

ACCUMULATION OF SELECTED POLYCHLORINATED BIPHENYL CONGENERS IN CARROT PLANTS

HROMADĚNÍ VYBRANÝCH KONGENERŮ POLYCHLOROVANÝCH BIFENYLŮ V ROSTLINÁCH MRKVE

Javorská H., Tlustoš P., Kaliszová R., Balík J.

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 - Suchbátka, Česká republika.

E-mail: javorska@af.czu.cz, tlostos@af.czu.cz

ABSTRACT

The accumulation and distribution of seven most toxic PCB congeners (28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180) in carrot roots was investigated. Study was set up as a pot experiment monitored during two vegetation seasons. Carrots were grown on contaminated soils (spiked with the same amount of each PCB congener) with different physical and chemical characteristics (Chernozem, Luvisol, Fluvisol). Differences in concentration of the sum of PCB congeners (PCB₇) in carrot roots among treatments were observed only during the first experimental year when the level of PCB₇ in carrot roots grown on Fluvisol ($1280 \pm 130 \mu\text{g PCB}_7 \cdot \text{kg}^{-1}$) was 2.8-fold higher and almost 5-fold higher than on Chernozem and Luvisol. Differences in accumulation of individual congeners were more obvious in the second experimental year in terms of higher accumulation rate of more chlorinated biphenyls in carrot roots planted on all investigated soils.

Key words: PCB congeners, soil, carrot, concentration, soil-plant transfer

ABSTRAKT

Po dobu dvou vegetačních období byla sledována akumulace a distribuce sedmi nejtoxičtějších PCB kongenerů (28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) v kořenech mrkve. Rostliny byly pěstovány v nádobách s cíleně kontaminovanými půdami (stejně množství každého PCB kongeneru) s rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi (černozem, luvizem, fluvizem). Rozdíly v koncentraci sumy PCB kongenerů (PCB₇) v kořenech mrkve mezi jednotlivými variantami se projevíly pouze v prvním roce pěstování s tím, že množství PCB₇ v kořenech mrkve pěstované na fluvizemi ($1280 \pm 130 \mu\text{g PCB}_7 \cdot \text{kg}^{-1}$) bylo 2,8x vyšší a téměř 5x vyšší než na černozemi a luvizemi. Rozdílná akumulace jednotlivých PCB kongenerů byla více patrná ve druhém roce experimentu ve smyslu vyššího podílu zastoupení více chlorovaných PCB kongenerů v kořenech mrkve pěstované na všech sledovaných půdách.

Klíčová slova: PCB kongenery, mrkev, koncentrace, transfer půda-rostlina

ÚVOD

Zhoršující se životní prostředí je jedním z nejzávažnějších globálních problémů současnosti a na jeho znečištění se podílejí různé cizorodé látky. Polychlorované bifenyly (PCB) jsou po desetiletí označovány jako jedny z hlavních chemických kontaminantů a to především díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem (vysoká termální a chemická stabilita, nízká rozpustnost ve vodě a volatilita, vysoká lipofilita, atd.). Tyto vlastnosti umožňují jejich koloběh v prostředí, kumulaci ve vodách, půdách, sedimentech a progresivní bioakumulaci v rostlinných a živočišných tkáních a jejich snadný vstup do potravního řetězce (Baird, 1998; Chu et al., 1999; Campanella et al., 2001). Jedná se o synteticky vyráběné chemické látky organického původu (chlorované deriváty jednoduché aromatické sloučeniny – bifenyly), patřící do skupiny perzistentních organických polutantů (POP), u kterých byla prokázána vysoká toxicita zejména pro savce a člověka. Na základě studia vztahu mezi strukturou a účinkem se ukazuje, že toxicita chlorovaných uhlovodíků závisí na míře, rozsahu a poloze substituce chloru. Nejvíce toxikologických problémů je spojováno především s tzv. koplanárními (rovinnými) isomery (kongenery). Přestože byla jejich produkce globálně zastavena a jejich užívání časem i zakázáno, jejich rezidua zůstávají nadále, díky své dlouhodobé perzistenci, v prostředí a potravinách (Holoubek et al., 2003; Bobovnikova et al., 2000).

