

APROVECHAMIENTO POTENCIAL DEL LIRIO ACUÁTICO (*Eichhornia crassipes*) EN XOCHIMILCO PARA FITORREMEDIACIÓN DE METALES

POTENTIAL USE OF WATER HYACINTH (*Eichhornia crassipes*) IN XOCHIMILCO FOR METAL PHYTOREMEDIATION

Cristóbal Carrión¹, Claudia Ponce-de León¹, Silke Cram², Irene Sommer²,
Manuel Hernández¹, Cecilia Vanegas¹

¹Facultad de Ciencias, ²Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México.
04510. Ciudad Universitaria, Copilco El Bajo, México, D. F. (caplh@ciencias.unam.mx).

RESUMEN

El lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) es una planta considerada plaga en los canales del Área Natural Protegida (ANP) de Xochimilco; sin embargo, podría aprovecharse como fitorremediador. Debido a que la tecnología de fitorremediación es específica para el sistema planta-sitio, en este estudio se valoró el uso potencial del lirio acuático como planta acumuladora de metales para los canales de Xochimilco. Para ello se realizaron análisis estadísticos comparando las concentraciones de metales en la raíz y en la parte aérea; también se calcularon los coeficientes de translocación y de bioacumulación. Se recolectó lirio acuático de canales en zonas con actividades turística, agrícola y urbana. Después de la digestión ácida de las muestras se cuantificaron las concentraciones de 14 metales y un metaloide (As) en la estructura aérea y sumergida del vegetal, usando las técnicas ICP-MS, ICP-OES y GF-AAS. La estructura sumergida acumuló mayores concentraciones de metales que la parte aérea, excepto para el Sr. Los coeficientes de bioacumulación mostraron que el lirio acuático de Xochimilco se podría utilizar como planta remediadora de metales, lo cual requiere retirar periódicamente el lirio de los canales. Además, el análisis estadístico de conglomerados mostró que el sitio con influencia urbana (El Potrero) está más contaminado con metales.

Palabras clave: lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), zona chinampas, Xochimilco, metales pesados, fitorremediación.

INTRODUCCIÓN

El lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), considerado plaga en los canales del Área Natural Protegida (ANP) de Xochimilco, es una de

ABSTRACT

Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) is a plant considered as a pest in the canals of the Xochimilco Protected Natural Area (PNA), nevertheless it could be used for phytoremediation. Since phytoremediation is a plant-site system specific technology, this study evaluated the potential use of water hyacinth as an accumulating plant for metals in the Xochimilco canals. For this purpose, we performed statistical analyses comparing the metal concentrations in the roots and shoots; also we calculated the translocation and bioaccumulation coefficients. We collected water hyacinth in tourist, agricultural and urban activity areas. After the acid digestion of samples, we quantified the concentration of 14 metals and a metalloid (As) in the areal and underwater structure of the plant using ICP-MS, ICP-OES and GF-AAS techniques. The underwater structure accumulated higher concentrations of metals than the shoots, except Sr. Bioaccumulation coefficients showed that water hyacinth from Xochimilco could be used as a remedial plant for metals, however it must be periodically removed from the canals. Furthermore, statistical cluster analysis showed that urban-influenced site (El Potrero) is the most polluted with metals.

Key words: water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), chinampa zone, Xochimilco, heavy metals, phytoremediation.

INTRODUCTION

Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), considered a plague in the canals of the Xochimilco Protected Natural Area (ANP), is one of the plants with better reproduction and growth rate, so spreads rapidly and forms rugs or mats that constrain the native plants submerged and floating in the water body (Harun *et al.*, 2008), reducing light and oxygen dissolved in the water.

*Autor responsable ♦ Author for correspondence.

Recibido: septiembre, 2011. Aprobado: agosto, 2012.

Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 46: 609-620. 2012.

las plantas con mejor reproducción y tasa de crecimiento, por lo cual se extiende rápidamente y forma tapetes o esteras que constriñen a las plantas nativas sumergidas y flotantes en los cuerpos de agua (Harun *et al.*, 2008), disminuye la entrada de luz y merma el oxígeno disuelto en el agua.

