź wybrałam ze względu na dobrą powtarzalność wyników oznaczanych metodą AAS.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wykazałam znaczący wpływ kationów wodorowych na sorpcję miedzi w glonach. Konkurencyjna sorpcja kationów wodorowych wpływa na kinetykę oraz równowagi wymiany jonowej z udziałem metali ciężkich. Dlatego, w celu wyznaczenia pojemności sorpcyjnej glonów należy brać pod uwagę sumę sorbowanych kationów wodorowych i kationów miedzi. Wprowadzenie sumy kationów do modelu izotermi Langmuira zmniejsza rozrzut punktów pomiarowych względem prostej teoretycznej, niezależnie od pH roztworu (rys. 9). Stężenia przeliczyłam zgodnie z

zależnością: $c^* = z \cdot c$, gdzie z – wartościowość kationu (liczba bezwymiarowa), c – stężenie wyrażone w mmol/dm^3 lub mmol/g s.m.



Rys. 9. Izotermy Langmuira wyznaczone: a) dla Cu^{2+} , b) dla sumy kationów H^+ i Cu^{2+}

Wyznaczona z izotermy Langmuira pojemność sorpcyjna glonów *Palmaria palmata* w odniesieniu do sumy H^+ i Cu^{2+} , sorbowanych w różnych warunkach (rys. 9b) wynosi: $c^* = 0,39 \text{ mmol/g s.m.}$ Z danych przedstawionych w tym artykule wynika, że niepewność oznaczenia pojemności sorpcyjnej w stosunku do kationów miedzi wynosi ponad 300%, natomiast w stosunku do kationów H^+ i Cu^{2+} niespełna 32%. Tak duża niepewność wyników, szczególnie w odniesieniu do samej miedzi, tłumaczy rozbieżności w oznaczaniu pojemności sorpcyjnych w różnych artykułach.

Należy zwrócić uwagę, że w miarę zakwaszania roztworu zmniejsza się ilość sorbowanych kationów metali ciężkich, wskutek konkurencyjnej sorpcji kationów wodorowych. Natomiast podczas alkalizacji zmieniają formy jonowe metali, które tworzą w pierwszym etapie hydroksykompleksy, a następnie wydzielają się w postaci wodorotlenków, zmniejszając stężenie biodostępnych form metalu w roztworze. Nie bez znaczenia jest także obecność kationów metali, wprowadzanych wraz z grupami OH^- , które jak wykazałam na przykładzie cynku, także ograniczają jego sorpcję. Z roztworu o $\text{pH} = 9,9$ zasorbowano się o około 60 % mniej jonów Zn^{2+} niż z roztworu o $\text{pH} = 4,3$.

Ostatnim etapem badań była ocena wiarygodności wniosków wynikających z zastosowania glonów w aktywnym i pasywnym biomonitoringu wód powierzchniowych na przykładzie wybranych ekosystemów wodnych. W biomonitoringu pasywnym wykorzystywałam glony *Spirogyra* sp., natomiast w biomonitoringu aktywnym wysuszone glony *Spirogyra* sp. i *Palmaria palmata*, które przed 50 minutową ekspozycją kondycjonowałam w wodzie zdemineralizowanej.

Wyniki zaprezentowane w artykule [ON.8.] dotyczyły oceny możliwości wykorzystania glonów *Spirogyra* sp. w pasywnym biomonitoringu zanieczyszczenia wód Zbiornika Turawskiego (południowo-zachodnia Polska) metalami ciężkimi: Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn. Zbiornik wybrałam ze względu na duże i zróżnicowane zanieczyszczenie tymi metalami, charakterystyczne dla zbiorników przepływowych, zasilanych wodami, których większość zlewni obejmuje zarówno obszary rolnicze jak i zurbanizowane. Ze względu na znaczne zróżnicowanie siedlisk, akwen ten obfituje w liczne zbiorowiska roślinne, a także w chronione oraz rzadkie gatunki roślin i zwierząt [34].

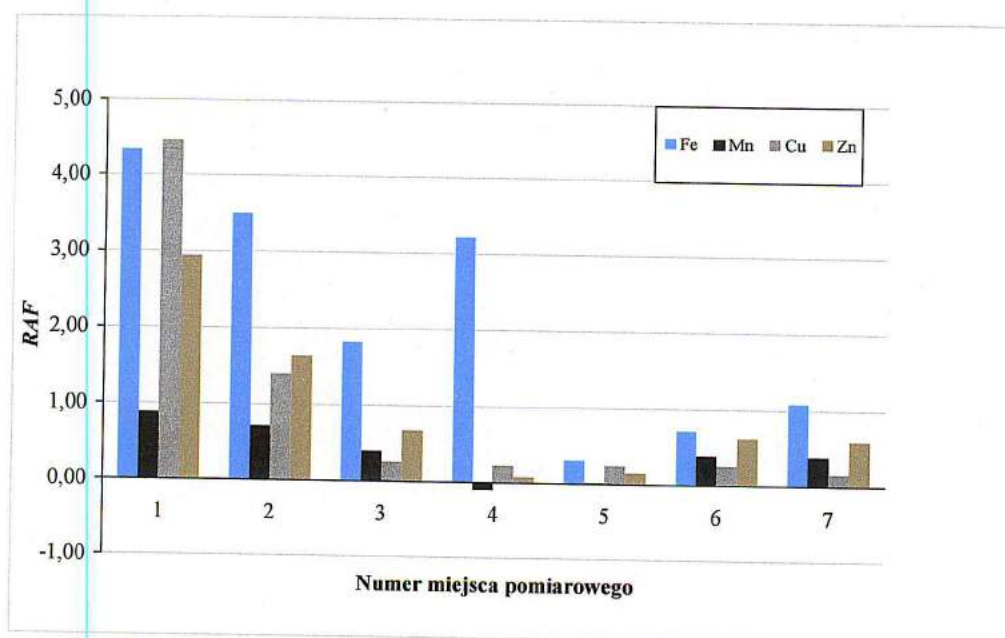
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że próbki glonów *Spirogyra* sp. pobrane z miejsc pomiarowych zlokalizowanych wzdłuż północnej strony linii brzegowej jeziora charakteryzują się większymi stężeniami metali ciężkich w porównaniu z próbkami pobranymi po stronie południowej jeziora. Różnice te wskazywać mogą m.in. na zaleganie po stronie północnej osadów dennych bardziej bogatych w związki biogenne i metale ciężkie. Fakt ten potwierdziły inne badania [35]. Interesujący wydaje się rozkład stężeń metali ciężkich w glonach zebranych wzdłuż kanału przepompowni w Jedlicach. Doniesienia prasowe informowały, że kanał ten jest źródłem zanieczyszczenia Zbiornika Turawskiego. Zaobserwowałam zjawisko odwrotne: stężenie Zn, Cu, Cd i Pb w glonach zwiększało się w miarę zbliżania się miejsc pobierania próbek w kierunku zbiornika, osiągając maksimum w miejscu dopływu rzeki Mała Panew, zasilającej zbiornik w wodę. Stwierdziłam, że taki rozkład stężeń jest wywołany zaobserwowanym zjawiskiem cofania się, po wyłączeniu pomp

w przepompowni, bardziej zanieczyszczonej metalami ciężkimi wody ze zbiornika w głąb kanału. Rozkład stężeń metali ciężkich na wpływie i wypływie Małej Panwi ze zbiornika wskazywał na wypłukiwanie metali ciężkich nagromadzonych w osadach dennych. Stężenie Cd w glonach pobranych w Małej Panwi za zbiornikiem było ponad 3 razy większe niż w glonach pobranych przed zbiornikiem.