Lipofilní charakter PCB vede k jejich adsorpci na půdní a atmosférické částice. Bylo zjištěno, že více jak 99% celkové zátěže PCB se nachází právě v půdě. Vzhledem k tomu, že rostliny představují první článek potravního řetězce a jsou dominantní složkou lidské potravy, sledování způsobu průniku PCB z kontaminovaných půd do zemědělsky využívaných rostlin a jejich možná kumulace v rostlinných tkáních je důležitou součástí studia globální kontaminace ekosystému rizikovými látkami (Campanella et al., 2001).

V současné době je předmětem zkoumání rostlin pěstovaných na půdách kontaminovaných rizikovými látkami především kořenová zelenina, protože příjem polutantu z půdy kořenovým systémem a následná akumulace v konzumních částech rostlin může představovat potenciální zdroj kontaminace potravního řetězce. Pro experiment byly vybrány rostliny mrkve, u kterých byla zjištěná schopnost akumulace chlorovaných organických látek z kontaminované půdy. Ta je dána především vysokým obsahem lipidů v kořeni, které jsou shledávány jako nejvýznamnější faktor ovlivňující příjem těchto lipofilních látek rostlinami (Kipopoulou et al., 1999; Bobovnikova et al., 2000; Chiou et al., 2001). Kromě toho, mrkev má vysoký obsah karotenů, který má vysoký koeficient akumulace, podobně jako lipidy (Bobovnikova et al., 2000).

Vedle rostlinných charakteristik a fyzikálně-chemických vlastností chemických reziduí (zahrnující rozpustnost, tlak nasycených par, rozdělovací koeficient oktanol-voda, Henryho konstanta, poločas rozpadu, atd.), závisí transfer perzistentních organických látek v systému půda-rostlina také na fyzikálních a chemických charakteristikách půd, na kterých rostlou. Mezi hlavní půdní faktory, které mají největší vliv na přístupnost těchto chemických reziduí pro rostliny, patří obsah organické hmoty a vlhkost (Beck et al., 1996).

Cílem této práce bylo zjistit přímou a následnou akumulaci a distribuci sedmi nejtoxičtějších PCB kongenerů v kořenech mrkve pěstované v nádobách s cíleně kontaminovanými půdami s rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi.

MATERIÁL A METODIKA

Modelový pokus byl založen ve vegetační hale katedry agrochemie a výživy rostlin na FAPPZ ČZU v Praze. Pro sledování akumulace a distribuce jednotlivých PCB kongenerů v biomase rostlin byla vybrána mrkev (*Daucus carota* L. var. nantéská). Rostliny byly pěstovány pod dobu dvou vegetačních období v nádobách s půdami s rozdílným obsahem organické hmoty a rozdílnou sorpční schopností. Agrochemická charakteristika použitých zemin je uvedena v tabulce 1. Před založením pokusu byly nádoby se zemínou (5 kg zeminy na nádobu) hnojeny – 0,75 g N, 0,16 g P a 0,4 g K. Současně s hnojením byla do celého objemu půdy, individuální nádoby, vmíchána přesně definovaná směs kongenerů PCB (100 µg individuálního kongeneru na 1 kg zeminy). Jedná se o kongenery 28 (2,4,4'-trichlorbifenylyl), 52 (2,2',5,5'-tetrachlor-1,1'-bifenylyl), 101 (2,2',4,5,5'-pentachlor-1,1'-bifenylyl), 118 (2,3',4,4',5-pentachlorbifenylyl), 138 (2,2',3,4,4',5,5'-hexachlorbifenylyl), 153 (2,2',4,4',5,5'-hexachlor-1,1'-bifenylyl) a 180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorbifenylyl), které patří mezi nejtoxičtější. Takto kontaminované nádoby se zemínou byly osety semeny mrkve a byla založena tři opakování pro každou variantu. Po vzcházení ve skleníku bylo v každé nádobě ponecháno 10 rostlin mrkve a nádoby byly přemístěny do venkovní vegetační haly. Po třech měsících byly rostliny mrkve sklizeny a rozděleny na kořen a nať. Na obsah jednotlivých PCB kongenerů a jejich sumy byly analyzovány pouze kořeny mrkve. Vzorokly byly po sklizni omyty demineralizovanou vodou a homogenizovány.