En algunos estudios se propone al lirio acuático como captador de metales en agua (Tiwari *et al.*, 2007; Rai, 2009; Valipour *et al.*, 2010), por su crecimiento rápido y facilidad de recolección (Chigbo *et al.*, 1982). Sin embargo, la fitorremediación con lirio acuático es una tecnología específica de sitio y no genérica (Lasat, 2002) porque depende del grado de contaminación, la disponibilidad del metal para su absorción por la planta y la interacción de la planta con su hábitat.

En el presente estudio se analizó el contenido de metales en el agua, en la parte aérea y la raíz para determinar los coeficientes de bioacumulación y translocación, los cuales son necesarios para determinar las propiedades fitorremediadoras de la planta (Mishra *et al.*, 2008).

Un problema actual muy serio es la degradación de la calidad del agua debido al mal manejo de las aguas residuales en los canales de Xochimilco, ya que sus aguas provienen principalmente de las plantas de tratamiento en el Cerro de la Estrella. Estas aguas contienen una concentración promedio anual de $0.069 \text{ Pb mg L}^{-1}$, $0.056 \text{ mg Cr L}^{-1}$ y $75.72 \text{ Na mg L}^{-1}$ (DGCOH, 2001). El objetivo del presente estudio fue evaluar la extracción de 14 metales y un metaloide (As; en lo sucesivo no se hace distinción) del agua a través del lirio acuático en tres sitios de los canales de Xochimilco en los ejidos de San Gregorio Atlapulco (Área), así como comparar el contenido de metales en los distintos sitios de muestreo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Trabajo de campo

Descripción de la zona de estudio

El Área está en un terreno plano de origen lacustre correspondiente al antiguo vaso del lago de Xochimilco, con una pendiente de 0 a 5 %. Hacia el sur hay una zona montañosa formada por los cerros Xochitepec, Cantil y los volcanes Teoca, Zompole y Teutli. La altitud promedio en la zona lacustre es 2240 m,

Some studies have proposed water lily as a water scavenger of metals (Tiwari *et al.*, 2007; Rai, 2009; Valipour *et al.*, 2010) due to its rapid growth and easy collection (Chigbo *et al.*, 1982). However, phytoremediation with water hyacinth is more a site-specific technology rather than a generic one (Lasat, 2002) because it depends on the degree of contamination, the availability of the metal for uptake by the plant and the plant-habitat interaction.

In this study, we analyzed the metal content in the water, in the aerial part and roots to determine the bioaccumulation and translocation coefficients, which are necessary to determine the phytoremediation properties of the plant (Mishra *et al.*, 2008).

A current very serious problem is the degradation of water quality due to mishandling of wastewater in the Xochimilco canals, since the water comes mainly from the Water Treatment Plant in Cerro de la Estrella. This water contains an annual average Pb concentration of 0.069 mg L^{-1} , 0.056 mg L^{-1} of Cr and 75.72 mg L^{-1} of Na (DGCOH, 2001). The aim of this study was to evaluate the extraction of 14 metals and a metalloid (As; hereinafter no distinction is made) of water through water hyacinth in three sites (Area) of Xochimilco canals in the ejidos of San Gregorio Atlapulco, and comparing the content of the metals in the different sampling sites.

MATERIALS AND METHODS

Fieldwork

Description of the study area

The Area is on a flat plain of lacustrine origin corresponding to the ancient Xochimilco lake recipient, with a slope from 0 to 5 %. To the south there is a mountainous zone formed by the Xochitepec and Cantil mountains, and the Teoca, Zompole and Teutli volcanoes. The average altitude in the lake area is 2240 m, but in the limits with the political districts of Milpa Alta and Tlalpan amounts to 3140 m; it includes lacustrine plain, lacustrine saline plain and floodplain.

