

Rozdział II

ROŚLINY OCZYSZCZAJĄ WODĘ

Rośliny wodne chronią ryby przed trującym wpływem amoniaku, azotanów i metali ciężkich. Za ich oczyszczającymi właściwościami przemawiają następujące przesłanki:

1. Rośliny wodne łatwo pobierają metale ciężkie.
2. Substancje humusowe pochodzące z rozkładu tkanek roślinnych przeciwdziałają zatruciu metalami ciężkimi.
3. Rośliny wodne chętnie pobierają związki amonowe i azotyny.

A. Metale ciężkie

Metale ciężkie są trujące dla wszystkich organizmów żywych, choć jedne są niezbędnymi mikroelementami (cynk, miedź, żelazo, mangan, nikiel), a inne zanieczyszczeniami środowiska (glin, ołów, rtęć, kadm itd.).¹ Tabela II-1, w której uszeregowano kilka metali ciężkich według ich toksyczności dla różnych organizmów, poka-

zuje, że rtęć i miedź wykazują najsilniejsze właściwości trujące.

1. Metale w wodzie wodociągowej

Jakie metale ciężkie mogą stanowić problem dla naszych ryb? Gdyby standardy jakości wody dla ludzi były takie same jak dla ryb, woda zdatna do picia dla nas byłaby dobra także dla ryb. Jednakże jest inaczej, zwłaszcza w przypadku cynku i miedzi. Po pierwsze stężenia bezpieczne dla ryb są znacznie niższe niż dla ludzi (Tabela II-2). W przypadku ryb dopuszczalne stężenie miedzi jest 65 razy niższe niż dla ludzi (odpowiednio <0,02 ppm i 1,3 ppm), a cynku 50 razy niższe (0,1 ppm i 5,0 ppm). Po drugie pierwiastków tych nie uważa się za trujące dla ludzi; ich dopuszczalne stężenia ustanowiono ze względów estetycznych i organoleptycznych (smak, barwienie porcelany itd.), a nie zostały ogólnie ustalone przez władze federalne. To oznacza, że woda pitna może zawierać wystarczająco dużo miedzi lub cynku, by zaszkodzić rydom.

Tabela II-1. Toksyczny wpływ metali ciężkich na różne organizmy [3].

Organizm	Wysoka toksyczność > Niska toksyczność
glony	Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Co > Mn
grzyby	Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb > Co > Zn > Fe
ryby	Hg > Cu > Pb > Cd > Al > Zn > Ni > Cr > Co > Mn
rośliny kwiatowe	Hg > Pb > Cu > Cd > Cr > Ni > Zn

Skróty: Al = glin; Cd = kadm; Co = kobalt; Cr = chrom; Cu = miedź; Fe = żelazo; Hg = rtęć; Mn = mangan; Pb = ołów; Zn = cynk.

¹ Stosuję termin „metale ciężkie” dla tych metali, które znane są ze swego trującego wpływu na środowisko. Większość jest klasyfikowana przez chemików jako przedstawiciele metali „granicznych” i „klasy B”. Wyjątkiem jest glin, który należy do „klasy A” [1, 2].

Tabela II-2. Dopuszczalne stężenia metali dla ludzi i dla ryb [4, 5].

Metal	Ludzie [ppm]	Ryby [ppm]
kadm	0,005	0,01
chrom	0,1	0,05
miedź	1,3	0,02
ołów	0,015	0,1
rtęć	0,002	0,01
cynk	5,0	0,1

Pytanie: Woda, którą ludzie mogą bezpiecznie spożywać, chyba musi nadawać się dla ryb, prawda?

Odpowiedź: My, ludzie, nie żyjemy w wodzie i nie oddychamy w niej, tak więc mamy z nią mniejszy kontakt. W dodatku wiele metali, które dostają się do naszego przewodu pokarmowego, zostaje pozbawionych aktywności poprzez związanie przez materię organiczną (częściowo strawiony pokarm).