Tab. 1 Agrochemická charakteristika použitých zemin

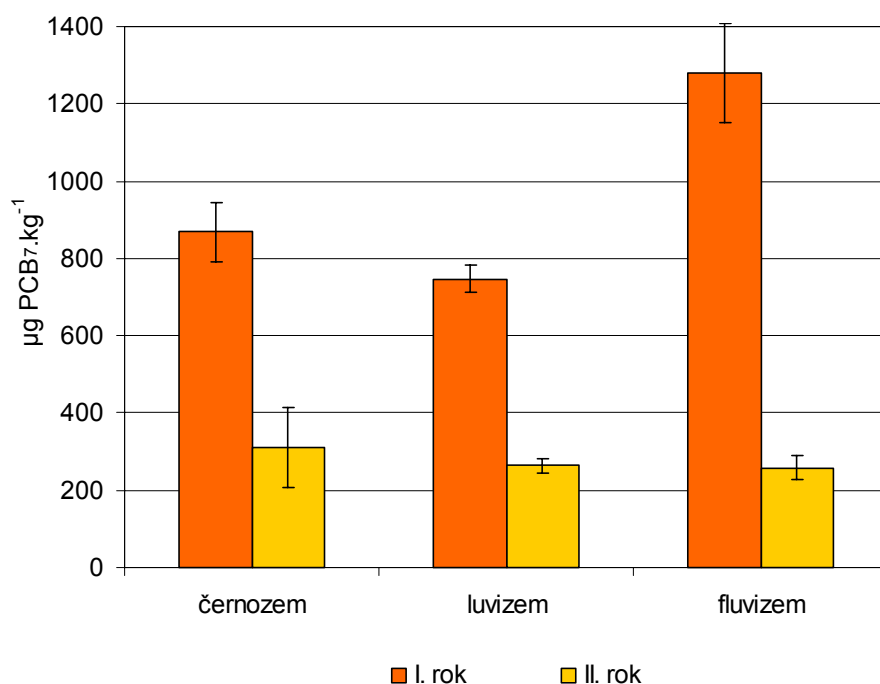
půdní typ	koncentrace prvků v půdě ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)				KVK ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH_{KCl}	POH (%)
	P	K	Mg	Ca			
černozem	75	235,4	202,2	8973,8	255	7,4	3,8
luvizem	113,4	135,2	98,9	3001,4	158	6,1	1,5
fluvizem	224	141,7	32,8	167,4	89	4,5	1,2

Vysušený rostlinný materiál byl extrahován hexanem a analyzován na plynovém chromatografu s detektorem elektronového záhytu (GC/ECD) firmy Hewlett Packard typ 5890. Ve druhém vegetačním období (v následujícím roce) byly pro experiment použity stejné půdy bez další následné kontaminace a pokus byl proveden stejným způsobem.