The climate is temperate subhumid with summer rains and the annual average temperature varies from 12 to 18 °C, with an average annual rainfall of 620.4 mm. The hydrography of

pero en los límites con las delegaciones Milpa Alta y Tlalpan es 3140 m; incluye llanura lacustre, llanura lacustre salina y llanura aluvial. El clima es templado subhúmedo, con lluvias en verano y la temperatura media anual varía de 12 a 18 °C con una precipitación media anual de 620.4 mm. La hidrografía de la cuenca representa un sistema complejo de elevaciones, depresiones y sistemas que la atraviesan transversalmente y cuyas edades son muy variadas. Esta zona es resultado de la descarga de aguas subterráneas a través de flujos locales (manantiales) e intermedios (carga hidráulica ascendente) y de la alimentación artificial con aguas residuales tratadas de las plantas de el Cerro de la Estrella, de San Luis Tlaxiátemalco y la de San Lorenzo Tezonco. La zona forma un humedal permanente en una cuenca cerrada; el sistema lacustre está reducido a canales, apantles (cuerpo de agua menor a un canal), lagunas permanentes y de temporal, cuya profundidad varía desde 60 cm en algunos canales y zonas inundadas hasta 3 a 6 m en algunas lagunas, con una longitud de canales de 203 km.

Selección de sitios

Cada sitio de muestreo se eligió considerando la actividad dominante en el sitio. El sitio 1, El Potrero (UTM 489748m E 2130096 N), es un apantle adyacente al canal de Apatlaco con fuerte influencia urbana, en el que las casas colindantes drenan sus aguas residuales directamente al cuerpo de agua. El sitio 2 es un apantle perpendicular al canal de Ampampilco (UTM 489773m E 2130687m N), con influencia agrícola por estar adyacente a chinampas en producción. El sitio 3, Cuemanco (UTM 4892640m E 2131835m N), es un apantle cercano al embarcadero de Cuemanco, frente a varios otros embarcaderos pequeños, incluyendo el de la Policía de la Fuerza de Tarea Ribereña, con influencia turística y de motores de combustión interna. Por ser apantles, los sitios están relativamente aislados de manera que las condiciones en cada sitio de muestreo son particulares, pero los sitios también están interconectados con canales mayores, en zonas relativamente homogéneas. Por ello, los sitios muestreados se consideraron como representativos y no se realizó un muestreo intensivo. El muestreo se realizó en abril de 2009 en época de secas, cuando las lluvias no han diluido la concentración de los metales, para que las concentraciones encontradas estuvieran dentro de las máximas posibles en el sistema.

Recolección de agua

Se tomó una muestra de agua aproximada de 1 L a una profundidad de 10 cm (promedio en el cual la estructura sumergida de *E. crassipes* se desarrolla) con botella Van Dorn y después en

the basin represents a complex system of elevations, depressions and systems that cut across of different ages. This area was formed by groundwater discharge through local flows (springs) and intermediate flows (hydraulic upward load), and artificial feeding with treated wastewater from Cerro de la Estrella Water Plant, as well as the San Luis Tlaxiátemalco and San Lorenzo Tezonco Water plants. The area forms a permanent wetland in a closed basin; the lake system is reduced to canals, apantles (body of water smaller than a canal), permanent and temporary ponds, where depth varies from 60 cm in some canals and flooded areas up to 3 to 6 m deep in some lagoons, with a total canal length of 203 km.

Site selection

Each sampling site was chosen considering the site dominant activity. Site 1, El Potrero (UTM 489748m E 2130096m N) is an apantle adjacent to the Apatlaco canal with strong urban influence, with houses many of which evacuate their drainage into the water body. Site 2 is an apantle perpendicular to the Ampampilco canal (UTM 489773m E 2130687m N), with agricultural influence as it is adjacent to chinampas in production. Site 3, Cuemanco (UTM 4892640m E 2131835m N) is an apantle near the Cuemanco pier, opposite to several other small piers, including the Coastline Police Task Force, with tourist influence and the presence of internal combustion engines. As apantles, the sites are relatively isolated so the conditions at each sampling site are specific, but sites are also interconnected with major channels in relatively homogeneous areas. Thus, the sampling sites were considered representative, and no intensive sampling was performed. Sampling was conducted in April 2009, during the dry season, when rains have not diluted the concentration of metals, so that the concentrations found would be in the highest possible levels of the system.

Water collection

We collected a water sample of approximately 1 L at 10 cm deep (average at which the submerged structure of *E. crassipes* grows) with a Van Dorn bottle and then emptied them into Nalgene® polyethylene bottles at each site. We acidified the samples in the sampling site with ultrapure HNO₃ to pH 2 measured with pH paper, filtered at 0.22 µm in the laboratory and refrigerated until analysis.

