

УДК 574.64:581.526.3

О. О. Пасічна

**ВИКОРИСТАННЯ МАКРОФІТІВ ДЛЯ БІОМОНІТОРИНГУ
ТА ОЧИСТКИ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ЗА УМОВИ
КОМБІНОВАНОГО ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ
МЕТАЛАМИ**

Проведено порівняльне дослідження накопичення міді і марганцю зануреними вищими водними рослинами *Elodea canadensis* L. і *Ceratophyllum demersum* L. та зеленими нитчастими водоростями *Cladophora glomerata* (L.) Kütz за окремого і сумісного надходження йонів металів у водне середовище. Рекомендовано використання вказаних видів для біомоніторингу водного середовища за умови комбінованого забруднення важкими металами з урахуванням їх можливої взаємодії при акумуляції макрофітами. Досліджені рослини доцільно використовувати також для очистки водного середовища з різним рівнем забруднення важкими металами.

Ключові слова: біомонітори, важкі метали, мідь, марганець, занурені вищі водні рослини, зелені нитчасті водорості, очистка води.

У зв'язку зі збільшенням рівня забруднення водного середовища токсикантами різної хімічної природи, зокрема важкими металами, виникла необхідність пошуку ефективних, доступних і дешевих методів його контролю. При цьому значний інтерес становлять дослідження накопичення металів біотою, в тому числі водними рослинами, і встановлення кореляції між їх концентрацією у рослинних організмах та воді з метою з'ясування можливості їх використання для моніторингу забруднення водного середовища важкими металами [32, 34, 35].

Відомо, що біодоступність металів для гідрофітів визначається низкою чинників, зокрема умовами зовнішнього середовища (температурою та освітленням, від яких залежить фізіологічний стан гідрофітів, рН, твердістю води, солоністю, кисневим режимом, вмістом біогенних елементів, органічних і неорганічних речовин, наявністю комплексоутворювальних речовин [2, 5, 7, 11, 17]) та фізіолого-біохімічними особливостями конкретного виду. В умовах поліметалічного забруднення водойм рівень накопичення металів гідрофітами залежить також від взаємодії їх йонів (індиферентної, антагоністичної або синергічної [10]).

Проведено низку досліджень, результати яких свідчать про здатність водних рослин накопичувати важкі метали з води, таким чином очищаючи її

© О. О. Пасічна, 2013

[20, 22, 23, 25, 26, 29, 31, 33, 37], та можливість їх використання для моніторингу забруднення водного середовища важкими металами [21, 22, 28, 30]. Такі роботи стосуються переважно визначення вмісту металів у рослинному матеріалі, відібраному з природних водойм [21, 22, 32, 34, 35]. Однак для вибору ефективних моніторів забруднення слід проводити і експериментальні дослідження, що дають можливість в заданих контрольованих умовах оцінити накопичувальну здатність гідрофітів і визначити чинники, які на неї впливають [24, 27, 29, 33]. Це також необхідно і для з'ясування перспектив застосування макрофітів для очистки води від йонів важких металів.

Метою роботи було визначення можливого взаємовпливу Cu^{2+} і Mn^{2+} при їх акумуляції макрофітами (вищими водними рослинами і зеленими нитчастими водоростями) з водного середовища при концентрації, що відповідає реальним рівням забруднення природних вод, інтенсивності їх акумуляції і встановлення перспектив використання досліджених макрофітів для моніторингу та очистки водного середовища за умови поліметалічного забруднення.

Матеріал і методика досліджень. Як об'єкти досліджень використовували вищі водні рослини елодею канадську (*Elodea canadensis* L.) і кушир темно-зелений (*Ceratophyllum demersum* L.) та зелені нитчасті водорості *Cladophora glomerata* (L.) Kütz., які вирощували на розведеному у 20 разів середовищі Успенського № 1 [9]. У такій модифікації концентрація біогенних елементів у середовищі знижується до середнього рівня, характерного для природних вод, при цьому їх співвідношення залишається збалансованим, оптимальним для росту і розвитку рослин. Макрофіти вирощували при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ і комбінованому освітленні лампами розжарювання і денного світла протягом 14 год на добу.

