

Paweł KREMS, Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS\*

## **ELODEA CANADENSIS MICHX. JAKO BOWSKAŹNIK ZANIECZYSZCZENIA WÓD POWIERZCHNIOWYCH METALAMI CIĘŻKIMI**

Przeprowadzono badania biomonitoringowe zanieczyszczenia metalami ciężkimi wód rzeki Czarnka, metodą pasywną, z wykorzystaniem rośliny wodnej *Elodea canadensis* Michx. Rzeka Czarnka jest prawym dopływem Odry. Badany odcinek rzeki położony jest w dzielnicy Groszowice w mieście Opolu (południowo-zachodnia Polska). W pobranych próbkach roślin oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) stężenia: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb. Stwierdzono, że ciek jest zanieczyszczony metalami ciężkimi, które mogą pochodzić ze ścieków komunalnych, pobliskiej kopalni żwiru oraz ze szlaków komunikacyjnych. Na odcinku rzeki przepływającej przez tereny zurbanizowane stwierdzono obecność ołowiu i kadmu. Przeprowadzone badania potwierdziły zasadność zastosowania rośliny wodnej *Elodea canadensis* Michx. w biomonitoringu pasywnym wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

### 1. WSTĘP

W związku z intensywnym rozwojem gospodarczym w ostatnich kilkudziesięciu latach do środowiska naturalnego dostały się duże ilości zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich. Na skutek intensywnej działalności człowieka emitowane metale akumulują się w glebie, przenikają do wód powierzchniowych i gruntowych, wzbogacając osady denne. Są także akumulowane w organizmach żywych. Głównymi źródłami emisji metali ciężkich jest energetyka oraz przemysł ciężki. Znaczący wkład do emisji całkowitej ma emisja niska z gospodarstw domowych oraz transport i produkcja rolnicza. Duże ilości metali ciężkich są uwalniane do środowiska wraz ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi [4, 5].

---

\* Uniwersytet Opolski, Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, ul. Kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, kremspawel@gmail.com.

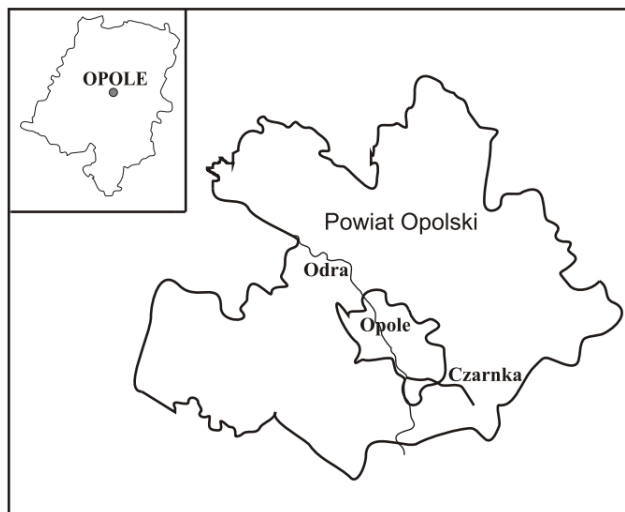
W ostatnich latach problem zanieczyszczenia ekosystemów wodnych jest szeroko dyskutowany, co skutkuje licznymi działaniami mającymi na celu zbadanie poziomu zanieczyszczenia poszczególnych środowisk oraz podjęcie działań w celu poprawy ich jakości. Do monitorowania stopnia zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi coraz częściej stosowany jest monitoring biologiczny (biomonitoring). Polega on na zastosowaniu organizmu żywego lub materiału biologicznego do uzyskania informacji o kondycji ekosystemów. Informacja uzyskiwana jest zwykle albo wskutek obserwacji zmian w zachowaniu organizmu monitorującego (zmiany w składzie i liczności, zmiany fizjologiczne) albo poprzez analizę stężeń zanieczyszczeń zakumulowanych w żywym lub martwym materiale biologicznym [13]. W tym celu wykorzystywane są organizmy, które akumulują duże ilości zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich, proporcjonalnie do ich stężenia w środowisku.

Przykładem biomonitoringu z wykorzystaniem roślin wodnych są badania, które były przeprowadzone w Turcji, gdzie z wykorzystaniem *Myriophyllum spicatum* L. dokonano oceny zanieczyszczenia jeziora Kadın Creek [14]. Badania takie prowadzono także w Czarnogórze (jezioro Skadar) [8], Chorwacji i Rumunii (rzeka Dunaj) [17, 3], Ugandzie (kanał Nakivubo) [11], Chinach (mokradła przy rzece Hengshuihu oraz rzece Pearl) [15, 16], Słowenii (jeziora Velenjsko i Družmirsko) [6], Francji (strumień Schwarzbach oraz jeziora La Plaine i Monom) [12], Mołdawii (rzeka Dniestru) [9] i w Nowej Zelandii (rzeki i jeziora w Strefie Wulkanicznej Taupo) [10].

