

Małgorzata RAJFUR¹, Andrzej KŁOS¹ i Maria WACŁAWEK¹

BIOAKUMULACJA METALI CIĘŻKICH W ROŚLINACH WODNYCH NA PRZYKŁADZIE MOCZARKI KANADYJSKIEJ (*Elodea canadensis* Michx.)

BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN AQUATIC PLANTS THE EXAMPLE OF *Elodea canadensis* Michx.

Abstrakt: Do oceny zanieczyszczenia ekosystemów wodnych metalami ciężkimi coraz częściej wykorzystuje się elementy bioty. Ze względu na możliwość akumulacji analitów w swoich strukturach stają się one dogodnymi próbnikami stanu środowiska, w którym bytują. Celem prezentowanych badań była ocena możliwości akumulacji metali ciężkich: Mn, Ni, Cu, Cd i Pb przez roślinę wodną *Elodea canadensis* Michx. w warunkach naturalnych. Wyniki zinterpretowano poprzez wyznaczenie współczynnika BCF (*Bioconcentration factor*). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że moczarka kanadyjska z powodzeniem może być wykorzystywana w biomonitoringu środowisk wodnych.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, *Elodea canadensis* Michx., biomonitoring, współczynnik biokoncentracji BCF

Obecnie do oceny zanieczyszczenia wód coraz częściej znajduje zastosowanie monitoring biologiczny. W badaniach tych wykorzystywane są m.in. glony [1] i rośliny wodne [2]; organizmy, które wskazują na mierzalne zmiany morfologiczne, anatomiczne i fizjologiczne zachodzące wskutek fizykochemicznych zmian w ekosystemie, w którym żyją. W swoich organizmach akumulują też duże ilości zanieczyszczeń, szczególnie metali ciężkich.

Moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis* Michx.) to gatunek roślin wodnych pochodzący z Ameryki Północnej. W Europie Środkowej jest obecnie jedną z najbardziej pospolitych roślin wodnych. Jest rośliną o bardzo szerokiej tolerancji ekologicznej, występuje we wszystkich rodzajach wód z wyjątkiem wód słonych i skrajnie ubogich w substancje organiczne [3, 4].

Opisane w literaturze badania prowadzone z wykorzystaniem *Elodea canadensis* Michx. wskazują na jej praktyczne zastosowanie np. do biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych [5-10], a także w fitoremediacji [11, 12].

Przykładami badań biomonitoringowych z wykorzystaniem *Elodea canadensis* są badania prowadzone m.in. w Polsce (monitorowano wody rzek zlewni Odry) [5, 6], w Czechach (w latach 1992-1994 monitorowano wody rzek zlewni Morawy) [7], w Mołdawii (dokonano oceny zanieczyszczenia rてcią wód Dniestru) [8], w Finlandii (badano wody jezior Vesijärvi i Pääjärvi) [9] i w Nowej Zelandii (monitorowano rzeki i jeziora w Strefie Wulkanicznej Taupo) [10].

Celem badań, których wyniki zaprezentowano w tym artykule, była ocena możliwości wykorzystania moczarki kanadyjskiej (*Elodea canadensis* Michx.) do biomonitoringu zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi: Mn, Ni, Cu, Cd i Pb. Wyznaczono współczynnik biokoncentracji BCF (*Bioconcentration factor*) [13], określając w ten sposób zdolność tego