Badania potwierdziły zasadność stosowania biomonitoringu pasywnego w celu oceny rozkładu biodostępnych form metali ciężkich w wodach zbiorników przepływowych oraz w celu wskazania potencjalnych źródeł ich pochodzenia. Rozkład zanieczyszczenia metalami ciężkimi misy zbiornika potwierdzają badania prowadzone klasycznymi metodami realizowanymi w ramach programu pt. *Ocena stanu ekologicznego Jeziora Turawskiego w celu opracowania działań na rzecz jego poprawy*.

Przykładem biomonitoringu aktywnego z zastosowaniem preparowanych glonów *Palmaria palmata* są badania przedstawione w pracy [ON.9.]. Na podstawie pomiaru przyrostu stężeń metali ciężkich w eksponowanych glonach morskich dokonałam oceny zanieczyszczenia metalami ciężkimi wód rzeki Jastrzębianka przepływającej przez Jastrzębie Zdrój (województwo śląskie, południowo-zachodnia Polska).

Na wykresie na rysunku 10 przedstawiłam wartości współczynników *RAF* dla oznaczonych pierwiastków. Współczynnik *RAF* wskazuje na przyrosty stężenia analitu po okresie ekspozycji ($c_{g,1}$) w odniesieniu do początkowego stężenia tego analitu ($c_{g,0}$): $RAF = (c_{g,1} - c_{g,0}) / c_{g,0}$.



Rys. 10. Wartości współczynników RAF wyznaczone na podstawie przyrostów stężeń metali ciężkich w próbkach glonów morskich eksponowanych w rzece Jastrzębiance

Analiza wartości współczynników RAF wskazuje na największe stężenia oznaczonych metali w glonach eksponowanych w miejscu pomiarowym nr 1, w pobliżu kanału ściekowego kopalni. Oddalając się wraz z nurtem rzeki od kanału ściekowego, stężenia metali zmniejszają się, co jest prawdopodobnie spowodowane akumulacją metali ciężkich w osadach dennych rzeki oraz w organizmach żywych bytujących w jej korycie.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że pasywny i aktywny biomonitoring z wykorzystaniem glonów umożliwia wykazanie miejscowych zmian stężeń zanieczyszczenia badanych akwenów oraz, że glony mogą być bardzo dobrym bioczułnikiem punktowych źródeł zanieczyszczeń. Nadal problem stanowią biomonitoringowe badania porównawcze, dotyczące poziomu zanieczyszczenia różnych akwenów. Jak wynika z przeprowadzonych przeze mnie badań podstawowych, wpływ na stężenie kationów metali ciężkich zakumulowanych w glonach ma obecność w wodzie innych kationów, naturalnie występujących w środowisku wodnym. W związku z tym, ważnym elementem interpretacji wyników jest uwzględnienie pH i konduktywności wód poddanych badaniom. Należy zwrócić uwagę, że pH ma znaczący wpływ na stężenie biodostępnych form metali ciężkich w wodzie.

Dokonałam także sprawdzenia możliwości wykorzystania glonów do ilościowej oceny zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi. Do badań wybrałam mangan, metal którego stężenie w wodach powierzchniowych oraz w glonach mieści się w granicach oznaczalności stosowanej przeze mnie metody AAS. W artykule [ON.10.] wskazałam na empiryczną zależność pomiędzy stężeniem manganu w wodzie i w eksponowanych glonach, uwzględniającą wpływ konduktywności wody na stan równowagi:

$$c^*_{Mn,r} = \frac{0,009 \cdot \kappa + 0,46}{1/c^*_{Mn,g} - 25} \quad (3)$$

gdzie:

$c^*_{Mn,r}$ – stężenie manganu w wodzie, $c^*_{Mn,g}$ – stężenie manganu w glonach po okresie ekspozycji, κ – konduktywność wody w zbiorniku.

Niepewność tej metody zwiększa się wraz ze zmniejszaniem się stężenia manganu w wodzie.

Prace badawcze zostały przeze mnie uzupełnione publikacjami przeglądowymi [ON.11., ON.12.].

Publikacja [ON.11.] jest syntetycznym zbiorem informacji dotyczących właściwości sorpcyjnych glonów morskich i słodkowodnych. W pracy przedstawiłam wyniki i wnioski z 77 przeanalizowanych przeze mnie artykułów. Omówiłam kinetykę i równowagi sorpcji metali ciężkich w układzie glony-roztwór, wpływ czynników abiotycznych na proces sorpcji, a także desorpcji analitów z biomasy. Przedstawiłam wyniki badań laboratoryjnych prowadzonych z wykorzystaniem różnych gatunków i rodzajów glonów, których celem była ocena ich przydatności jako naturalnych sorbentów. Analizę wyników badań omówionych w cytowanej literaturze poparłam wnioskami z badań własnych. W pracy podkreśliłam, że wyniki i wnioski z niektórych badań budzą jednak wiele kontrowersji ze względu na m.in. brak miarodajnej metodyki przygotowywania próbek glonów do analiz. Autorzy nie podają niepewności pomiarów, a tym samym trudno jest określić czy zaobserwowane różnice badanych parametrów sorpcji są statystycznie istotne.

W publikacji [ON.12.] przedstawiłam cele i kierunki badań związanych z wykorzystaniem glonów do oceny zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi. Zaprezentowane przykłady dotyczą wykorzystania glonów w biomonitoringu ekosystemów wodnych, który w wielu krajach staje się trwałym elementem zintegrowanego monitoringu środowiskowego. Omówiłam wyniki badań prowadzonych *in situ*, których celem była ocena zanieczyszczenia wybranych ekosystemów wodnych metalami ciężkimi na podstawie składu chemicznego plech, a także wskazanie potencjalnych źródeł tych analitów. Analizę wyników badań omówionych w cytowanej literaturze poparłam wnioskami z badań własnych.

Analizując 78 różnych pozycji literaturowych stwierdziłam, że biomonitoring staje się coraz bardziej popularną metodą służącą do oceny zanieczyszczenia różnych ekosystemów, w tym wodnych. Podstawową zaletą biomonitoringu jest tani i niewymagający specjalnego wykształcenia sposób pobierania próbek oraz fakt, że biomonitory akumulują biodostępne formy zanieczyszczeń. Analiza stężeń pierwiastków śladowych związanych w plesze glonów dostarcza wielu informacji dotyczących zanieczyszczeń wprowadzanych do ekosystemów wodnych. Badania prowadzone z wykorzystaniem glonów wskazują na możliwość ich zastosowania m.in. do: oceny zanieczyszczenia ekosystemów wodnych metalami ciężkimi, do identyfikacji źródeł zanieczyszczeń oraz do długoterminowego monitoringu zanieczyszczenia

badanych zbiorników wodnych. W biomonitoringu wód najczęściej wykorzystywane są glony: jednokomórkowe wchodzące w skład fitoplanktonu i wielokomórkowe, m.in. *Spirogyra adnata*, *Spirogyra* sp., *Palmaria palmata*, *Ulva lactuca* i *Ulva rigida*. O wykorzystaniu danego gatunku glonów w biomonitoringu wód decyduje przede wszystkim jego powszechność występowania, co umożliwia zebranie odpowiedniej ilości materiału do badań, a w celu spełnienia wymogu reprezentatywności w stosunku do badanego ekosystemu, względnie osiadły charakter życia wybranego gatunku glonów.