Celem przeprowadzonych badań było wskazanie potencjalnych źródeł zanieczyszczenia metalami ciężkimi rzeki Czarnka, na podstawie oceny stężeń metali w masie roślinnej *Elodea canadensis* Michx. pobranej w 7 miejscach w wybranym odcinku rzeki.

## 2. CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Badania biomonitoringowe zostały przeprowadzone w wybranym odcinku rzeki Czarnka, która jest prawym dopływem Odry. Rzeka przepływa przez tereny leśne, rolnicze oraz zurbanizowane, położone na terenie gminy Opole w dzielnicy Groszowice (południowo-zachodnia Polska). Jest to naturalny ciek wodny, niezmieniony przez działalność człowieka. Zgodnie z raportem z 2007 r. wody rzeki Czarnka zaklasyfikowano do V klasy jakości wód, czyli do wód silnie zanieczyszczonych [1]. Raport o Stanie Środowiska w Województwie Opolskim z 2013 r. określa stan ekologiczny wód rzeki Czarnka jako zły. Rzekę zakwalifikowano jako obszar zagrożony eutrofizacją wywołaną zanieczyszczeniami pochodzącymi ze ścieków komunalnych [2]. Położenie rzeki Czarnka przedstawiono na mapie na rysunku 1.

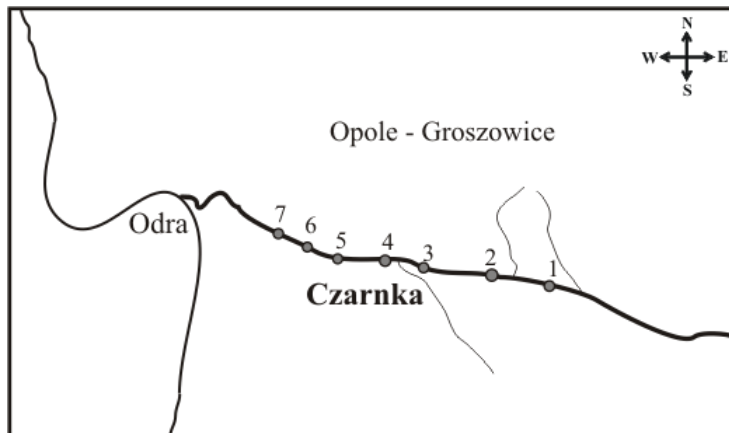


Rys. 1. Położenie rzeki Czarnka

### 3. METODYKA BADAŃ

W badaniach wykorzystano roślinę wodną *Elodea canadensis* Michx., która naturalnie występuje w wodach na odcinku rzeki, który został objęty badaniami. Biomonitoring prowadzono między 1,2 a 3,8 kilometrem rzeki. Z każdego miejsca pomiarowego pobrano 5 zintegrowanych próbek biomasy roślinnej oraz po 5 próbek wody. Próbkę były pobierane około 50 cm od linii brzegowej rzeki. Lokalizację punktów pomiarowych przedstawiono na mapie na rysunku 2, których krótką charakterystyką zaprezentowano w tabeli 1.

Pobrane próbki roślin oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych, przepłukano wodą zdemineralizowaną i suszono w temperaturze 323 K. Tak przygotowane próbki o masie 0,4 g s.m (s.m. – sucha masa) poddano procesowi mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. W zmineralizowanych próbkach oznaczono stężenia metali: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), wykorzystując aparat iCE 3000 firmy Thermo Electron Corporation (USA). Próbkę wody, w których oznaczano metale ciężkie, były przenieszone na układ filtracyjny, a następnie były zakwaszane 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego (V).



Rys. 2. Lokalizacja miejsc pomiarowych na rzece Czarnka

Tabela 1. Charakterystyka miejsc pomiarowych

Numer miejsca pomiarowego	Opis miejsc pomiarowych
1	przy skrzyżowaniu dróg gruntowych
2	tereny rolnicze
3	przy remontowanym przejeździe kolejowym
4	tereny rolnicze
5	przy kopalni żwiru i piasku
6	wśród zabudowań mieszkalnych, przy drodze osiedlowej
7	punkt przy przejeździe kolejowym

W tabeli 2 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [7]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 2. Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm<sup>3</sup>]

Metal	IDL	IQL
Mn	0,0016	0,030
Fe	0,0043	0,060
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

W tabeli 3 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczonych w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez *Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium*.