Для дослідження впливу йонів міді і марганцю рослини поміщали в скляні акваріуми з водним середовищем (без фосфатів і карбонатів, з якими йони металів утворюють нерозчинні солі, та мікроелементів згідно з методикою проведення токсикологічних досліджень [18]), приготованим на основі відстояної водопровідної води з розрахунку 2 г сирової маси на 3 дм³ середовища. У акваріуми додавали $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в концентрації 0,5, 2, 5, 10 і 20 мкг/дм³ (за йонами Cu^{2+}) і $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 5, 20, 50, 100 і 200 мкг/дм³ (за йонами Mn^{2+}) окремо і сумісно. Ці концентрації відповідають 0,5, 2, 5, 10 і 20 рибогосподарським ГДК міді та марганцю [1] і є подібними до реально існуючих у водоймах. Фоновий вміст міді у воді становив $0,14 \pm 0,05$, марганцю — $0,24 \pm 0,02$ мкг/дм³. Рослини експонували 14 діб, оскільки протягом такого періоду організм проходить всі фази інтоксикації та адаптації. Розчин змінювали на сьому добу [4, 15]. Контролем були рослини, витримані в ідентичних умовах без додавання йонів металів.

Вміст металів у макрофітах визначали за допомогою атомно-адсорбційного спектрофотометра ААС-3 (Німеччина). Попередньо рослинний матеріал промивали дистильованою водою і 0,02 М розчином ЕДТА (для видалення адсорбованих на поверхні металів) і озояли концентрованою азотною кислотою при нагріванні [12]. Кількість акумуляованих металів розраховували в мікрограмах на 1 г сухої маси рослин. Всі досліді проводили у чо-

тирьох-п'яти повторностях. Одержані результати оброблено статистично з використанням спеціальних комп'ютерних програм.

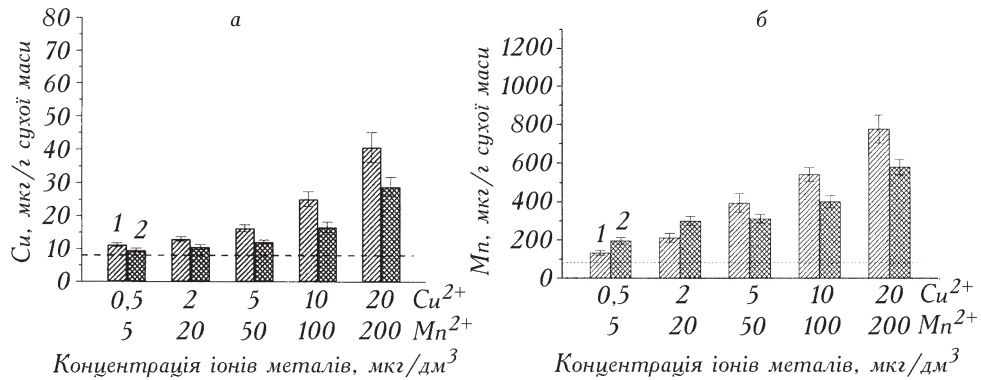
Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження показали, що ступінь накопичення міді і марганцю макрофітами підвищується зі зростанням їх концентрації у воді як при окремому, так і при сумісному додаванні (рис. 1—3).

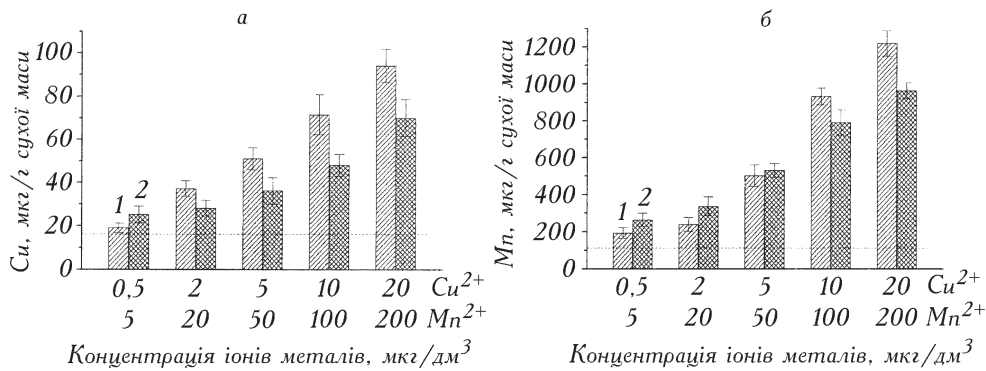
Водночас отримані результати показали різну взаємодію йонів міді та марганцю за їх сумісної наявності у водному середовищі: одночасне посилення акумуляції (синергічний ефект); зниження поглинання одного металу (міді) та підвищення — іншого (марганцю), зменшення надходження обох металів (антагоністичний ефект). Прояви синергізму та антагонізму залежали від концентрації та виду рослин. Так, за дії на елодею $0,5 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$ і $5 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Mn}^{2+}$ спостерігається тенденція до підвищення накопичення обох металів порівняно з індивідуальною дією відповідних кількостей йонів (синергічний ефект) (див. рис. 2). Зростання вмісту марганцю та одночасне зниження вмісту міді у рослинах зареєстровано за дії суміші $0,5 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+} + 5 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Mn}^{2+}$ на кушир та $2 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+} + 20 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Mn}^{2+}$ на кушир і елодею (див. рис. 1 і 2). Очевидно, при низьких концентраціях Cu^{2+} і Mn^{2+} активно поглинаються, оскільки вони необхідні для перебігу багатьох фізіолого-біохімічних процесів у рослинному організмі [6]. Існує припущення [16], що накопичення мікрокількості міді в рослинному організмі суттєво активує метаболізм і сприяє як підвищеному накопиченню інших елементів, так і посиленню детоксифікаційних можливостей макрофітів. В той же час комбінований вплив високих концентрацій Cu^{2+} і Mn^{2+} (відповідно $5\text{—}20$ і $50\text{—}200 \text{ мкг/дм}^3$) здебільшого спричинює зниження їх вмісту порівняно з індивідуальною дією у відповідних кількостях, тобто виявляється їх антагонізм (див. рис. 1—3).