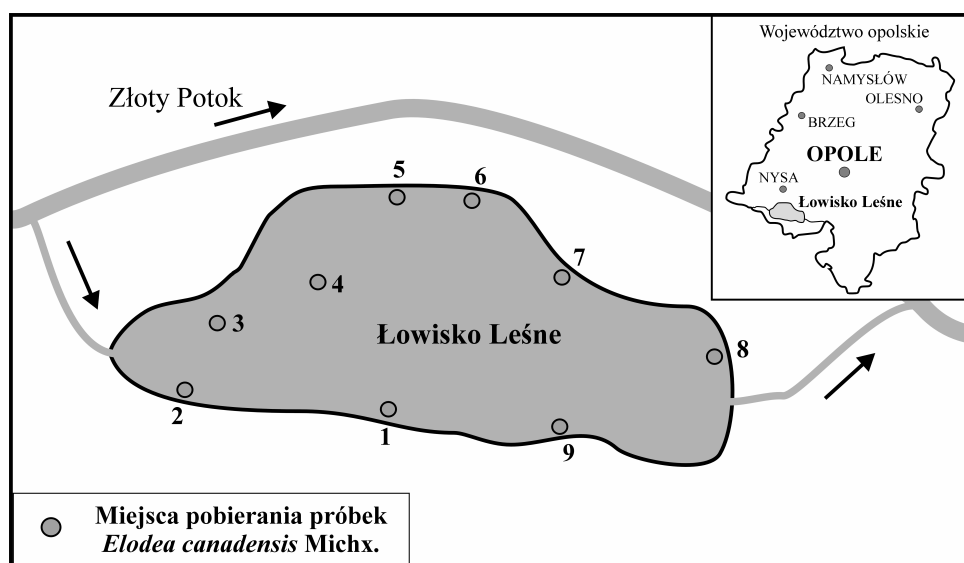
¹ Zakład Badań Fizykochemicznych, Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 4, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 42, email: mrajfur@o2.pl

gatunku do akumulowania metali ciężkich i możliwość jego wykorzystania jako biomonitora ekosystemów wodnych.

Sposoby pobierania i preparowania próbek *Elodea canadensis* Michx. i wody

Próbki moczarki (próbki zintegrowane [14]) pobierano z Łowiska Leśnego w Pokrzywnej (południowo-zachodnia Polska - N 50° 17' 9,756'', E 17° 28' 12, 6''), w okresie od sierpnia do września 2009 r. Zbiornik ten jest zbiornikiem przepływowym, zasilanym wodami Złotego Potoku. Miejsca pobierania próbek znajdowały się w odległości od 2,0 m do linii brzegowej jeziora, w strefie litoralnej, a także z otwartej toni wodnej (strefa pelagialna). Badaniom poddano próbki pobrane z 9 miejsc pomiarowych (rys. 1). Próbki przeznaczone do analiz oczyszczano z zanieczyszczeń mechanicznych i suszono w temperaturze nieprzekraczającej 373 K. Zhomogenizowane w móżdżerze agatowym próbki moczarki o masie 1,0 g były przechowywane w oznaczonych pojemnikach polietylenowych.

Przygotowane w ten sposób próbki (o masie 0,5 g) były następnie mineralizowane w mieszaninie kwasu azotowego(V) i kwasu chlorowego(VII), w mineralizatorze mikrofalowym MARS-X firmy CEM [15]. Do analizy stężeń metali ciężkich w roztworach po mineralizacji wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy SOLAAR 969 firmy UNICAM.



Rys. 1. Miejsca pobierania próbek z Łowiska Leśnego w Pokrzywnej

Fig. 1. Locations of samples uptake from the Pokrzywna Forest Fishery

Z miejsc pomiarowych oznaczonych numerami 1, 2, 3 i 4, z których pobierano próbki moczarki, pobrano także próbki wody. Były to miejsca zlokalizowane w strefie litoralnej i pelagialnej zbiornika. Próbki wody pobrano z warstwy epilimnionu, tj. warstwy powierzchniowej wody, dobrze wymieszanej, natlenionej i stosunkowo cieplej: 291 K.

Próbki po przewiezieniu do laboratorium były przenoszone na układ filtracyjny w celu odseparowania zanieczyszczeń stałych. W tak przygotowanych próbkach po zatężeniu oznaczono metale ciężkie metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej AAS.

Miejsca, z których pobierano próbki moczarki kanadyjskiej i wody zaznaczono na mapie (rys. 1).