W pracy podkreśliłam, że jednym z problemów biomonitoringu jest walidacja procedur badawczych, co wynika z wielowymiarowości oddziaływań: glon – środowisko.

Najważniejsze osiągnięcia oraz wkład mojej pracy badawczej przedstawionej w omawianym cyklu publikacji dotyczącym wykorzystania właściwości sorpcyjnych glonów w biomonitoringu wód powierzchniowych, są następujące:

1. Dokonałam wnikliwego i krytycznego przeglądu literatury na temat właściwości sorpcyjnych glonów i ich zastosowania w biomonitoringu wód powierzchniowych. Wskazałam m.in. na duże rozbieżności wyników dotyczących pojemności sorpcyjnej glonów.
2. Opracowałam optymalną metodykę preparowania próbek glonów i prowadzenia badań sorpcji metali ciężkich w glonach, umożliwiającą uzyskanie wyników powtarzalnych i możliwych do porównań, także w odniesieniu do glonów żywych. Wykazałam, że ważnym elementem badania procesów sorpcji na wysuszonej biomasie glonów jest jej wcześniejsze kondycjonowanie w wodzie zdemineralizowanej. Potwierdziłam, że głównym mechanizmem sorpcji metali ciężkich w glonach jest wymiana jonowa.
3. Wykazałam dobre dopasowanie modelu reakcji pseudo-drugiego rzędu oraz izotermi Langmuira do opisu parametrów sorpcji, wskazując jednocześnie na niepewność wyników pomiarów i jej przyczyny.
4. Wnikliwie przeanalizowałam kinetykę i równowagę procesu sorpcji w słodkowodnych glonach *Spirogyra* sp. i w glonach morskich *Palmaria palmata*, dokonując bilansu wymiany jonowej oraz wskazując na lepsze właściwości sorpcyjne glonów morskich.
5. Wyznaczyłam preferencje sorpcyjne plech glonów oraz dokonałam oceny wpływu H^+ , Na^+ i Ca^{2+} na sorpcję metali ciężkich na biomasie glonów. Wykazałam, że ważnym elementem interpretacji wyników badań biomonitoringowych jest uwzględnienie pH i konduktywności wód poddanych badaniom.

6. Opracowałam empiryczną zależność, która umożliwia określenie stężenia manganu w wodzie na podstawie jego stężenia w plechach glonów.
7. Opracowałam metodykę prowadzenia badań biomonitoringowych. Na podstawie przeprowadzonych badań wybranych akwenów stwierdziłam, że pasywny i aktywny biomonitoring z wykorzystaniem glonów umożliwia wykazanie miejscowych zmian stężeń zanieczyszczenia badanych wód oraz, że glony mogą być bardzo dobrym bioczułnikiem do wyznaczania źródeł zanieczyszczeń.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2009 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych, na podstawie art. 155b ust. 1 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. - Prawo wodne (Dz. U. z 2005 r. Nr 239, poz. 2019, z późn. zm.).
- [2] Rajfur M., Kłos A. i Waclawek M.: *Algae utilization in assessment of the large Turawa Lake (Poland) pollution with heavy metals*. J. Environ. Scie. and Health Part A., 2011, **46**(12), 1401-1408, DOI:10.1080/10934529.2011.606717.
- [3] Guiry M.D.: *How many species of algae are there?* J. Phycol. 2012, **48**, 1057–1063. DOI: 10.1111/j.1529-8817.2012.01222.x
- [4] <http://www.algaebase.org> (10.10.2014)
- [5] Karez C.S., Magalhaes V.F., Pfeiffer W.C. i Amado Filho G.M.: *Trace metal accumulation by algae in Sepetiba Bay, Brazil*. Environ. Pollut., 1994, **83**(3), 351-356.
- [6] Karez C.S., Amado Filho G.M., Moll D.M. i Pfeiffer W.C.: *Metal concentrations in benthic marine algae in 3 regions of the state of Rio de Janeiro*. Anais Acad. Brasil. Cien., 1994, **66**(2), 205-211.
- [7] Amado Filho G.M., Andrade L.R., Karez C.S., Farina M. i Pfeiffer W.C.: *Brown algae species as biomonitors of Zn and Cd Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil*. Mar. Environ. Res., 1999, **48**, 213-224.
- [8] Ho Y.B.: *Ulva lactuca as bioindicator of metal contamination in intertidal waters in Hong Kong*. Hydrobiologia, 1990, **230**(1-2), 73-81.

- [9] El Nemr A., Khaled A. i El Sikaily A.: *Heavy metal contamination in the seaweeds of Abu-Qir bay, Egypt*. New Develop in Blue Biotechnol. and Environ. Pollut. Assess. 2013, **1**, 315-329.
- [10] Kaonga C.C., Chiotha S.S., Monjerezi M., Fabiano E. i Henry E.M.: *Levels of cadmium, manganese and lead in water and algae; Spirogyra aequinoctialis*. Int. J. Environ. Sci. Tech. 2008, **5**(4), 471-478.
- [11] Atici T., Ahiska S., Altindag A. i Aydin D.: *Ecological effects of some heavy metals (Cd, Pb, Hg, Cr) pollution of phytoplanktonic algae and zooplanktonic organisms in Sarıyar Dam Reservoir in Turkey*. Afr. J. Biotechnol. 2008, **7**(12), 1972-1977.
- [12] Karadede-Akin H. i Ünlü E.: *Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris River, Turkey*. Environ. Monit. Assess., 2007, **131**, 323–337.
- [13] Conti M.E. i Cecchetti G.: *A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas*. Environ. Res. 2003, **93**, 99-112.
- [14] Giusti L.: *Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the UK coastline between the Wear river and the Tees river*. Environ. Inter. 2001, **26**, 275-286.
- [15] Duda-Chodak A., Kubica M. i Tarko T.: *Biosorpcja metali ciężkich. Cz. III. Glony. Laboratorium*. 2008, **12**, 52-55.
- [16] Pistocchi R., Mormile A.M., Guerrini F., Isani G. i Boni L.: *Increased production of extra- and intracellular metal-ligands in phytoplankton exposed to copper and cadmium*. J. Appl. Phycol., 2000, **12**, 469–477.
- [17] Pawlik-Skowrońska B.: *Tajemnice odporności glonów i sinic na toksyczne metale ciężkie*. Kosmos. 2002, **51**(2), 175-184.
- [18] Yalçın E., Çavuşoğlu K., Maraş M. i Bıyıkoglu M.: *Biosorption of Lead(II) and Copper (II) Metal Ions on Cladophora glomerata (L.) Kütz. (Chlorophyta) Algae: Effect of Algal Surface Modification*. Acta Chim Slov. 2008, **55**, 228–232.
- [19] Gupta V.K. i Rostogi A.: *Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass Oedogonium sp. And Nostoc sp. – A comparative study*. Colloid Surface. B. 2008, **64**, 170-178.
- [20] Gupta V.K. i Rostogi A.: *Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass Oedogonium sp. from aqueous phase*. J. Hazard. Mater. 2008, **153**, 759-766.
- [21] Gupta V.K., Shrivastava A.K. i Neeraj J.: *Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae Spirogyra species*. Wat. Res. 2001, **35**(17), 4079-4085.