Відмінності в інтенсивності поглинання йонів металів рослинами та їх конкурентну чи неконкурентну взаємодію пов'язують з величиною зарядів, коефіцієнтами дифузії та стійкості, гідратаційною і поляризуючою здатністю та іншими фізико-хімічними властивостями елементів [10]. Деякі автори [15] відзначають, що конкуренція між йонами при поглинанні може виявлятися як при фізико-хімічній абсорбції, так і у процесі надходження і розподілу всередині організму. Можливо, зменшення акумуляції міді у присутності марганцю відбувається внаслідок її включення до складу гідроксидів чи координаційних сполук марганцю, які мають великі лінійні розміри [36]. У зв'язку з цим затруднюється проникнення утворених речовин в організм, тобто зменшується біодоступність і накопичення металів.

Підсумовуючи викладене, слід підкреслити, що з'ясування взаємовпливу йонів металів при їх акумуляції макрофітами важливе для встановлення особливостей обміну мікроелементів і можливості практичного застосування як організмів-моніторів при контролі за вмістом важких металів у водному середовищі. Незважаючи на виявлені зміни у рівні накопичення металів при їх сумісному надходженні у водне середовище порівняно з індивідуальним, накопичувальна здатність водних рослин залишається високою, вміст



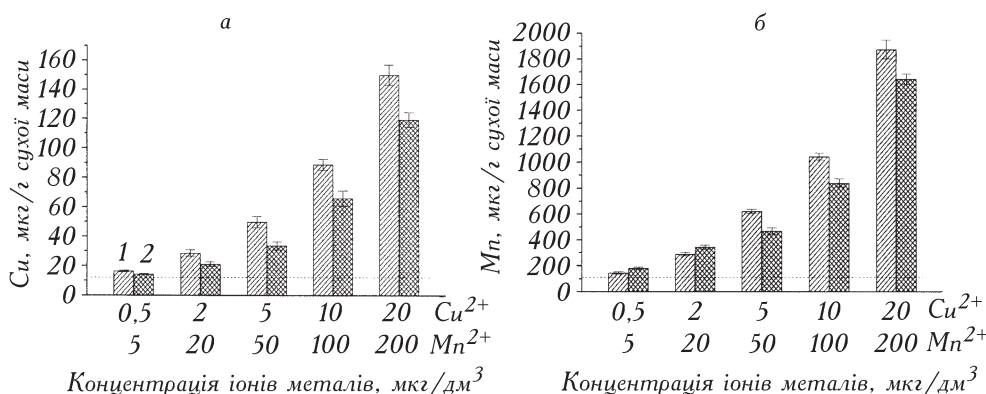
1. Накопичення міді (а) і марганцю (б) куширем. Тут і на рис. 2 і 3: 1 — за індивідуальної; 2 — за сумісної дії металів; пунктирна лінія — контроль ($M \pm t$; $n = 4-5$).



2. Накопичення міді (а) і марганцю (б) елодеєю.