Sposób interpretacji właściwości bioakumulacyjnych moczarki

W celu oceny właściwości bioakumulacyjnych moczarki wyznaczono współczynnik biokoncentracji BCF (*Bioconcentration factor*) [13]:

$$BCF = c_{x,mk}/c_{x,w} \quad (1)$$

gdzie: x - Mn, Ni, Cu, Cd i Pb, $c_{x,mk}$ [mg/kg s.m.] - stężenie metali ciężkich w moczarce kanadyjskiej, $c_{x,w}$ [mg/dm³] - stężenie jonów metali ciężkich rozpuszczonych w wodzie pobranej z miejsc pobierania próbek moczarki.

Wartości współczynnika BCF > 1000 wskazują na bardzo dobre właściwości akumulacyjne metali ciężkich w danych elementach bioty (np. w roślinach wodnych: *Hydrocotyle umbellata* [16] i *Eichhornia crassipes* [17], zooplanktonie [13, 18] oraz w glonach [19]), a także na możliwość ich zastosowania w biomonitoringu oraz w efektywnej fitoremediacji [16].

Wyniki i ich interpretacja

Wyniki oznaczeń metali ciężkich w próbkach moczarki kanadyjskiej i wody przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Stężenia metali ciężkich [mg/kg s.m.] w próbkach *Elodea canadensis* Michx.

Tabela 1

Concentrations of heavy metals [mg/kg d.m.] in *Elodea canadensis* Michx.

Table 1

Nr miejsca pomiarowego	Mn	Ni	Cu	Cd	Pb
1	1270	24,9	24,3	4,46	22,7
2	256	20,6	32,4	6,41	27,5
3	1244	24,0	40,1	7,50	26,4
4	309	23,2	45,6	5,70	16,7
5	247	19,1	25,4	4,10	22,4
6	494	29,1	33,8	7,65	19,6
7	438	41,7	19,6	4,34	35,4
8	2158	71,4	78,5	15,5	27,9
9	614	24,9	30,7	7,10	28,0

Z tabeli 1 wynika, że największe stężenia analitów zostały oznaczone w próbkach moczarki pobranej w miejscu nr 8, a także 7 i 9. Przyczyną zwiększonej zawartości badanych analitów w tych miejscach mogą być osady denne, które w przypadku zbiorników przepływowych zazwyczaj gromadzą się przy wypływie wody ze zbiornika. Duże stężenia manganu odnotowano w próbkach moczarki pobranej z miejsc 1 i 3. W tym przypadku przyczyną zwiększonej zawartości manganu mogą być wody opadowe

spływające do zbiornika z obszarów leśnych. Zwiększone stężenia tego analitu odnotowano także w próbkach wody pobranej z tych miejsc (tab. 2).

Stężenia metali ciężkich [mg/dm³] w próbkach wody

Tabela 2

Concentrations of heavy metals [mg/dm³] in water samples

Table 2

Nr miejsca pomiarowego	Mn	Ni	Cu	Cd	Pb
1	0,080	0,012	< 0,005	< 0,004	0,040
2	0,046	0,016	< 0,005	< 0,004	0,033
3	0,071	0,017	< 0,005	< 0,004	< 0,013
4	0,046	0,017	< 0,005	< 0,004	< 0,013
Średnia	0,061	0,016	< 0,005	< 0,004	< 0,025

Analiza próbek wody wskazuje, że pod względem zawartości Mn, Ni i Pb mieści się ona w zakresie II klasy jakości wód powierzchniowych [20]. W wodzie, z uwagi na małe stężenia, nie oznaczono zawartości Cu i Cd. Stężenia tych analitów zostały oszacowane na podstawie wyników badań współzależności pomiędzy zawartością metali ciężkich w wodzie i w glonach *Spirogyra* sp. Wyniki badań, w których wykorzystywano glony pochodzące z badanego jeziora, zostały opublikowane w [21]. Zawartość miedzi i kadmu w pobranych próbkach glonów wynosiła odpowiednio: 0,0078 i 0,0035 mg/g s.m. Stężenia tych pierwiastków w wodach jeziora oszacowano na podstawie przedstawionych w omawianym artykule izoterm Langmuira i zaklasyfikowano pod względem zawartości miedzi do II klasy jakości, a pod względem zawartości kadmu do I klasy jakości wód. Metoda ta potwierdziła klasyfikację wód pod względem zawartości manganu. Niklu i ołowiu nie oznaczano.