Ryby natomiast są nieustannie wystawione na działanie wszelkich metali znajdujących się w wodzie. Metale ciężkie „wślizgują się” drogami przeznaczonymi dla substancji pokarmowych, zwłaszcza wapnia. Dlatego w wodzie zanieczyszczonej metalami ciężkimi ryby będą zawierały wysokie stężenia tych pierwiastków i cierpiały z tego powodu.

Zabiegi uzdatniania wody, takie jak koagulacja-flokulacja i zmiękczenie wapnem, pomagają usunąć Zn i Cu. Dlatego zanieczyszczenie metalami wody w sieci miejskiej wydaje się nieprawdopodobne. Jednakże na pewnych obszarach stwierdzono wysokie stężenia miedzi. Na przykład niektóre miasta stanu Connecticut (Bridgeport, Hawksto-

Pytanie: Zaciekawiał mnie Twój wniosek odnośnie stopnia skażenia metalami w akwarium. Jest nieprawdopodobne, by większość wodociągów zawierała wodę o takim stężeniu metali, aby mogło to poważnie zaszkodzić życiu wodnemu, ewentualnym źródłem zanieczyszczenia mogą być rury. Niebezpieczeństwem w wodzie kranowej jest chlor, który musi zostać z niej usunięty.

Odpowiedź: Nie jestem przekonana. Akwaryści niefrasobliwie dodają miedź do wody w swoich zbiornikach, aby zwalczać glony i pasożyty, nie mając pojęcia, jak toksyczny może być ten pierwiastek. Zarówno cynk, jak i miedź, mogą znajdować się w wodzie pitnej w stężeniach, które mogą okazać się toksyczne dla ryb. W mojej wodzie studziennej znajduje się wystarczająco dużo cynku (najwidoczniej wypłukiwanego ze studni i metalowego zbiornika), aby wynikały z tego problemy w akwariach. Niektórzy akwaryści donosili o kłopotach z nadmiarem miedzi w wodzie wodociągowej. Inni mogli nawet nie rozpoznać problemów wywołanych trującymi metalami (choroby ryb i obumieranie roślin łatwo tłumaczy się innymi przyczynami).

Toksyczność metali rzadko jest omawiana w literaturze akwarystycznej. Ten ciekawy temat, powiązany z nawożeniem mikroelementami, fizjologią ryb i procesami rozkładu w akwariach, moim zdaniem zasługuje na większą uwagę.

ne, Norfolk etc.) w roku 1997 zostały uznane za strefy wysokiego ryzyka, ponieważ stężenie Cu wynosiło tam od 0,14 do 1,1 ppm. Pewien akwarysta z Massachusetts donosił o problemach powstałych w wyniku wysokiej zawartości miedzi w wodzie z miejskich wodociągów, której stężenie wahało się pomiędzy 0,5 a 2 ppm.

Woda gruntowa, zwłaszcza z prywatnych ujęć, także może zawierać niebezpieczne stężenia cynku i miedzi. I faktycznie, pewne pomiary wody gruntovej w USA [6] wskazują na ogromne zróżnicowanie

w stężeniu zarówno Cu (od 0,01 do 2,8 ppm), jak i Zn (od 0,1 do 240 ppm). Dodatkowym źródłem zanieczyszczeń w wodzie pitnej może być wypłukiwanie metali z rur, urządzeń grzewczych i zbiorników na wodę.

2. Mechanizmy toksycznego wpływu metali ciężkich

Wiele metali jest toksycznych, ponieważ wiążą się w organizmach żywych z cząsteczkami związków organicznych. Na przykład rtęć przyłącza się do grupy tiolowej (-SH) występującej praktycznie we wszystkich białkach, w ten sposób je inaktywując i blokując ich funkcje w komórkach.