металів у їх організмі збільшується пропорційно зростанню концентрації Cu^{2+} і Mn^{2+} у воді (див. рис. 1—3). Таким чином, одержані дані дають підставу рекомендувати досліджені макрофіти для визначення ступеня забруднення природних водойм важкими металами, тобто використовувати їх у системі біомоніторингу. Проте для коректної оцінки кількості металу у середовищі за його вмістом у рослинах необхідно брати до уваги можливу взаємодію йонів при їх акумуляції, оскільки поглинальна здатність водних рослин щодо кожного важкого металу при їх комбінованій дії у більшості випадків була нижчою, ніж при індивідуальній. Це може призвести до недооцінки забруднення тих водойм, у яких присутні декілька елементів.

Таким чином, в умовах комбінованого забруднення водойм важкими металами виникає необхідність пошуку видів гідрофітів, здатних ефективно акумулювати метали з водного середовища, зменшуючи їх концентрацію у воді. У водоймах зі значним рівнем забруднення доцільно рекомендувати ті види водних рослин, які здатні накопичувати значну кількість металів і в той же час є стійкими до їх дії, оскільки загибель і відмирання рослин призво-



3. Накопичення міді (а) і марганцю (б) кладофорою.

дять до вторинного забруднення. Особливо це стосується стічних вод, у яких концентрація йонів металів досягає істотних значень. Результати досліджень показали, що таким вимогам відповідають зелені нитчасті водорості, зокрема кладофора [3, 13, 14, 19]. Значний ступінь накопичення металів нитчастими водоростями свідчить про недостатній розвиток систем регуляції їх вмісту, які контролюють рівновагу між процесами накопичення і виведення. Крім того, стійкість водоростей до зростання вмісту йонів металів у організмі забезпечується, можливо, їх інактивацією у клітинах шляхом зв'язування в комплекси з органічними сполуками, які у значній кількості містяться в оболонці і всередині клітин [3], а також із синтезованими металотіонеїнами та іншими стрес-білками [4, 20].

Менш стійкі види водних рослин (зокрема, кушир і елодею) можна використовувати для видалення металів з водного середовища лише за умови незначного рівня забруднення, що відмічається у багатьох природних водоймах. Це пов'язано з тим, що у кушира пригнічення фотосинтезу та зменшення вмісту фотосинтетичних пігментів відбувається вже за дії $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3 \text{Cu}^{2+}$ і $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3 \text{Mn}^{2+}$ [13, 14], а у елодеї зниження вмісту хлорофілів і каротиноїдів спричинялось впливом сульфатів міді і марганцю у концентрації $1 \mu\text{M}$ [8]. Рекомендують при незначному забрудненні водного середовища міддю і кадмієм використовувати також ряску малу (*Lemna minor*) [29].

Перевагами очищення води з використанням водних рослин є низька вартість такої технології, оскільки вони поширені у водоймах різного типу та легко видаляються з них. Однак існують і певні обмеження, зокрема недостатня біомаса, сезонний ріст та необхідність вчасного видалення рослин після очищення води. Це пов'язано з тим, що накопичення значної кількості важких металів може призводити до загибелі рослин, а після їх відмирання і розкладу метали знову переходять у розчин, призводячи до вторинного забруднення водного середовища, а також накопичуються у донних відкладах. Також слід враховувати, що при великій біомасі нитчастих водоростей вода збагачується органічними речовинами, що виділяються у процесі їх життєдіяльності [3]. Тому очищення води, очевидно, найбільш ефективно

при помірному розвитку нитчастих водоростей за умови їх вчасного видалення з водойми.

Висновки

Одержані результати свідчать про високу накопичувальну здатність вищих водних рослин *Elodea canadensis* і *Ceratophyllum demersum* та зелених нитчастих водоростей *Cladophora glomerata* щодо йонів міді і марганцю при індивідуальному і сумісному надходженні у водне середовище. Це дає підставу рекомендувати досліджені рослини для визначення забруднення природних водойм важкими металами, тобто використання їх у системі біомоніторингу. Проте для коректної оцінки необхідно враховувати можливу взаємодію йонів при їх акумуляції, оскільки сумісний вплив підвищених концентрацій Cu^{2+} і Mn^{2+} (відповідно 5—20 і 50—200 мкг/дм³) на водні рослини здебільшого спричинює зниження накопичення металів, тобто виявляється їх антагонізм.