Tabela 3. Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analityków w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

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

\* - odchylenie standardowe

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

n.d. – nie oznaczano

## 4. WYNIKI BADAŃ BIOMONITORINGOWYCH

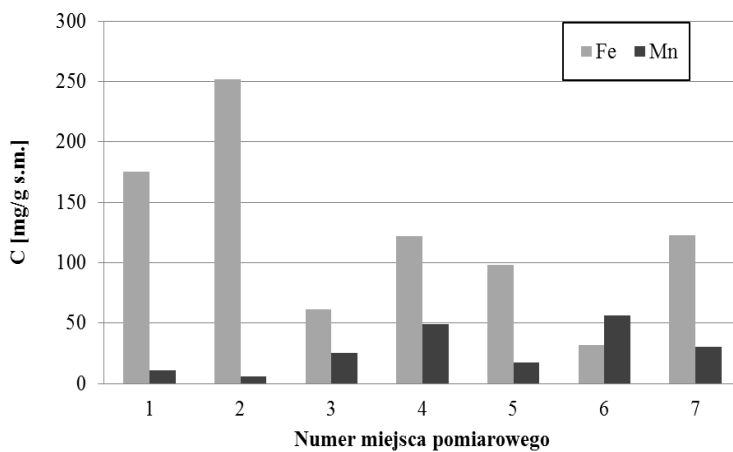
W tabeli 4 zebrano średnie wartości stężeń metali ciężkich obecnych w wodach rzeki Czarnka.

Tabela 4. Stężenia metali ciężkich w wodzie rzeki Czarnka [mg/l]

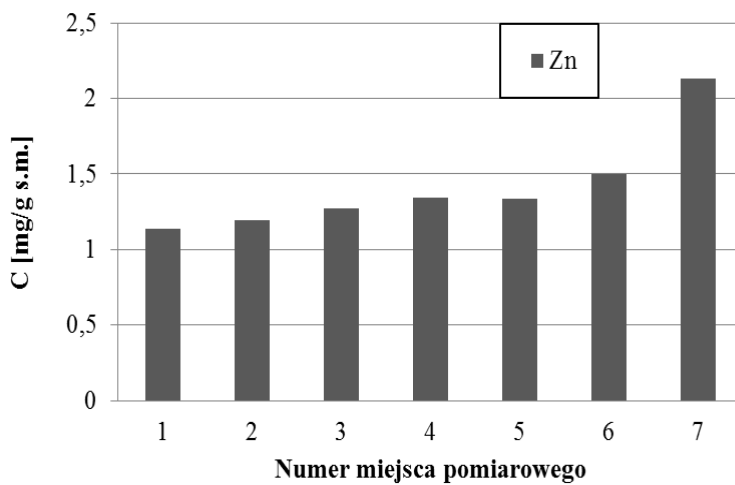
Miejsce pomiarowe	Pb	Cd	Zn	Cu	Fe	Mn
1	< 0,070	< 0,013	0,015	< 0,033	0,409	< 0,020
2	< 0,070	< 0,013	0,015	< 0,033	0,444	< 0,020
3	< 0,070	< 0,013	0,018	< 0,033	0,255	< 0,020
4	< 0,070	< 0,013	0,018	< 0,033	0,336	0,032
5	< 0,070	< 0,013	0,019	< 0,033	0,317	0,025
6	< 0,070	< 0,013	0,021	< 0,033	0,306	0,034
7	< 0,070	< 0,013	0,015	< 0,033	0,274	< 0,020

## 4.1. INTERPETACJA WYNIKÓW BADAŃ

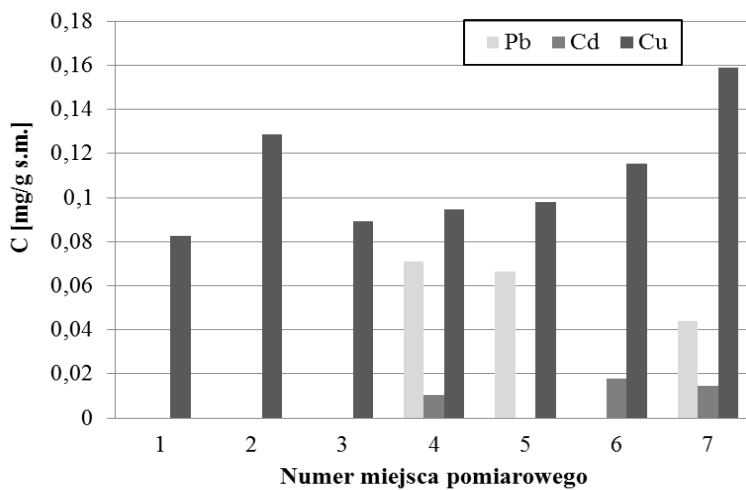
Średnie wartości stężeń metali ciężkich w zebranych próbkach *Elodea canadensis* Michx. przedstawiono w formie graficznej na wykresach na rysunkach 3–5.