- [22] Gupta V.K. i Rostogi A.: *Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae Spirogyra species: Kinetics and equilibrium studies*. J. Hazard. Mater. 2008, **152**, 407-414.
- [23] Gupta V.K., Rastogi A., Saini V.K. i Jain N.: *Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by Spirogyra species*. J. Colloid Interface Sci. 2006, **296**, 59-63.
- [24] Feng D. i Aldrich C.: *Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga Ecklonia maxima*. Hydrometallurgy. 2004, **73**, 1-10.
- [25] Nuhoglu Y., Malkoc E., Gürses A. i Canpolat N.: *The removal of Cu(II) from aqueous solutions by Ulothrix zonata*. Bioresour. Technol. 2002, **85**, 331-333.
- [26] Singh A., Kumar D. i Gaur J.P.: *Copper(II) and lead(II) sorption from aqueous solution by non-living Spirogyra neglecta*. Bioresour. Technol. 2007, **98**, 3622-3629.
- [27] Apiratikul R. i Pavasant P.: *Batch and column studies of biosorption of heavy metals by Caulerpa lentillifera*. Bioresour. Technol. 2008, **99**, 2766-2777.
- [28] Harris P.O. i Ramelow G.J.: *Binding of metal ions by particulate biomass derived from Chlorella vulgaris and Scenedesmus quadricauda*. Environ. Sci. Technol. 1990, **24**, 220-228.
- [29] Matheickal J.T. i Yu Q.: *Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae*. Bioresour. Technol. 1999, **69**, 223-229.
- [30] Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S. i Marhaba T.F.: *Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga Caulerpa lentillifera*. Bioresour. Technol. 2006, **97**, 2321-2329.
- [31] Garty J., Weissman L., Cohen L., Karnieli A. i Orlovsky L.: *Transplanted Lichens in and around the Mount Carmel National Park and the Haifa Bay Industrial Region in Israel: Physiological and Chemical Responses*. Environ. Res. 2001, **A85**, 159-176.
- [32] Ho Y.S. i McKay G.: *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process. Biochem. 1999, **34**(5), 451-465.
- [33] Ho Y.S. i McKay G.: *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*. Water Res. 2000, **34**(3), 735-742.
- [34] Badora K., Gontarek M., Kuńka A., Nowak A., Nowak S. i Spalek K.: *Przyroda powiatu opolskiego / Die Natur im Landkreis Oppeln*, Oficyna Piastowska, Opole 2003.
- [35] Ciemniak A., Gurwin J., Protasowicki M., Skowronek A., Wieczorek P. i Witczak A.: *Badania zanieczyszczenia osadów dennych Jeziora Turawskiego*, Materiały III Konferencji „Zasoby wodne triasu opolskiego i ekologia Jezior Turawskich”, Opole-Strzelce Opolskie 2005.

C. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

Od 2001 r., po uzyskaniu tytułu magistra chemii, prowadziłam badania, które były kontynuacją mojej pracy magisterskiej pt.: *Badanie zanieczyszczeń wody oczyszczanej w systemach odwróconej osmozy*. Miały one na celu określenie stopnia separacji zanieczyszczeń w wodzie doczyszczanej w systemach z odwróconą osmozą. Badania te potwierdziły różnice siły napędowej procesu transportu rozpuszczalnika i transportu zanieczyszczeń (jonów). W 2002 r. podjęłam badania dotyczące zastosowania metod biomonitoringowych do oceny zanieczyszczenia środowiska. Badania, które prowadziłam dotyczyły procesów wymiany jonowej porost-roztwór w sztucznym, kontrolowanym środowisku. Badałam także wpływ czynników abiotycznych na sorpcję metali ciężkich w naturalnym środowisku porostów oraz przeprowadziłam badania biomonitoringowe Borów Stobrawskich, położonych w odległości ok. 20-50 km w kierunku północno-wschodnim od miasta Opola. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam m.in., że głównym mechanizmem sorpcji kationów metali ciężkich jest wymiana jonowa zachodząca między roztworem a warstwą kationoaktywną porostów. Wtórny lub równoległym procesem jest trwałe wbudowywanie się kationów w biologiczną strukturę plechy porostów. Wyniki badań biomonitoringowych prowadzonych na obszarze Borów Stobrawskich wskazują, że porosty mogą być ważnym źródłem informacji o zanieczyszczeniu ekosystemów leśnych. Proste porównanie stężeń analitów zakumulowanych w porostach umożliwia szacunkowy podział badanego obszaru na strefy różniące się poziomem zanieczyszczenia, analiza skupień umożliwia oszacowanie podobieństw w stężeniach analitów, co z kolei może prowadzić do identyfikacji źródła emisji.

Wyniki badań przeprowadzonych w tym okresie zostały opublikowane w postaci 2 rozdziałów w monografiach, 24 publikacji w czasopismach naukowych, w tym 6 publikacji w czasopismach będących na liście filadelfijskiej i 18 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Ukazało się także 14 streszczeń w materiałach konferencyjnych. Sumaryczny *impact factor* 6 publikacji będących na liście filadelfijskiej, a opublikowanych do roku 2008 wynosi **9,364** według wartości IF z daty publikacji. Zgodnie z kryteriami MNiSW, dorobek ten ocenia się łącznie na **200** punktów.

Od 2008 r., po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii środowiska, jestem zatrudniona na etacie adiunkta w Katedrze Biotechnologii i Biologii Molekularnej Uniwersytetu Opolskiego.

Artykuły, które zostały opublikowane po roku 2008, a nie weszły w skład jednotematycznego cyklu publikacji dotyczyły właściwości sorpcyjnych mchów oraz możliwości ich zastosowania w biomonitoringu powietrza. Dokonałam także oceny możliwości zastosowania w badaniach biomonitoringowych dżdżownic, roślin wodnych i ludzkich włosów.

Jeden z tematów, który realizowałam po obronie pracy doktorskiej dotyczył mechanizmów translokacji metali ciężkich i ^{137}Cs z gleby do epigeicznych mchów *Pleurozium schreberi* i epifitycznych porostów *Hypogymnia physodes*.

Na przykładzie ^{137}Cs wykazałam, że zanieczyszczenia wraz z pyłami unoszonymi z gleby są lokalnie wtórnie deponowane na powierzchni epigeicznych mchów, ale także na powierzchni epifitycznych porostów.

Drugim mechanizmem, który badałam, była dyfuzja kationów metali z gleby do gametofitu poprzez wodę zraszającą mchy. Przeprowadzono pomiary zmian przewodności elektrycznej gametofitu zanurzonego jednym końcem w roztworach soli Cu i Na oraz badania porównawcze dotyczące przyrostów stężeń Cu i Cd w próbkach mchów eksponowanych na naturalnej i sztucznie zanieczyszczonej glebie. Wykazałam, że po okresie ekspozycji nastąpiło statystycznie istotne zwiększenie stężeń badanych metali w gametoficie. Przedstawione wyniki badań wskazują na dwa mechanizmy translokacji metali ciężkich z gleby do epigeicznych mchów: translokację poprzez pyły unoszone z gleby oraz translokację w wyniku dyfuzji w roztworze wodnym zwilżającym mchy, a ich wzajemna intensywność zależy od warunków klimatycznych.