Досліджені види макрофітів доцільно використовувати також і для очистки водного середовища з різним ступенем забруднення. Зокрема, для видалення металів при значному забрудненні (стічні води) рекомендовані зелені нитчасті водорості (кладофора), які характеризуються здатністю до накопичення великої кількості металів та є достатньо стійкими до їх дії. Більш чутливі види водних рослин (кушир і елодею) доцільно використовувати лише при низькому рівні забруднення важкими металами, що відмічається у багатьох природних водоймах.

**

*Проведено сравнительное изучение накопления меди и марганца погружёнными высшими водными растениями *Elodea canadensis* L. и *Ceratophyllum demersum* L., а также зелёными нитчатыми водорослями *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. при индивидуальном и совместном поступлении в водную среду. Рекомендовано использование исследуемых видов для биомониторинга в условиях комбинированного загрязнения тяжёлыми металлами с учетом их возможного взаимодействия при аккумуляции. Изученные водные растения целесообразно использовать и для очистки водной среды с разным уровнем загрязнения тяжёлыми металлами.*

**

*Accumulation of copper and manganese by the submerged higher aquatic plants *Elodea canadensis* L., *Ceratophyllum demersum* L. and filamentous alga *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. under the individual and combined impact of their ions has been studied. Use of these species for biomonitoring at combined pollution by heavy metals taking into account their possible interaction over accumulation has been recommended. The considered species can be used for purification of the aquatic environment with different rate of heavy metals pollution.*

**

1. Алтунин В.С., Белавцева Т.М. Контроль качества воды (Справочник). — М.: Колос, 1993. — 368 с.
2. Бурдин К.С. Основы биологического мониторинга. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. — 158 с.

3. *Величко И.М.* Экологическая физиология зеленых нитчатых водорослей. — Киев: Наук. думка, 1982. — 198 с.
4. *Галочка Л.Д.* Популяционные аспекты устойчивости цианобактерий и микроводорослей к токсическому фактору: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. — М., 1999. — 64 с.
5. *Ершов Ю.А., Плетенева Т.В.* Механизмы токсического действия неорганических соединений. — М.: Медицина, 1989. — 272 с.
6. *Ильин В.Б.* Элементный химический состав растений. — Новосибирск: Наука, 1985. — 129 с.
7. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
8. *Малева М.Г., Некрасова Г.Ф., Борисова Г.Г. и др.* Влияние тяжелых металлов на фотосинтетический аппарат и антиоксидантный статус элодеи // Физиология растений. — 2012. — Т. 59, № 2. — С. 216—224.
9. *Методы физиолого-биохимического исследования водорослей в гидробиологической практике.* — Киев: Наук. думка, 1975. — 247 с.
10. *Микроэлементы: поступление, транспорт и физиологические функции в растениях.* — Киев: Наук. думка, 1987. — 184 с.
11. *Мур Д., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. — М.: Мир, 1987. — 288 с.
12. *Никаноров А.М., Жулигов А.В., Покаржевский А.Д.* Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 143 с.
13. *Пасичная Е.А., Арсан О.М., Гоглевская О.А.* Газообмен макрофитов при воздействии ионов марганца (II) водной среды // Гидробиол. журн. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 101—115.
14. *Пасична О.О., Арсан О.М., Гоглевська О.О.* Оцінка адаптивної здатності макрофітів до дії іонів міді (II) та марганцю (II) водного середовища // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту. — 2008. — № 121. — С. 91—100.
15. *Растения в экстремальных условиях минерального питания: Эколого-физиологические исследования / Под ред. М.Я. Школьника, Н.В. Алексеевой-Поповой.* — Л.: Наука, 1983. — 176 с.
16. *Тропин И.В., Золотухина Е.Ю.* Взаимовлияние ионов металлов при их совместном накоплении во фракциях талломов бурых водорослей (Laminariales) // Изв. РАН. Сер. биол. — 1995. — № 4. — С. 455—461.
17. *Химия окружающей среды / Под ред. Дж.О.М. Бокриса.* — М.: Химия, 1982. — 671 с.
18. *Хоботьев В.Г.* Вопросы стандартизации методик при проведении токсикологических исследований по водной токсикологии // Методики биологических исследований по водной токсикологии. — М.: Наука, 1971. — С. 7—13.
19. *Abo-Rady M.D.* Concentration of heavy metals in brook trout in comparison to aquatic plants and sediments // Z. Lebensraum. Unters. Forsch. — 1983. — Vol. 177, N 5. — P. 339—344.
20. *Cheng S.* Effects of heavy metals on plants and resistance mechanisms. A state-of-the-art report with special reference to literature published in Chinese