Rys. 3. Zawartość żelaza i manganu w próbkach *Elodea canadensis* Michx. pobranej z rzeki Czarnka



Rys. 4. Zawartość cynku w próbkach *Elodea canadensis* Michx. pobranej z rzeki Czarna



Rys. 5. Zawartość miedzi, kadmu i ołowiu w próbkach *Elodea canadensis* Michx. pobranej z rzeki Czarna

W zbadanych próbkach wody pobranej z rzeki Czarnka stwierdzono stężenia Pb, Cd i Cu poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej. Oznaczono natomiast stężenia Fe i Mn, a otrzymane wyniki pokrywają się z danymi otrzymanymi z biomonitoringu pasywnego. Największe stężenia Fe oznaczono w miejscu pomiarowym 1 i 2, a Mn w miejscach 4 i 6.

Analiza średnich stężeń metali ciężkich zakumulowanych w biomacie roślinnej wskazuje, że w miarę oddalania się wraz z nurtem rzeki z terenów leśnych i rolniczych w kierunku terenów zurbanizowanych w pobranych próbkach zwiększa się stężenie Zn i Cu. W miejscach o charakterze rolniczym i zurbanizowanym oznaczonych numerami 4, 6 i 7 oznaczono kadm, natomiast w miejscach 4, 5 i 7 ołów. Punkt numer 5 położony jest obok działającej kopalni żwiru i piasku, natomiast punkt numer 7 koło często użytkowanej linii kolejowej. W pozostałych punktach pomiarowych stężenia kadmu i ołowiu były mniejsze od granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej. Wyniki przeprowadzonych badań są zbieżne z danymi uzyskanymi w ramach monitoringu klasycznego, prezentowanymi w raportach dotyczących stanu wód powierzchniowych w województwie opolskim. Wody rzeki Czarnka zaliczane są do wód o złym stanie ekologicznym [15, 16]. Głównym zagrożeniem dla tego ekosystemu są ścieki komunalne, działająca nieopodal kopalnia żwiru i piasku wraz z intensywnym transportem kopalin drogami gruntowymi wzdłuż rzeki oraz przecinające rzekę szlaki komunikacyjne (drogowe i kolejowe).

## 5. PODSUMOWANIE

W badaniach zanieczyszczenia wód powierzchniowych m.in. metalami ciężkimi coraz częściej wykorzystywany jest monitoring biologiczny. Jego główne zalety to prostota i niski koszt pobierania materiału do badań oraz możliwość oznaczenia metali ciężkich pomimo ich niewielkiego stężenia w wodzie. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na wskazanie potencjalnych źródeł zanieczyszczeń badanego ekosystemu wodnego. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi spowodowane jest prawdopodobnie przez ścieki komunalne, działającą kopalnię żwiru oraz intensywny transport. Możliwym źródłem zanieczyszczeń jest także dopływający do badanej rzeki ciek wodny, który przepływa obok terenów przemysłowych, wzdłuż linii kolejowej. Przeprowadzone badania biomonitoringowe (metoda pasywna) dowiodły, że roślina wodna *Elodea canadensis* Michx. może z powodzeniem być wykorzystywana do oceny zanieczyszczenia ekosystemów wodnych metalami ciężkimi.



*Badania prowadzono w ramach projektu: Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego współfinansowanego przez UE w ramach EFS.*