Jednocześnie analizowany ^{137}Cs , którego aktywność w aerozolu atmosferycznym jest na poziomie $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$, natomiast jego maksymalne aktywności w glebie, w mchach i w porostach są na poziomie kBq/kg , okazuje się miarodajnym wskaźnikiem translokacji substancji z gleby do mchów i porostów. Uzyskane korelacje między aktywnością mobilnego ^{137}Cs w glebie w odniesieniu do mchów i porostów mogą zostać wykorzystane do opisu procesów translokacji innych analitów, które w formie jonowej są sorbowane w badanych biomonitorach.

Wnioski z tych badań zostały przedstawione w publikacjach:

1. Kłos A., **Rajfur M.**, Waclawek M. i Waclawek W.: ^{137}Cs transfer from local particulate matter to lichens and mosses, *Nukleonika*, 2009, **54**(4), 297-303.
2. Kłos A., Czora M., **Rajfur M.** i Waclawek M.: *Mechanisms for translocation of heavy metals from soil to epigeal mosses*. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 2012, **223**(4), 1829-1836, DOI 10.1007/s11270-011-0987-2

Przeprowadzone badania laboratoryjne i ich interpretacja z zastosowaniem modelu izotermy Langmuira wykazały statystycznie istotne różnice we właściwościach sorpcyjnych różnych gatunków mchów m.in. *Dicranum scoparium*, *Eurhynchium praelongum*, *Leucobryum glaucum*, *Pleurozium schreberi*, *Polytrichum commune*, *Sphagnum* sp. i *Thuidium tamariscifolium*. Sorpcję prowadziłam z roztworów soli Zn i Cd wykorzystując równocześnie wszystkie badane gatunki mchów. Na podstawie obrazów mikroskopowych wykazałam, że czynnikiem wpływającym na właściwości sorpcyjne mchów jest rozwinięcie ich powierzchni, przy czym, wyniki oznaczeń analitów w różnych gatunkach mchów, których siedliska w warunkach naturalnych znajdowały się blisko siebie wykazały, że nie jest to jedyny czynnik wpływający na akumulację metali ciężkich w ich organizmach.

Wnioski z tych badań zostały przedstawione w pracy:

1. Kłos A., Gordzielik E., Jóźwiak A. M. i **Rajfur M.**: *Sorption of cadmium and zinc in selected species of epigeic mosses*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2014, **92**, 323–328. DOI 10.1007/s00128-014-1210-0.

Uzyskane wyniki badań mogą ułatwić planowanie i interpretację wyników badań biomonitoringowych, których celem jest zastosowanie mchów do oceny depozycji zanieczyszczeń.

Drugi wiodący temat, w którego realizacji brałam udział po roku 2008 dotyczył korelacji pomiędzy stężeniami mikro- i makropierwiastków zakumulowanych w porostach i w mchach.

Zarówno mchy, jak i porosty substancje odżywcze oraz zanieczyszczenia pobierają całą powierzchnią, bezpośrednio z aerozolu atmosferycznego. Anality akumulowane w mchach i w porostach mogą pochodzić z odległych źródeł emisji lub wraz z pyłem unoszonym z gleby mogą wzbogacać lokalny aerozol atmosferyczny.

W mchach, w większości rozpatrywanych przypadków lepiej akumulują się pierwiastki grupy IIA układu okresowego: Mg, Ca, Sr i Ba, B i Al (IIIA) oraz Mn, natomiast w porostach w większości przypadków zarejestrowano większe stężenia: Zn, As i Hg, a także Cl, Br i I. Obserwowane anomalie to: Al (Piancastagnaio), Zn (Zapoljarnij, Kirovsk, Ígneada), As (Kirovsk, Monchegorsk, Acquapassante, Colline Metallifere).

Porównanie stężeń analitów zakumulowanych w mchach i w porostach wskazuje, że preferencje sorpcyjne mogą mieć charakter lokalny. Różnice w akumulacji mogą wynikać z pewnej różnicy preferencji sorpcyjnych mchów i porostów; wynikających z różnego powinowactwa analitów do struktur sorpcyjnych, warunków klimatycznych, zanieczyszczenia

gleby oraz, na co wskazują niektóre wyniki, od pochodzenia zanieczyszczeń. Analiza danych literaturowych wskazuje, że w porostach akumuluje się więcej pierwiastków mających charakter napływowy, tworzących względnie trwały aerozol atmosferyczny, natomiast w mchach akumuluje się więcej pierwiastków pochodzących z gleby, które poprzez pył wzbogacają także epifityczne porosty. Jednak w cytowanych publikacjach identyfikacja pierwiastków emitowanych do powietrza dotyczyła tylko nielicznych, głównie Zn, As, Sb i Hg.

Przedstawione wnioski zostały opublikowane w artykule:

1. Kłos A., **Rajfur M.**, Waclawek M., Waclawek W., Wuenschmann S. i Markert B.: *Quantitative relations between different concentrations of micro- and macroelements in mosses and lichens – The region of Opole (Poland) as an environmental interface in between Eastern and Western Europe*, Int. J. Environ. and Health, 2010, 4(2-3), 98-119.

W celu potwierdzenia właściwości bioakumulacyjnych porostów (*Hypogymnia physodes*) i mchów (*Pleurozium schreberi*) badania kontynuowałam przez kilka kolejnych lat.

Badania prowadzono m. in. na obszarach Polski i Republiki Czeskiej, obejmującym euroregiony: Praded i Glacensis. Próbkę pobierano w Borach Stobrawskich (PL), Borach Niemodlińskich (PL), w Kotlinie Kłodzkiej (PL) oraz na obszarze Jeseníków w Republice Czeskiej. Stężenia metali oznaczano także w glebie, wierzchniej warstwie próchnicy nadkładowej. Stężenia metali ciężkich oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS i ETA-AAS) oraz instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA). Rtęć oznaczano przy użyciu analizatora rtęci AMA 254. Wyniki badań zinterpretowano m. in. poprzez wyznaczenie współczynnika wzbogacenia *EF* (*Enrichment Factor*) oraz współczynnika porównawczego *CF* (*Comparison Factor*), wskazującego na różnice w stężeniach biodostępnych analitów zakumulowanych w porostach i w mchach. Na podstawie wartości $CF > 0,62$ ($CF = 2 (c_{x,porost} - c_{x,mech}) (c_{x,porost} + c_{x,mech})^{-1}$), wskazano na miejsca prawdopodobnej bieżącej depozycji metali ciężkich na badanych obszarach. Stwierdzono również, że niepewność oceny pochodzenia analitów za pomocą współczynnika $EF < 10$, może wynikać z niepewności metody analitycznej, z niejednorodności składu chemicznego próbek pobranych do badań, ale także z samej definicji *EF*, która uwzględnia całkowitą zawartość analitów w glebie i tylko biodostępne formy tych analitów w biosorbentach, w porostach lub w mchach.