- journals // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. — 2003. — Vol. 10, N 4. — P. 256—264.
21. Demirezen D., Aksoy A. Accumulation of heavy metals in *Typha angustifolia* (L.) and *Potamogeton pectinatus* (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey) // Chemosphere. — 2004. — Vol. 56, N 7. — P. 685—696.
 22. Fawzy M.A., Badr Nel-S., El-Khatib A., Abo-El-Kassem A. Heavy metal biomonitoring and phytoremediation potentialities of aquatic macrophytes in River Nile // Environ. Monit. Assess. — 2012. — Vol. 184, N 3. — P. 1753—1771.
 23. Haarstad K., Bavor H.J., Maehlum T. Organic and metallic pollutants in water treatment and natural wetlands: a review // Water Sci. Technol. — 2012. — Vol. 65, N 1. — P. 76—99.
 24. Hou W., Chen X., Song G. et al. Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted waterbody restoration by duckweed (*Lemna minor*) // Plant Physiol. Biochem. — 2007. — Vol. 45, №1. — P. 62—69.
 25. Kamal M., Ghaly A.E., Mahmoud N., Côté R. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants // Environ. Int. — 2004. — Vol. 29, N 8. — P. 1029—1039.
 26. Keskinan O., Goksu M.Z., Basibuyuk M., Forster C.F. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*) // Bioresour. Technol. — 2004. — Vol. 92, N 2. — P. 197—200.
 27. Manios T., Stentiford E.I., Millner P. The effect of heavy metals on the total protein concentration of *Typha latifolia* plants, growing in a substrate containing sewage sludge compost and watered with metaliferous wastewater // J. Environ. Sci. Health. Part A. — 2002. — Vol. 37, N 8. — P. 1441—1451.
 28. Materazzi S., Canepari S., Aquili S. Monitoring heavy metal pollution by aquatic plants: A systematic study of copper uptake // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. — 2012. — Vol. 19, N 8. — P. 3292—3298.
 29. Mishra V.K., Tripathi B.D. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes // Bioresour. Technol. — 2008. — Vol. 99, N 15. — P. 7091—7097.
 30. Mishra V.K., Upadhyay A.R., Pandey S.K., Tripathi B.D. Concentrations of heavy metals and aquatic macrophytes of Govind Ballabh Pant Sagar an anthropogenic lake affected by coal mining effluent // Environ. Monit. Assess. — 2008. — Vol. 141, N 1—3. — P. 49—58.
 31. Mishra V.K., Upadhyaya A.R., Pandey S.K., Tripathi B.D. Heavy metal pollution induced due to coal mining effluent on surrounding aquatic ecosystem and its management through naturally occurring aquatic macrophytes // Bioresour. Technol. — 2008. — Vol. 99, N 5. — P. 930—936.
 32. Rai P.K. Heavy metals in water, sediments and wetland plants in an aquatic ecosystem of tropical industrial region, India // Environ. Monit. Assess. — 2009. — Vol. 158, N 1—4. — P. 433—457.
 33. Ridvan Sivaci E., Sivaci A., Sökmen M. Biosorption of cadmium by *Myriophyllum spicatum* L. and *Myriophyllum triphyllum* orchard // Chemosphere. — 2004. — Vol. 56, N 11. — P. 1043—1048.
 34. Samecka-Cymerman A., Kempers A.J. Bioindication of heavy metals with aquatic macrophytes: the case of a stream polluted with power plant sewages in

- Poland // J. Toxicol. Environ. Health. Part A. — 2001. — Vol. 62, N 1. — P. 57—67.
35. *Samecka-Cymerman A., Kempers A.J.* Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former open cut brown coal mines) differing in stage of acidification // Sci. Total Environ. — 2001. — Vol. 281, N 1—3. — P. 87—98.
36. *Staubler J.L., Florence T.M.* Interactions of copper and manganese: a mechanism by which manganese alleviates copper toxicity to the marine diatom, *Nitzschia closterium* (Ehrenberg) W. Smith // Aquat. Toxicol. — 1985. — Vol. 7. — P. 241—248.
37. *Tiwari S., Dixit S., Verma N.* An effective means of biofiltration of heavy metal contaminated water bodies using aquatic weed *Eichhornia crassipes* // Environ. Monit. Assess. — 2007. — Vol. 129, N 1—3. — 253—256.

Інститут гідробіології НАН України, Київ

Надійшла 30.04.13