W tabeli 3 przedstawiono obliczone na podstawie zależności (1) wartości współczynnika BCF, świadczące o właściwościach bioakumulacyjnych moczarki.

Wartości współczynnika biokoncentracji BCF

Tabela 3

Bioconcentration factor BCF values

Table 3

Oznaczany analit	BCF wyznaczony dla próbek pobranych z 5 miejsc pomiarowych				BCF _{sr}
	1	2	3	4	
Mn	15875	5565	17521	6717	11420
Ni	2075	1288	1412	1365	1535
Cu	> 4860	> 6480	> 8020	> 9120	> 7120
Cd	> 1115	> 1603	> 1875	> 1425	> 1504
Pb	568	833	> 2031	> 1285	> 1179

Duże wartości współczynnika biokoncentracji BCF (> 1000) świadczą o bardzo dobrych właściwościach akumulacyjnych *Elodea canadensis* Michx.

Uzyskano zadowalające wyniki dotyczące porównania stężeń manganu zawartego w wodzie i zakumulowanego w moczarce. Współczynnik korelacji liniowej zależności $c_{Mn,mk} = b \cdot c_{Mn,w} + a$ wynosi 0,962. W przypadku pozostałych metali, z uwagi na

porównywalne wartości stężeń w badanych próbkach (Ni) lub zbyt małe stężenia analitów zawartych w wodzie (Cu, Cd i Pb), współczynniki korelacji są trudne do oszacowania.

Podsumowanie i wnioski

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.

Z przeprowadzonych badań wynika, że moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis* Michx.) charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami bioakumulacyjnymi w odniesieniu do metali ciężkich. Stężenie badanych metali w 1 g s.m. moczarki (w tabeli 1 podano stężenia w mg/kg s.m.) jest porównywalne lub wielokrotnie przekracza (Mn i Cu) stężenia metali w 1 dm³ wody. Właściwości te w przyszłości mogą zostać wykorzystane w biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych, a także w procesach fitoremediacji.

Badania właściwości bioakumulacyjnych moczarki zostały wzbogacone o ocenę jakości wód w Łowisku Leśnym w Pokrzywniej. Stwierdzono, że pod względem zawartości Cd wody te można zaklasyfikować do I klasy, a pod względem zawartości Mn, Ni, Cu i Pb do II klasy jakości wód powierzchniowych.