Z trującym działaniem żelaza spotykamy się zarówno u roślin, jak i u człowieka (np. chorzy na hemofilie z nadmiarem tego pierwiastka w wyniku ciągłych transfuzji krwi [7, 8]). Toksyczny wpływ występuje, gdy w wyniku utleniania żelaza (Fe^{2+}) powstają wysoce reaktywne rodniki tlenowe, które są w stanie zabić komórki, niszczyć DNA, błony lipidowe i białka.

Jednakże najpowszechniej spotykany mechanizm toksycznego wpływu metali ciężkich polega na tym, że obcy metal zastępuje inny metal połączony w specyficznym miejscu wiązania z cząsteczkami organicznymi. Na przykład nikiel może usunąć cynk z jego miejsca przyłączenia na cząsteczce enzymu anhidrazy węglanowej, tym samym inaktywując to białko [1]

(wiele enzymów wymaga obecności konkretnego metalu, aby móc funkcjonować).

Zastąpienie wapnia metalami ciężkimi to często czynnik leżący u podstaw toksycznego wpływu tych pierwiastków. Wszystkie błony w komórce mają fosfolipidową warstwę stabilizowaną przez Ca. Metale ciężkie mogą wejść na miejsce wapnia, uszkadzając strukturę błony i uniemożliwiając jej funkcjonowanie [1]. Dlatego szczególna rola wapnia jako wtórnego przekaźnika w komórkach sprawia, że wiele funkcji niemal wszystkich organizmów żywych jest narażonych na toksyczny wpływ metali ciężkich [9, 10].

3. Toksyczny wpływ metali ciężkich na ryby

O ile wysokie stężenia metali ciężkich mogą wywoływać u ryb poważne uszkodzenia tkanek i śmierć [11], o tyle najpowszechniej spotykane efekty (zmiany zachowania i niepowodzenia w rozmnażaniu) są wynikiem niewielkiego zanieczyszczenia. Zmiany w zachowaniu pojawiają się, gdy metale ciężkie zaburzają wydzielanie neuroprzekaźników i hormonów w komórkach [12].

Ryby miały trudności z łowieniem żywej rozwielitki po czterotygodniowym wystawieniu na działanie ołowiu (Tabela II-3). Kontrolne (czyli takie, które nie były poddane takiemu działaniu) reagowały na roz-

Tabela II-3. Skutki wpływu ołowiu (Pb) na zachowania pokarmowe u *Pimephales promelas* [17].

Zmienna	Kontrola (bez ołowiu)	Stężenie ołowiu	
		0,5 mg/l	1,0 mg/l
odległość reakcji [cm]	2,7	1,9	1,7
liczba chybień podczas żerowania	9,0	50	49
czas potrzebny na złapanie 20 rozwielitek [min]	1,4	6,2	5,5
zawartość Pb w mózgu [mg/l]	nie stwierdzono	0,45	0,82

wielitki znacznie lepiej. Poza tym w mózгах ryb wystawionych na działanie ołowiu pierwiastek ten się akumulował.

Niskie stężenia metali ciężkich mogą oddziaływać na takie zachowania ryb jak: zbieranie się w ławice, pobieranie pokarmu, pływanie i udane rozmnażanie. Wykazano na przykład, że miedź znacząco obniża zdolności pływania u pstrąga tęczowego [13]. Ciągłe wystawianie na działanie glinu obniżało łaknienie i tempo wzrostu u młodych pstrągów tęczowych [14]. Ołów nie miał wpływu na wzrost młodych samców tych ryb, ale oddziaływał silnie na produkcję nasienia [15]. Wykazano, że receptory smaku u lososia, tak ważne w migracji tych ryb w górę rzek w celu odbycia tarła, są uszkodzane przez miedź [16].

Ryby żyją zgodnie z własnymi swoistymi rytмами dobowymi, które są kontrolowane przez odpowiednie stężenia neurotransmiterów w specyficznych obszarach mózgu. Metale ciężkie, uszkadzając funkcje neurotransmiterów, mogą oddziaływać na naturalny cykl dobowy tych zwierząt [12]. Na przykład kiedy ariusy poddano działaniu miedzi w stężeniu 0,1 ppm, ryby zatracaly swój normalny cykl i stawały się nadpobudliwe (Ryc. II-1). Ryby były aktywne zarówno za dnia, jak i w nocy, podczas gdy te, których nie poddano działaniu miedzi (kontrolne), za dnia wykazywały znacznie mniejszą aktywność, zwłaszcza po południu.