VÝSLEDKY A DISKUZE

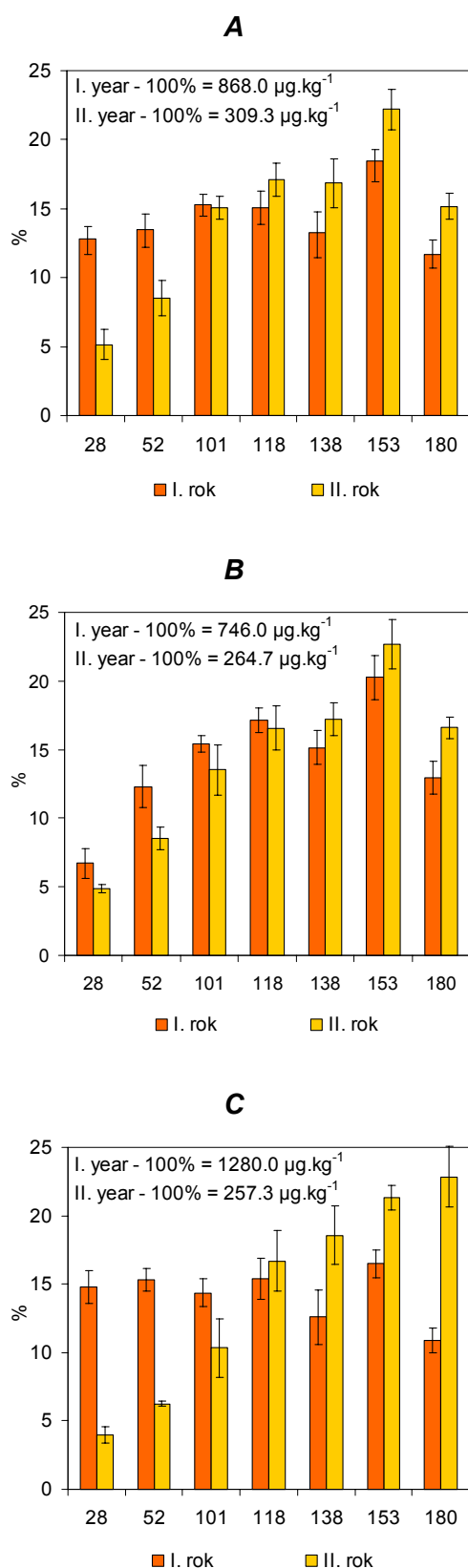
Při sledování akumulace PCB kongenerů v biomase kořene mrkve, vyjádřeného v jejich sumě (PCB_7), byl zjištěn významný rozdíl mezi prvním a druhým rokem experimentu (graf č. 1), přičemž v prvním roce byla na všech třech půdách zaznamenána mnohonásobně vyšší koncentrace. Množství PCB_7 v kořenech mrkve pěstované na fluvizemi ($1280 \pm 130 \mu\text{g } PCB_7 \cdot \text{kg}^{-1}$) bylo 2,8x vyšší a téměř 5x vyšší než na černozech a luvizemi. Ve druhém vegetačním roce byla akumulace PCB kongenerů kořeny mrkve na všech půdách přibližně stejná. Lipofilní látky, jako jsou PCB, mají vysokou afinitu k půdní organické hmotě (POH) (Kipopoulou et al., 1999, Backe et al., 2004, Zohair et al., 2005). Ve sledovaných půdách se obsah POH pohyboval mezi 1,2% a 3,8%, což může vysvětlit zjištěné rozdíly. To znamená, že půdy s nižším obsahem POH, tedy půdy s velmi slabou sorpční schopností, mohou vázat méně PCB a silně tak ovlivnit příjem těchto látek kořeny mrkve. Také Harris and Sans (1967), zjistili výrazně vyšší obsah dieldrinu (chlorovaný lipofilní pesticid) v půdě hnojené hnojem než v jílovité a písčité půdě.

Graf 1 Obsah sumy PCB kongenerů (PCB_7) v kořenech mrkve v 1. a ve 2. roce experimentu



Vzhledem k tomu, že PCB jsou téměř nerozpustné ve vodě, vliv pH na jejich mobilitu v půdě a příjem rostlinami je téměř zanedbatelný (Danielovič et al., 2003). Barančíková et al. (1995) uvádějí, že pH mělo nižší vliv na akumulaci PCB v mrkvi než obsah POH. U všech tří sledovaných půd se s rostoucím obsahem POH zvyšuje i pH, a proto nemůže být zcela posouzen vliv pH na množství PCB v kořenech mrkve. Je zřejmé, že kombinace všech výše uvedených faktorů může ovlivňovat příjem těchto látek z půdy do rostliny.

Graf 2 Relativní obsah jednotlivých PCB kongenerů v kořenech mrkve pěstované na (A) černozemi, (B) luvizemi a (C) fluvizemi v 1. a ve 2. roce



Sledování hromadění jednotlivých PCB kongenerů v biomase rostlin je důležité z hlediska porozumění transportních mechanismů PCB v rostlinách (Cullen et al., 1996). Koncentrace vybraných kongenerů se v prvním roce pěstování pohybovala od 50 µg.kg⁻¹ (kongener 28) do 211 µg.kg⁻¹ (kongener 153) a ve druhém od 10,2 µg.kg⁻¹ (kongener 28) do 68,6 µg.kg⁻¹ (kongener 153). Rozdílná akumulace jednotlivých PCB kongenerů v kořenech mrkve, vyjádřena jako relativní obsah jednotlivých PCB kongenerů, byla více patrná ve druhém roce experimentu (graf č. 2). U všech variant byl stanoven nižší procentický podíl méně chlorovaných bifenyly, zejména pak č. 28 a 52, a naopak vyšší procentický podíl výše chlorovaných bifenyly. Tato disproporce v příjmu jednotlivých PCB kongenerů může být vysvětlena jejich rozdílnou lipofilitou. Více chlorované bifenyly mají vyšší afinitu k lipidům, a proto mohou být snadněji přijímány kořeny mrkve. Nejsilnější lineární závislost byla zjištěna u rostlin pěstovaných na fluvizemi (r=0,98). Podobných výsledků dosáhli i Cullen et al. (1996), kteří zjišťovali akumulaci 47 PCB kongenerů v různých druzích zeleniny pěstované na kontaminované půdě. U rajčat a brambor, stejně tak i v půdních vzorcích, byl nalezen vyšší podíl více chlorovaných bifenyly.