Literatura

- [1] Rajfur M., Kłos A. i Waclawek M.: *Application of alga in biomonitoring of the Large Turawa Lake*. Environ. Monit. Assess. 2010, wysłane do druku.
- [2] Zhou Q., Zhang J., Fu J., Shi J. i Jiang G.: *Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem*. Anal. Chim. Acta, 2008, **606**(2), 135-150.
- [3] Kłosowski S. i Kłosowski G.: *Rośliny wodne i bagienne*. Ofic. Wyd. Multico, Warszawa 2007.
- [4] Matuszkiewicz W.: *Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski*. WN PWN, Warszawa 2006.
- [5] Samecka-Cymerman A. i Kempers J.: *Biomonitoring of water pollution with Elodea canadensis. A case study of three small Polish rivers with different levels of pollution*. Water, Air, Soil Pollut., 2003, **145**, 139-153.
- [6] Samecka-Cymerman A. i Kempers J.: *Heavy metals in aquatic macrophytes from two small rivers polluted by urban, agricultural and textile industry sewages SW Poland*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2007, **53**, 198-206.
- [7] Žáková Z. i Kočková E.: *Biomonitoring and assessment of heavy metal contamination of streams and reservoirs in the Dyje/Thaya River basin, Czech Republic*. Water Sci. Technol., 1999, **39**(12), 225-232.
- [8] Munteanu V. i Munteanu G.: *Biomonitoring of mercury pollution: A case study from the Dniester River*. Ecol. Indic., 2007, **7**, 489-496.
- [9] Kähkönen M.A., Pansar-Kallio M. i Manninen P.K.G.: *Analysing heavy metal concentrations in the different parts of Elodea canadensis and surface sediment with PCA in two boreal lakes in southern Finland*. Chemosphere, 1997, **35**(11), 2645-2656.
- [10] Robinson B., Kim N., Marchetti M., Moni Ch., Schroeter L., van den Dijssel C., Milne G. i Clothier B.: *Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand*. Environ. Experimen. Botany, 2006, **58**, 206-215.
- [11] Dosnon-Olette R., Couderchet M. i Eullaffroy P.: *Phytoremediation of fungicides by aquatic macrophytes: Toxicity and removal rate*. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009, **72**, 2096-2101.
- [12] Nyquist J. i Greger M.: *Uptake of Zn, Cu, and Cd in metal loaded Elodea canadensis*. Environ. Exp. Bot., 2007, **60**, 219-226.
- [13] Nguyen L.H., Leermakers M., Elskens M., Ridder D.F., Doan H.T. i Baeyens W.: *Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton*. Sci. Total. Environ., 2005, **341**, 211-226.

- [14] Namieśnik J. i Jamrógiewicz Z.: Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska. WNT, Warszawa 1998.
- [15] Matusiewicz H.: *Metody rozkładu próbek na mokro w analizie śladowej*. Chem. Inż. Ekol., 2004, **11**(S4), 463-498.
- [16] Panyakhan S., Kruatrachue M., Pokethitiyook P., Soonthornsarathoon V. i Upatham S.: *Toxicity and accumulation of cadmium and zinc in Hydrocotyle umbellata*, Sci. Asia, 2006, **32**, 323-328.
- [17] Zhu Y.L., Zayed A.M., Qian J.H., De Souza M. i Terry N.: *Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: II. Water hyacinth*. J. Environ. Qual., 1999, **28**(1), 339-344.
- [18] Rubio-Franchini I., Saavedra M.J. i Rico-Martinez R.: *Determination of lead in samples of zooplankton, water, and sediments in a Mexican reservoir: evidence for lead biomagnification in lower/intermediate trophic levels?* Environ. Toxicol., 2008, **23**(4), 459-465.
- [19] Jara-Marini M.E., Soto-Jiménez M.F. i Páez-Osuna F.: *Trace metals accumulation patterns in a mangrove lagoon ecosystem, Mazatlan Harbor, southeast Gulf of California*. J. Environ. Sci. Health Part. A., 2008, **43**(9), 995-1005.
- [20] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r., DzU z dn. 1 marca 2004 r. - Prawo wodne (DzU Nr 115, poz. 1229).
- [21] Rajfur M., Kłos A. i Waclawek M.: *Sorption properties of algae Spirogyra sp. and their use for determination of heavy metals in surface water*. Bioelectrochemistry, 2010, (10.1016/j.bioelechem.2010.03.005), in press.

BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN AQUATIC PLANTS THE EXAMPLE OF *Elodea canadensis* Michx.

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: To assess contamination of aquatic ecosystems with heavy metals, the components of biota are frequently used. Due to the analytes accumulation in their structures, they become excellent samplers of the environment pollution. The aim of this study was to evaluate accumulation of heavy metals: Mn, Ni, Cu, Cd and Pb in the water plant *Elodea canadensis* Michx. under natural conditions. The results were interpreted using the bioconcentration factor BCF. The survey showed that *Elodea canadensis* can be successfully used in biomonitoring of aquatic environments.

Keywords: heavy metals, *Elodea canadensis* Michx., biomonitoring, bioconcentration factor BCF