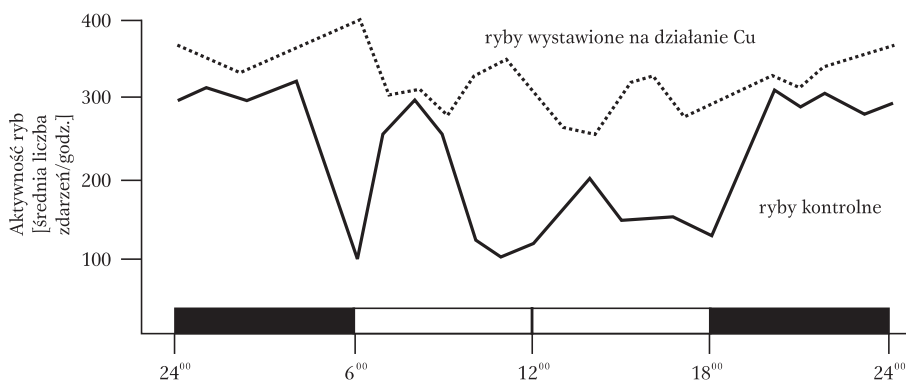
Ryby są najwrażliwsze na działanie metali ciężkich w okresie młodocianym. Pewne stężenie tych metali bezpieczne dla osobników dorosłych może okazać się szkodliwe w którejs z krytycznych faz rozwoju młodych ryb. Na przykład błona woreczka żółtkowego była bardzo wrażliwa i łatwo ulegała rozerwaniu u zarodków, które wystawiono na działanie cynku w stężeniu zaledwie 0,3 ppm [19].

Tabela II-4 zawiera dane na temat dopuszczalnych stężeń siedmiu metali ciężkich dla różnych ryb słodkowodnych. Normy te, oparte na wrażliwości młodych osobników, są znacznie ostrzejsze niż normy ogólne podane w Tabeli II-2.

4. Toksyczny wpływ metali ciężkich na rośliny

Rośliny cierpiące z powodu toksycznego wpływu metali ciężkich wykazują szereg objawów, które mogą zostać błędnie zinterpretowane jako brak substancji pokarmowych. Objawy działania glinu u nurzańca (*Vallisneria*) to przedwczesne brązowienie i starzenie się końcówek liści [22]. Nadmiar miedzi, manganu czy cynku może wywoływać niedobór żelaza i chlorozę [23].

Toksyczność żelaza badano dla przynajmniej dwóch gatunków roślin wodnych. Naukowcy [24] stwierdzili 75-procentowy spadek wzrostu dla rdestnicy grzebieniastej (*Potamogeton pectinatus*) jako wynik podania tego pierwiastka do podłoża (1,2 mg



Ryc. II-1. Aktywność dzienna ariusa poddanego działaniu miedzi. Ryby wystawiono na działanie miedzi w stężeniu 0,1 mg/l przez 3 dni, a następnie obserwowano ich aktywność przez 24 godziny. Aktywność określano z wykorzystaniem fotodiody, która była uaktywniana przez ryby, gdy przepływały pomiędzy komorami. Za: Steele [18] (ryc. 1), za uprzejmą zgodą Springer Science and Business Media.

FeCl₃/g). Liście zbrunatniały, a korzenie straciły barwę lub stały się czerwonobrzowe i nie sięgały dna w doniczkach, w których je posadzono. Przesiłka okół-

kowa (*Hydrilla verticillata*) w wodzie studziennej zawierającej 1,2 ppm Fe zrobiła się rdzawobrzowa i zaczęła obumierać [25].