ZÁVĚR

Výsledky tohoto dvouletého experimentu vykazují výrazný pokles koncentrace sumy PCB kongenerů v kořeni mrkve ve druhém roce oproti prvnímu. Je zřejmé, že vliv půdního typu na míru akumulace se projevuje pouze bezprostředně po kontaminaci. Hromadění jednotlivých PCB kongenerů v kořenech mrkve bylo mezi oběma roky rozdílné. Po dosažení rovnováhy, tedy ve druhém roce experimentu, se zdá být tendence hromadit především více chlorované bifenyly v rostlinné biomase a to více na půdách s nízkou sorpcí a nízkým obsahem organické hmoty. Zatím provedené experimenty potvrdily, že půda a její vlastnosti jsou významným faktorem v poutání a uvolňování PCB rostlinám, a proto je v budoucnu třeba této problematice věnovat větší pozornost.

Příspěvek byl řešen za podpory grantu NAZV QF 4063 a MSM 6046070901.

LITERATURA

Backe, C., Cousins, I.T., Larsson, P. (2004): PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environ. Pollut.*, 128 (1-2): 59-72.

Baird C. (1998): *Environmental chemistry*. University of Western Ohio. W.H. Freeman and Company, New York, 291-379.

Barančíková G., Matúšková L., Gergeľová Z. (1995): Distribution of PCB substances in the system soil-plant. *Rostl. Výr.*, 41: 207-210.

Beck A.J., Johnston D.L., Jones K.C. (1996): The form and bioavailability of non-ionic organic chemicals in sewage sludge amended soils. *Sci. Total Environ.*, 185: 125-149.

Bobovnikova T.I., Alekseeva L.B., Dibtseva A.V., Chernik G.V., Orlinsky D.B., Pripulina I.V., Pleskachevskaya G.A. (2000): The influence of a capacitor plant in Serpukhov on vegetable contamination by polychlorinated biphenyls. *Sci. Tot. Environ.*, 246 (1): 51-60.

Campanella B.F., Bock C., Schroder P. (2001): Phytoremediation to increase the degradation of PCBs and PCDD/Fs - Potential and limitations. *Environ. Sci. & Pollut. Res*, 9 (1): 73-85.

Chiou C.T., Sheng G.Y., Manes M. (2001): A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 1437-1444.

Chu S.G., Cai M.L., Xu X.B. (1999): Soil-plant transfer of polychlorinated biphenyls in paddy fields. *Sci. Tot. Environ.*, 234 (1-3): 119-126.

Cullen A., Vorhees D., Altshul L. (1996): Influence of harbor contamination on the level and composition of polychlorinated biphenyls in produce in Greater New Bedford, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, 30(5): 1581-1588.

Danielovič I., Tóth Š., Marcinčinová A., Šnábel V. (2003): Content of PCB substances in carrot root and its relations to selected soil factors. *Plant Soil Environ.*, 49(9): 387-397.

Harris C. R., Sans W. W. (1967): Absorption of organochlorine insecticide residues from agricultural soils by root crops. *J. Agric. Food Chem.*, 15: 861-863.

Holoubek I., Rieder M., Kužílek V., Čupr P. (2003): Základní charakteristiky sledovaných látek. Národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. RECETOX - TOCOEN & Associates, Brno. TOCOEN REPORT No, 249.

Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C. (1999): Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environ. Pollut.*, 106: 369-380.

Zohair A., Salim A.-B., Soyibo A.A., Beck A.J. (2005): Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables. *Chemosphere*, 63(4): 541-553.