Plant collection

At each site, we conducted a simple random sampling, collecting a subpopulation of 50 plants that were incorporated to three

botellas de polietileno Nalgene® en cada sitio. Las muestras se acidificaron en el sitio de muestreo con HNO_3 ultrapuro hasta pH 2 medido con papel indicador de pH, se filtraron a $0.22 \mu\text{m}$ en el laboratorio y se refrigeraron hasta su análisis.

Recolección de plantas

En cada sitio se realizó un muestreo aleatorio simple recolectando una subpoblación de 50 plantas con las que se integraron tres muestras compuestas para cada sitio. Las muestras compuestas se conforman con plantas de diferente tamaño o peso y por tanto las variaciones debidas a la morfología de la planta se incorporan en una sola muestra no afectando así las comparaciones entre los sitios.

Trabajo de laboratorio

Pre-tratamiento de las plantas

Las plantas recolectadas de cada sitio se lavaron alternadamente entre agua destilada y agua acidulada (HNO_3 al 10 %) para eliminar todos los metales adheridos a la planta. Se seccionaron las plantas en estructura sumergida (raíces y rizomas) y en estructura aérea (tallo reducido, peciolo, hojas y meristemas primarios); ninguna de las plantas presentó inflorescencia.

Las muestras de plantas se deshidrataron en bolsas de papel de estraza en hornos a 60°C hasta estar crujientes y se pulverizaron en un molino de ágata con rotor (Pulverisette®), se homogenizaron en un tamiz malla 10 y se obtuvo un polvo fino ($200 \mu\text{m}$) para la digestión. Se usó un blanco y una muestra de referencia (Hoja de Espinaca, 1570a NIST; National Institute of Standards & Technology) y se realizaron triplicados de cada muestra.

Digestión ácida y cuantificación

De cada muestra se pre-digirieron 1 h 0.2 g con 5 mL HNO_3 , 0.5 mL H_2O_2 y 0.5 mL HF antes de realizar una digestión ácida (EPA-3051, 1994). Después de la digestión se usó agua desionizada para obtener muestras con un peso de 14 g. Las muestras de agua sólo se filtraron con un filtro con poros de $0.45 \mu\text{m}$ para obtener un volumen de 100 mL y los metales se midieron por ICP-MS.

La lectura de los metales en las plantas se realizó con tres métodos: ICP-MS, ICP-OES y GF-AAS (por sus siglas en inglés: Plasma acoplado inducido-espectrometría de masas; Plasma acoplado inducido-espectroscopía óptica de emisión; Horno de grafito-absorción atómica).

composite samples for each site. Composite samples contain plants of different sizes or weights, therefore variations due to the morphology of the plant are incorporated into a single sample, thus not affecting comparisons between sites.

Laboratory work

Pretreatment of plants

Plants harvested from each site were alternatively washed between distilled and acidified water (HNO_3 at 10 %) to remove all metals adhered to the plant. We sectioned the plants separating the submerged structure (roots and rhizomes) and aerial structure (reduced stem, petioles, leaves and primary meristems); none of the plants presented inflorescence.

Plant samples were dehydrated in brown paper bags placed in ovens at 60°C until they were crisp, and then were pulverized in an agate mill with rotor (Pulverisette®), and homogenized in a 10 mesh sieve until obtaining a fine powder ($200 \mu\text{m}$) for digestion. We used blanks and a reference sample (Spinach Leaf, 1570a NIST; National Institute of Standards & Technology) and triplicates of each sample were performed.

Acid digestion and quantification

From each sample, 0.2 g were pre-digested for 1 h with 5 mL of HNO_3 , H_2O_2 and 0.5 mL of HF before performing the acid digestion (EPA-3051, 1994). After digestion, we used deionized water to obtain samples weighing 14 g. We filtered water samples through filters with $0.45 \mu\text{m}$ pores to obtain a volume of 100 mL and metals were measured by ICP-MS.

The reading of metals in the plants was carried out with three methods: ICP-MS, ICP-OES and GF-AAS (inductively coupled plasma-mass spectrometry; inductively coupled plasma optical emission spectroscopy; graphite-furnace atomic absorption).