Pytanie: Dodałem żelaza (w postaci FeCl₃) do zbiornika w celu obniżenia stężenia fosforanów w wodzie (tworzą z żelazem nierozpuszczalny fosforan żelaza). W ciągu sześciu dni stężenie fosforanów obniżyło się z 0,6 do 0,1 ppm, ale jednocześnie zacząłem obserwować u niektórych roślin objawy wskazujące na brak fosforu. Najpierw zaczęły wolniej rosnać. U zwartek (*Cryptocoryne*) na liściach pojawiły się brązowe plamy, które zaczęły się rozszerzać, aż w końcu cała blaszka została porażona. Wydawało się, że szybko rosnące gatunki nie wykazują braku fosforu, co mnie zaskoczyło, ponieważ rośliny takie zazwyczaj potrzebują więcej substancji pokarmowych.

Odpowiedź: Sądzę, że mylisz niedobór fosforu z trującym wpływem żelaza. Stężenie fosforanów na poziomie 0,1 ppm to aż nadto dla roślin. Brązowe

plamy na liściach mogą wskazywać na toksyczne oddziaływanie żelaza. Brunatnienie spowodowane jest odkładaniem się tego metalu w liściach, ponieważ roślina usiłuje jakoś gromadzić jego nadmiar.

Fakt, że Twoje szybko rosące rośliny nie wykazują objawów „niedoboru”, jeszcze bardziej utwierdza mnie w przekonaniu, że problem leży w żelazie, a nie w braku innych składników pokarmowych. Trujący wpływ metali ciężkich może zostać opanowany dzięki szybkiemu wzrostowi. Rośliny, które szybciej rosną, niejako „rozcieńczają” ich nadmiar – stężenie metali w tkankach zmniejsza się w wyniku przyrostu nowej masy. Rośliny rosące powoli znajdują się w niekorzystnej sytuacji, ponieważ koncentracja tych pierwiastków w organizmie może wzrosnąć do szkodliwego poziomu.

Tabela II-4. Normy stężenia metali ciężkich dla ryb w szczególnych okresach rozwoju [19].

Metal	Ryba	Wpływ na:	Największe dopuszczalne stężenie [ppm, czyli mg/l]
kadm	jordanelka	tarło	0,004-0,008
kadm	jordanelka	śmiertelność młodych	0,003-0,017
miedź	pstrąg źródlany	śmiertelność młodych	0,010-0,017
chrom	pstrąg źródlany	śmiertelność młodych	0,20-0,35
ołów	pstrąg źródlany	zniekształcenia młodych	0,058-0,12
rtęć	<i>Pimephales promelas</i>	wzrost młodych	< 0,00026
nikiel	<i>Pimephales promelas</i>	wykluwanie się larw	0,38-0,73
cynk	jordanelka	wzrost	0,026-1,2
cynk	<i>Pimephales promelas</i>	wrażliwość jaj	0,078-0,15

5. Czynniki łagodzące toksyczny wpływ metali ciężkich

Ponieważ toksycznemu wpływowi metali ciężkich często towarzyszą inne czynniki, bardzo trudno orzec, że konkretne stężenie jest szkodliwe. Może to zależeć od twardości wody, jej pH, zawartości materii organicznej i gatunku, który obserwujemy. Na ogół toksyczny wpływ tych pierwiastków jest ograniczony, gdy metale ciężkie są wiązane przez substancje organiczne, cząstki gleby czy jony węglanowe – prawdopodobieństwo, że tak związane metale dostaną się do organizmu rośliny lub zwierzęcia, jest wówczas mniejsze.

a) Twardość wody i pH

Toksyczność metali ciężkich na ogół jest znacznie wyższa w wodzie miękkiej i kwaśnej. Wiele badań naukowych zostało przeprowadzonych z uwagi na zaniepokojenie specjalistów zajmujących się ochroną środowiska wywołane zakwaszeniem naturalnych jezior kwaśnymi deszczami. Ponieważ pH w takich zbiornikach obniżyło się poniżej 5,5, metale ciężkie, takie jak: glin, miedź czy cynk, zostały uwolnione z osadów dennych i przedostały się do wody.