Wyniki tych badań zostały przedstawione w artykułach:

1. Kłos A., **Rajfur M.** i Waclawek M.: *Application of enrichment factor (EF) for interpretation of the results of biomonitoring studies*. Ecol. Chem. Eng. S, 2011, **18**(2), 171-183.
2. Kłos A., **Rajfur M.**, Šrámek I. i Waclawek M.: *Use of lichen and moss in assessment of forest contamination with heavy metals in Praded and Glacensis Euroregions (Poland and Czech Republic)*. Water, Air, and Soil Pollut., 2011, **222**, 367-376, DOI 10.1007/s11270-011-0830-9.
3. 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., 2012, **184**(11), 6765–6774. DOI 10.1007/s10661-011-2456-1.
4. Kłos A., Aleksiyenak Yu.A., Ziembik Z., **Rajfur M.**, Jerz D., Waclawek M. i Frontasyeva M.V.: *The Use of Neutron Activation Analysis in the Biomonitoring of Trace Element Deposition in the Opole Province (Poland)*. Ecol. Chem. Eng. S. 2013, **20**(4), 677-687. DOI: 10.2478/eces-2013-0046
5. Kłos A., **Rajfur M.**, Waclawek M. i Waclawek W.: *Biomonitoring Borów Stobrawskich*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol, 2008, **13**(1-2), 95-99.
6. Kłos A., **Rajfur M.**, Waclawek M. i Waclawek W.: *Biomonitoring Borów Stobrawskich z zastosowaniem porostów*, [w:] Sporek K. (red.): *Zagrożenia biotopów przekształconych przez człowieka*, 213-227, Wyd. i Druk. Św. Krzyża, Uniwersytet Opolski, Opole 2009.
7. **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Zastosowanie biomonitorów do oceny zanieczyszczenia środowiska w województwie opolskim*. [w:] *Problemy w ochronie środowiska w województwie opolskim na lata 2010-2020*, 53-62, Wyd. Atmoterm S.A., Opole 2010.
8. 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 tran granicznym polsko-czeskim*, Wyd. Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole 2010, 29-52.

W tych artykułach, poza statystyczną oceną zanieczyszczenia badanych obszarów, zaproponowano nowy sposób interpretacji wyników poprzez porównanie zawartości analitów w materiale biologicznym: w epifitycznych porostach i epigeicznych mchach rosnących w bliskiej odległości od siebie. Badania wykazały, że w epigeicznych mchach, w porównaniu z epifitycznymi porostami w większych lub porównywalnych ilościach akumulują się pierwiastki pochodzące z gleby, także antropogenne, zalegające w glebie wskutek wcześniejszej depozycji. W epifitycznych porostach w większych lub w porównywalnych ilościach akumulują się anality, których obecność w aerozolu atmosferycznym nie jest spowodowana lokalną translokacją z gleby. Jednym z czynników ograniczających sorpcję mikroelementów pochodzących z odległych źródeł emisji są makroelementy pochodzące z gleby, których dostępność jest większa dla epigeicznych mchów w porównaniu z epifitycznymi porostami.

Wyniki badań wskazują, że na podstawie wartości $CF > 0,62$ można wyznaczyć strefy depozycji metali ciężkich wprowadzanych do atmosfery wskutek emisji pierwotnej, a nie

poprzez wtórne wzbogacanie aerozolu atmosferycznego zanieczyszczeniami lokalnymi pochodzącymi z gleby. Należy podkreślić, że ten sposób interpretacji wyników dotyczy biodostępnych form badanych analitów.

Zaprezentowany w tych artykułach sposób interpretacji wyników poprzez wyznaczenie *Comparison Factor (CF)*, wskazuje na znaczący wpływ emisji miejskiej na depozycję metali ciężkich na badanych terenach Borów Stobrawskich i wokół miasta Kłodzka. Największe stężenia Hg w próbkach porostów i mchów odnotowano właśnie w Kotlinie Kłodzkiej. Wyniki badań wykazały, że najbardziej zanieczyszczonym obszarem Borów Stobrawskich jest teren położony w kierunku północno-wschodnim od miasta Opola.

Badania zostały wykonane m.in. w ramach Programu Operacyjnego Współpracy Transgranicznej Republika Czeska - Rzeczpospolita Polska 2007 – 2013, pt.: *Badania biomonitoringowe na transgranicznym obszarze polsko-czeskim* oraz grantu badawczego pt.: *Environmental studies in the South of Poland using nuclear and related analytical techniques*.

Badania biomonitoringowe dostarczają wielu informacji dotyczących oceny zanieczyszczenia środowiska, kierunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń oraz ich biodostępności, przy czym mechanizmy wnikania analitów oraz wpływ czynników abiotycznych na ich akumulację w strukturach sorpcyjnych biomonitorów nie zostały jeszcze dostatecznie rozpoznane.

Wykorzystując dobre właściwości sorpcyjne mchów *Pleurozium schreberi* i porostów *Hypogymnia physodes* zastosowałam je do oceny wpływu ruchu komunikacyjnego na poziom zanieczyszczenia powietrza metalami ciężkimi. W mchach i w porostach eksponowanych w pobliżu torów wyścigowych oraz szlaków komunikacyjnych następował wzrost stężeń, m.in. Ni, Pb i Cd. Na podstawie analizy zmian składu chemicznego mchów i porostów eksponowanych w pobliżu szlaków komunikacyjnych można wyznaczyć miejsca oraz względny rozkład depozycji zanieczyszczeń emitowanych do powietrza wskutek ruchu samochodowego.

Te badania zostały omówione w publikacjach:

1. Kłos A., **Rajfur M.**, Waclawek M. i Waclawek W.: *Impact of roadway particulate matter on deposition of pollutants in the vicinity of main roads*, Environ. Protect. Eng., 2009, **35**(3), 105-121.
2. **Rajfur M.**, Kłos A., Gawlik D., Hyšplerova L. i Waclawek M.: *Akumulacja metali ciężkich w mchach *Pleurozium schreberi* eksponowanych w pobliżu toru wyścigów samochodowych w Kamieniu Śląskim*. Proc. ECOpole, 2010, **4**(2), 477-482.

Kolejny temat badawczy realizowany przeze mnie po roku 2008 dotyczył właściwości sorpcyjnych wodnych roślin tkankowych oraz ich wykorzystania w procesach remediacji oraz w biomonitoringu wód. Właściwości sorpcyjne badanych roślin porównywałam z właściwościami sorpcyjnymi glonów. Przedstawiona poniżej tematyka badawcza, niejednokrotnie zbieżna z tematyką przedstawioną w cyklu jednotematycznych 12 publikacji, jest warta podkreślenia z uwagi na fakt, że w tych badaniach brali udział studenci studiów doktoranckich, studenci realizujący swoje prace magisterskie oraz studenci zaangażowani w prace Koła biotechnologów.

Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań wskazują, że również rośliny wodne: *Elodea canadensis* Michx. i *Ceratophyllum demersum* L. są dobrymi biosorbentami metali ciężkich z roztworów, co pozwala na ich wykorzystanie w fitoremediacji wód i ścieków oraz w badaniach biomonitoringowych ekosystemów wodnych. W zadanych warunkach prowadzenia eksperymentu, w biomasie *Elodea canadensis* L. zanurzonej w roztworze metali ciężkich zasorbowało się 90% kationów miedzi i 98% kationów cynku obecnych początkowo w roztworze. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na duży wpływ sposobu preparowania biomasy roślinnej (suszenie termiczne, liofilizacja, kondycjonowanie próbek w wodzie zdemineralizowanej) na jej właściwości sorpcyjne. Na wydajność procesu sorpcji metali ciężkich w biomasie ma także wpływ pH wody oraz obecność innych kationów, naturalnie występujących w ekosystemach wodnych. Dla przykładu stwierdziłam, że konkurencyjność sorpcji kationów naturalnie występujących w środowisku bytowania glonów w stosunku do jonów Mn^{2+} zmienia się zgodnie z szeregiem: $Na^+ < Ca^{2+} < H^+$, wyznaczonym dla stężeń odniesionych do jednostkowego ładunku jonu, a powinowactwo metali ciężkich do plech glonów *Spirogyra* sp. wzrasta w kolejności: $Cd^{2+} < Mn^{2+} \approx Zn^{2+} < Cu^{2+}$. Wykazałam także, że preferencje sorpcyjne biosorbentów zmieniają się wraz ze zmianami zasolenia roztworu, co może mieć znaczenie w procesach oczyszczania wód i ścieków z metali ciężkich przy użyciu biomasy.

Badania zostały przedstawione w publikacjach:

1. Krems P., **Rajfur M.** i Kłos A.: Copper and zinc cations sorption by water plants – *Elodea canadensis* L. and *Ceratophyllum demersum* L. Ecol. Chem. Eng. A. 2013, **20**(12), 1411-1422. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(12)127
2. Krems P., **Rajfur M.** i Kłos A.: Kinetyka sorpcji kationów miedzi (II) przez *Myriophyllum spicatum* L. Proc. ECoPole, 2013, **7**(2), 659-665. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)086
3. **Rajfur M.**: Influence of preparation method of *Spirogyra* sp. algae on their sorption capacity. Ecol. Chem. Eng. S. 2013, **20**(3), 475-488. DOI: 10.2478/eces-2013-0035

4. **Rajfur M.**, Jóźwiak M. i Kłos A.: *The impact of various cations on the sorption of manganese in the thallus of freshwater algae Spirogyra sp. and sea algae Palmaria palmata*. Ecol. Chem. Eng. S. 2014, **21**(1), 35-43. DOI: 10.2478/eces-2014-0003
5. **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Equilibrium and studies on sorption of heavy metals from solutions by algae*. [in:] Pawłowski L., Dudzińska M.R. and Pawłowski A.: *Environmental Engineering*, Taylor & Francis Group, London 2013, 533-540, ISBN 978-0-415-64338-2.

Właściwości sorpcyjne sinic, glonów i makrofitów zostały przeze mnie wykorzystane do badań biomonitoringowych (biomonitoring aktywny i pasywny) różnych akwenów, m.in. Zbiornika Otmuchów (gmina Otmuchów, województwo opolskie), Jeziora Leśnego (Pokrzywna, województwo opolskie), kąpieliska „Leśna Przystań” w Głębocku (Grodków, województwo opolskie) i rzeki Odry (gmina Opole, województwo opolskie). Niektóre z nich prowadzone były w ramach prac magisterskich. W próbkach bioty metodą AAS oznaczałam metale ciężkie, m.in. Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb i Hg. Wyniki zinterpretowałam poprzez wyznaczenie współczynnika *BCF* (*Bioconcentration factor*). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że glony słodkowodne i morskie oraz wybrane makrofity z powodzeniem mogą być wykorzystywane w biomonitoringu środowisk wodnych jako bioczułniki do wykrywania miejsc zrzutu zanieczyszczeń zawierających metale ciężkie.

Wyniki przeprowadzonych badań biomonitoringowych zostały opublikowane w artykułach:

1. **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Bioakumulacja metali ciężkich w wybranych elementach bioty Łowiska Leśnego w Pokrzywnej (Woj. opolskie, PL)*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol, 2010, **15**(2), 167-172.
2. **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Bioakumulacja metali ciężkich w roślinach wodnych na przykładzie moczarki kanadyjskiej (Elodea canadensis Michx.)*. Proc. ECOpole, 2010, **4**(1), 193-198.
3. **Rajfur M.**, Rambau W., Jerz D. i Kłos A.: *Biomonitoring Jeziora Otmuchowskiego (południowo-zachodnia Polska) z wykorzystaniem sinic*. Proc. ECOpole, 2012, **6**(2), 593-600. DOI: 10.2429/proc.2012.6(2)080
4. **Rajfur M.**, Krems P. i Kłos A.: *Aquatic plants – a source of information about surface water pollution with heavy metals*. Ecol. Chem. Eng. A. 2012, **19**(11), 1415-1427. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(11)137
5. Zielińska M, **Rajfur M.**, Kozłowski R. i Kłos 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

Prowadzone przeze mnie badania zostały uzupełnione publikacjami przeglądowymi, które dotyczyły możliwości zastosowania glonów i roślin wodnych w procesach

fitoremediacji oraz w biomonitoringu wód powierzchniowych. Analiza literatury przedmiotu została opublikowana w pracach:

1. **Rajfur M.**: *Biomonitoring wód z wykorzystaniem glonów*, Materiały II Ekologicznej Konferencji „Forum Uczniowskie'09”, Piechowice 4-6.06.2009, Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole 2010, 37-42.
2. Krems P., **Rajfur M.**, Waclawek M. i Kłos A. *The use of water plants in biomonitoring and phytoremediation of waters polluted with heavy metals*. Ecol. Chem. Eng S. 2013, **20**(2), 353-370. DOI: 10.2478/eces-2013-0026

Przeprowadziłam również wstępne badania dotyczące możliwości wykorzystania dżdżownic *Dendrobaena veneta* do oceny zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi oraz ludzkich włosów traktowanych jako pasywny indykator narażenia organizmu ludzkiego na zanieczyszczenie środowiska.

Wyniki i wnioski z tych badań zostały opublikowane w pracach:

1. Broma M., **Rajfur M.**, Kłos A., Duczmal K. i Waclawek M.: *Wykorzystanie dżdżownic do oceny zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol, 2009, **14**(1-2), 57-64.
2. Czora M., **Rajfur M.**, Kłos A. i Waclawek M.: *Wykorzystanie ludzkich włosów w bioanalizie*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol, 2010, **15**(2), 149-154.

Od roku 2008 byłam głównym wykonawcą w dwóch projektach badawczo-dydaktycznych współfinansowanych ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Współpracy Transgranicznej Republika Czeska – Rzeczpospolita Polska 2007-2013 oraz w trzech projektach badawczych finansowanych z programu badawczego zespołu polskiego w ZIBJ i ośrodków badawczych w Polsce. W 2011 roku przeprowadziłam warsztaty pokazowe w ramach projektu współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego KAPITAŁ LUDZKI na lata 2007-2013.

Obecnie jestem **kierownikiem projektu badawczego** pt.: „*Glony Spirogyra sp. – biosensor zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi*”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, zgodnie z decyzją Nr DEC-2011/03/D/NZ9/00051. Od 2013 r. jestem również wykonawcą grantu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Badawczego Funduszy Norweskich pt.: „*Ecosystem stress from the combined effects of Winter climate change and air pollution how – do the impacts differ between biomes?*”.