## LITERATURA

- [1] BARAŃSKA B., BARBARUK G., STEMPLEWSKA S., WRÓBEL M., WYLĘGAŁA L., *Stan środowiska w Opolu i powiecie Opolskim*, Wojewódzki Inspektorat Środowiska w Opolu, Opole 2007.
- [2] BARAŃSKA B., SOBOLEWSKA A., STEMPLEWSKA S., WRÓBEL M., WYLĘGAŁA L., ZGOLAK P., ZIMOLONG Z., KARCZYŃSKA E., *Stan Środowiska w Województwie Opolskim w Roku 2013*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Opole 2014.
- [3] BURADA A., TOPA C.A., GEORGESCU L.P., TEODOROF L., NASTASE C., SECELEANU-ODOR D., ITICESCU C., *Heavy Metals Environment Accumulation in Somova – Parche Aquatic Complex from the Danube Delta Area*, Revista de Chimie – Bucharest, 2015, Vol. 66, No. 1, 48–54.
- [4] CHELMICKI W., *Woda – zasoby, degradacja, ochrona*. PWN, Warszawa 2002.
- [5] FORMICKI G., *Metale ciężkie w środowisku wodnym: właściwości toksyczne, biologiczne, dostępność i kumulacja w tkankach zwierząt*. Wydawnictwo Nauk Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie, Kraków 2010.
- [6] GRUDNIK Z.M., GERM M., *Myriophyllum spicatum and Najas marina as Bioindicators of Trace Element Contamination in Lakes*, Journal of Freshwater Ecology, 2010, Vol. 25, No. 3, 421–426.
- [7] Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3000 firmy Thermo Scientific. Spectro-Lab, Warszawa 2013.
- [8] KASTRATOVIĆ V., KRIVOKAPIC S., BIGOVIĆ M., ĐUROVIĆ D., BLAGOJEVIĆ N., *Bioaccumulation and translocation of heavy metals by Ceratophyllum demersum from the Skadar Lake, Montenegro* Journal of the Serbian Chemical Society, 2014, Vol.79, No. 11, 1445–1460.
- [9] MUNTEANU V., MUNTEANU G., *Biomonitoring of mercury pollution: A case study from the Dniester River*, Ecological Indicator, 2007, Vol. 7, 489–496.
- [10] ROBINSON B., KIM N., MARCHETTI M., MONI CH., SCHROETER L., VAN DEN DIJSSEL C., ET AL., *Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand*, Environmental and Experimental Botany, 2006, Vol. 58, 206–215.
- [11] SEKABIRA K., ORIGA H.O., BASAMBA T.A., MUTUMBA G., KAKUDIDI E., *Application of algae in biomonitoring and phytoextraction of heavy metals contamination in urban stream water*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, Vol. 8, No. 1, 115–128.
- [12] THIÉBAUT G., GROSS T., GIERLINSKI P., BOICHÉ A., *Accumulation of metals in Elodea canadensis and Elodea nuttallii: Implications for plant–macroinvertebrate interactions*, Science of The Total Environment, 2010, Vol. 408, No. 22, 5499–5505.
- [13] WARDECKI W., *Bioanalitika w ocenie zanieczyszczenia środowiska*, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiska CEEAM, Gdańsk 2004.
- [14] YABANLI M., YOZUKMAZ A., SEL F., *Heavy Metal Accumulation In the Leaves, Stem and Root of the Invasive Submerged Macrophyte Myriophyllum spicatumL. (Haloragaceae): An Example of Kadın Creek (Mugla,Turkey)*, Brazilian Archives of Biology and technology, 2014, Vol. 57, No. 3, 434–440.
- [15] ZHANGA M., CUIB L., SHENGA L., WANG Y., *Distribution and enrichment of heavy metals among sediments, water body and plants in Hengshuihu Wetland of Northern China*, Ecological Engineering, 2009, Vol. 3, No. 5, 563–569.

- [16] ZHANG H., CUI B., XIAO R., ZHAO H., *Heavy metals in water, soils and plants in riparian wetlands in the Pearl River Estuary, South China*, *Procedia Environmental Sciences*, 2010, Vol. 2, 1344–1354.
- [17] ZRNČIĆ S., ORAIĆ D., ČALETA M., MIHALJEVIĆ Ž., ZANELLA D., BILANDŽIĆ N., *Biomonitoring of heavy metals in fish from the Danube River*, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, Vol. 185, 1189–1198.

#### ELODEA CANADENSIS MICHX AS A BIOMARKER OF CONTAMINATION OF SURFACE WATER WITH HEAVY METALS

Biomonitoring studies of heavy metal pollution of the river Czarnek were carried out using passive method with a water plant *Elodea canadensis* Michx.. Czarnek river is a right tributary of the Odra river. The test section of the river is located in Groszowice in Opole (south-western Poland). In the plant samples were determined concentrations of Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb using atomic absorption spectrometry (AAS). It was found that water is contaminated with heavy metals, which can be derived from municipal wastewater, a nearby gravel pit and routes. The section of river flowing through urban areas turned out to contain lead and cadmium. The study confirmed the validity of using *Elodea canadensis* Michx. water plants in the passive biomonitoring of water contaminated with heavy metals.