Doświadczenia dowodzą, że twardość wody (patrz s. 79-82) wpływa na toksyczność metali ciężkich. Śmiertelność pstrąga wystawionego na działanie glinu w stężeniu 1,5 ppm wynosiła 45% w wodzie miękkiej, a zaledwie 10% w twardej [14]. Rozwielitki w wodzie z cynkiem o stężeniu 0,13 mg/l przeżywały poniżej 10 dni w wodzie miękkiej, a ponad 50 w średnio twardej [26].

Toksyczność miedzi dla ryb może wyraźnie się obniżyć (nawet o 90%) w wodzie twardej w wyniku samej tylko konkurencji pomiędzy jonami miedzi (Cu^{2+}) i wapnia (Ca^{2+}) przy pobieraniu tych jonów przez ryby [27].² Naukowcy [9] wykazali, że gdy podwyższali stężenie wapnia z 4,4 do 43 ppm, pobieranie metali ciężkich (a więc i ich toksyczność) u omułków znacząco się obniżyło. Okazało się, że wapń ma większe znaczenie niż magnez

w ochronie przed pobieraniem metali ciężkich. Naukowcy wysunęli hipotezę, że konkurencja między jonami wapnia i metali ciężkich o dostęp do organizmu poprzez kanały wapniowe w komórkach to główny mechanizm efektu ochronnego twardej wody.

Odczyn wody wpływa na toksyczność metali ciężkich, przy czym obojętny zapewnia ochronę najlepszą. Miedź była dwukrotnie bardziej trująca dla pstrąga tęczowego, gdy pH obniżyło się z 7,2 do 5,4 [27]. Szczególnie silnie pH wpływa na glin: jest on toksyczny tylko w wodzie wyjątkowo kwaśnej ($\text{pH} < 5,5$) albo zasadowej ($\text{pH} > 8$) [14]. Metale ciężkie na ogół będą silniej trujące w wodzie miękkiej, kwaśnej, a mniej – w twardej i zasadowej.

Pytanie: Stosuję aluminiowy odbłyśnik przy świetlówce, z którego może skapywać do wody w akwariu nieco rozpuszczonego glinu. Czy powinienem się przejmować toksycznością tego metalu?

Odpowiedź: Nie. Glin nie będzie wykazywał trującego działania, jeśli wartość pH w Twoim zbiorniku mieści się pomiędzy 6,0 a 8,0.

b) Rozpuszczona materia organiczna

Chociaż twardość wody i pH mogą obniżyć toksyczność metali ciężkich, materia organiczna zapewnia znacznie lepszą ochronę przed nimi [14]. Naukowcy [31] wykazali, że w przypadku jordanek chroniła ona ryby 27 razy lepiej niż twardość wody.

Rozpuszczona materia organiczna [ang. DOC = *Dissolved Organic Carbon*] występuje w jeziorach i rzekach w dosyć wysokich stężeniach: od 1 do 30 mg/l (średnio 6 mg/l) [32]. Chociaż DOC może zabarwiać wodę, często jest niewidoczna, może poza pianą, która tworzy się w wodach płynących (i w akwarystycznych odpieniaczach białek).

Metale łatwo wiążą się z DOC. Każdy miligram DOC ma zdolność łączenia się z 1 μval metalu [33].³

² Ryby zdobywają większość wapnia, pobierając go z wody przez skórę i skrzela, a nie z pokarmu w jelicie [28, 29]. Zarówno karp, jak i pstrąg, łatwo pozyskują ten pierwiastek z wody przy jego stężeniu 5-20 ppm [30].

³ Wyjaśnienie jednostki μval (mikrogramorównoważnik) znajduje się na s. 176: „mg/l a stężenie molowe i gramorównoważniki”.