Od roku 2009 r. wielokrotnie recenzowałam artykuły dla renomowanych czasopism naukowych, m.in. *Water Environment Research, The Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, Water Research, Acta Societatis Botanicorum Poloniae, African Journal of Pure and Applied Chemistry, Ecological Chemistry and Engineering S, World Journal of Microbiology and Biotechnology, Proceedings of ECOpol, Ecological Chemistry and Engineering A i Rocznik Świętokrzyski seria A – nauki przyrodnicze*, z zakresu biomonitoringu ekosystemów wodnych, biosorpcji, kinetyk i równowag w układzie biotaro-
roztwór.

Brałam czynny udział w wielu konferencjach międzynarodowych i krajowych, gdzie z powodzeniem prezentowałam wyniki moich badań w formie posterów – 47 razy i referatów 50 razy.

Od 2013 roku jestem członkiem komitetu naukowego International Scientific and Technical Conference WATER TREATMENT TECHNOLOGIES – TECHNICAL, BIOLOGICAL AND ECOLOGICAL ASPECTS (PURE WATER. FUNDAMENTAL, APPLIED AND INDUSTRIAL ASPECTS) organizowanej w Kijowie, UA.

W 2009 i w 2014 r. otrzymałam Nagrodę Rektora Uniwersytetu Opolskiego za aktywność naukowo-badawczą oraz za działalność na rzecz Wydziału Przyrodniczo-Technicznego Uniwersytetu Opolskiego.

D. CHARAKTERYSTYKA DOROBKU DYDAKTYCZNEGO I ORGANIZACYJNEGO

W ramach działalności dydaktycznej prowadziłam zajęcia z przedmiotów: Chemia ogólna i fizyczna (laboratorium), Biochemia (laboratorium), Związki powierzchniowo czynne (laboratorium), Monitoring środowiska (laboratorium), Techniki pomiarów (laboratorium), Glony w biotechnologii (wykład i laboratorium), Absorpcyjna spektrometria atomowa (wykład i laboratorium). Do przedmiotów Biochemia, Związki powierzchniowo czynne, Monitoring środowiska, Techniki pomiarów, Glony w biotechnologii, Absorpcyjna spektrometria atomowa samodzielnie przygotowałam stanowiska laboratoryjne oraz instrukcje do tych ćwiczeń (w sumie około 30 stanowisk).

Od 2008 roku (po obronie pracy doktorskiej) byłam promotorem 5 prac licencjackich, i 2 prac magisterskich, sprawowałam opiekę techniczną nad 56 pracami magisterskimi oraz recenzowałam około 30 prac magisterskich.

Obecnie jestem promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgr Pawła Kremsa (student III rok studiów doktoranckich, kierunek: biologia, Uniwersytet Opolski). Opiekę naukową nad doktorantem sprawuję od 2012 r. (formalnie na promotora pomocniczego zostałam powołana w 2014 r.). Czynnie uczestniczę w badaniach prowadzonych przez doktorantów: mgr Maria Zielińska (studentka I roku studiów doktoranckich, kierunek: biologia, Uniwersytet Opolski) i mgr Dominik Jerz (student II roku studiów doktoranckich, kierunek: biologia, Uniwersytet Opolski).

W 2012 oraz w 2013 r. Koło Naukowe Biotechnologów, którego jestem opiekunem (sekcja biomonitoringu) zostało najlepszym kołem Naukowym na Wydziale Przyrodniczo-Technicznym Uniwersytetu Opolskiego. W 2013 roku Koło Naukowe Biotechnologów, zostało również najlepszym Kołem Naukowym w grupie Kół reprezentujących nauki ścisłe na Uniwersytecie Opolskim.

Byłam współorganizatorem konferencji, staży i wyjazdów studyjnych dla studentów Wydziału Przyrodniczo-Technicznego UO w ramach projektu współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Współpracy Transgranicznej Republika Czeska – Rzeczpospolita Polska 2007-2013, pt. „Propagowanie badań jakości środowiska na transgranicznym obszarze polsko-czeskim” (lata 2012 - 2014).

Brałam udział w organizacji zajęć wyrównawczych dla studentów kierunku Biotechnologia w ramach projektu "Zwiększenie liczby absolwentów kierunku Biotechnologia i Inżynieria Środowiska Uniwersytetu Opolskiego" nr POKL.04.01.02-00-034/12. Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego (rok 2012).

Od 2008 r. jestem tutorem na kierunku biotechnologia. W 2012 r. czynnie uczestniczyłam w opracowywaniu efektów kształcenia dla kierunku biotechnologia oraz byłam członkiem zespołu do opracowania dokumentacji dotyczącej uruchomienia nowego kierunku studiów na Wydziale Przyrodniczo-Technicznym Uniwersytetu Opolskiego – „Odnawialne Źródła Energii” – studia stacjonarne inżynierskie 3,5-letnie. Obecnie jestem koordynatorem tego kierunku studiów.

Od 2014 r. jest członkiem komisji rekrutacyjnej na kierunku Biotechnologia.

Od 2009 r. biorę czynny udział w programie realizowanym przez Uniwersytet Opolski "Dni Nauki".

Od 2009 r. współpracuję z Publicznym Liceum Ogólnokształcącym nr II z Oddziałami Dwujęzycznymi im. Marii Konopnickiej w Opolu. W ramach tej współpracy pomagam licealistom w przygotowaniu prac badawczych na olimpiady biologiczne.

W 2009 r. współorganizowałam II Forum Uczniowskie, konferencję ekologiczną dla uczniów szkół ponadpodstawowych.

W 2014 r. prowadziłam wykłady eksperckie dla studentów i pracowników Uniwersytetu w Hradec Králové, CZ w ramach projektu OP VK „Inovace studijních oborů zajišťovaných katedrami PřF UHK“ Registrační číslo: CZ.1.07/2.2.00/28.0118

W ramach podnoszenia swoich kwalifikacji dydaktycznych brałam udział w następujących szkoleniach i stażach:

- szkolenie z dziedziny Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej, organizowane przez firmę ANALITYK z Warszawy,
- szkolenie z dziedziny Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej, organizowane przez firmę Spectro-Lab z Warszawy,
- staż w Zakładzie Wykonywania Pomiarów EMITOR S.C. w Opolu,
- staż w firmie EMPLA AG s.r.o. Za Škodovkou 305 503 11 Hradec Králové, CZ.

Jestem pozytywnie oceniana przez studentów w anonimowych, corocznych ankietach studenckich.

W 2011 oraz w 2012 r. otrzymałam Nagrodę Quality za działalność na rzecz podnoszenia jakości kształcenia, a zwłaszcza w dostosowywaniu modelu kształcenia do procesu bolońskiego oraz procedur akredytacyjnych na Uniwersytecie Opolskim.

Aktywnie uczestniczę w działalności organizacyjnej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej. Jestem współorganizatorem corocznej Środkowoeuropejskiej Konferencji ECOpole oraz Konferencji Metrologia-Ekologia-Dydaktyka. Jestem sekretarzem czasopism *Ecological Chemistry and Engineering S* i *Ecological Chemistry and Engineering A*, oraz prowadzę sekretariat czasopism *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* i *Proceedings of ECOpole*.

Od 2012 r. jestem również sekretarzem Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej, Oddział Opole oraz członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Oddział Opole.

Małgorata Rajfur