RESULTS AND DISCUSSION

Metal analysis

The ICP-MS technique is used in multi-elementary determinations for its low limits of detection, wide working range and accuracy, but shows interferences for some metals: V is interfered by ^{50}Cl and ^{51}Cl isotopes, Ni and Cu having a similar situation; Zn has isobaric

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de los metales

La técnica de ICP-MS se usa en las determinaciones multielementales por sus límites bajos de detección, su intervalo amplio de trabajo y buena precisión, pero es interferida para algunos metales: el V es interferido por los isótopos de ^{50}Cl y ^{51}Cl , situación similar con Ni y Cu; el Zn tiene interferencias isobáricas por los isótopos del Ti y el Cd por los del Sn. Estas interferencias pueden ser cambios de intensidad o superposición espectrales inducidos por las matrices de estudio (suelos, plantas, etc.) (Feng *et al.*, 1999). La técnica ICP-OES, de la misma manera que la de ICP-AES (plasma acoplado inducido-espectroscopía óptica de absorción) tiene problemas de interferencias como las producidas por elementos ionizables que producen interferencias espectrales para varios metales (Todolí *et al.*, 2002). Por último GF-AAS se usó por ser una técnica barata y robusta pero por su baja precisión, poca sensibilidad y no ser multielemental, fue sustituida por las técnicas mencionadas. Así se cuantificaron todos los metales por ICP-MS y ICP-OES y se tomó el mejor resultado obtenido para el estándar de referencia NIST 1570a. Sólo el Co presentó bajas recuperaciones y se determinó por GF-AAS. Los límites de detección de las técnicas, las recuperaciones de los metales analizados así como la técnica usada para cada metal, se presentan en el Cuadro 1.

Acumulación de metales en estructura aérea y sumergida

En la mayoría de los sitios, el análisis de los promedios de las concentraciones de metales obtenidos en estructuras aéreas y sumergidas lavadas (Cuadro 2), mostró que el contenido Al, As, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Sb, Ti, V y Zn fue considerablemente mayor en la estructura sumergida que en la aérea del lirio acuático. El resultado fue el mismo para Cu y Mn, excepto en el sitio agrícola y en el sitio turístico, porque el contenido del metal fue mayor en la estructura aérea. Un caso especial fue el Sr, cuyos promedios de los tres sitios no entraron en dicho esquema, y por el contrario, se observó un mayor contenido en la estructura aérea que en la sumergida, lo cual sugiere una movilización del metal.

interferences with Ti isotopes and Cd with Sn. Such interferences may be the cause of changes in intensity or spectral overlaps induced by the study matrices (soils, plants, etc.) (Feng *et al.*, 1999). The ICP-OES technique, in the same way as that for ICP-AES (induced coupled plasma-optical absorption spectroscopy) has interference problems as those produced by ionizable elements that lead to spectral interferences for various metals (Todolí *et al.*, 2002). Finally GF-AAS was used for being a cheap and solid technique, but due to its low precision, low sensitivity and not being multi-elementary, was replaced by the techniques mentioned. Thus, we measured all the metals by ICP-MS and ICP-OES and used the best result for the 1570th NIST Standard Reference. Only Co showed low recoveries and was determined by GF-AAS. The detection limits of techniques, the recovery of the metals analyzed, as well as the technique used for each metal are shown in Table 1.

Accumulation of metals in aerial and submerged structures

At most sites, the analysis of metal concentration averages obtained in washed aerial and submerged structures (Table 2) shows that Al, As, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Sb, Ti, V and Zn content was significantly higher in the submerged structure than in the water lily aerial part.

The result was the same for Cu and Mn, except in the agricultural site and tourist site, where the metal content was higher in the aerial structure. A special case was Sr, whose averages in the three sites did not fit the pattern; on the contrary, we observed a higher content in the aerial structure than in the submerged, suggesting metal mobilization.

Almost all metal data show that the submerged structure can contain from twice (*e.g.* As, Cd) to five or more times the concentration of metal present in the aerial structure (Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V). The higher concentration of metals in the submerged structure was detected more frequently at the site near the urban area (El Potrero). The one way variance analysis showed a significant difference ($p \leq 0.05$) between the submerged and aerial structures for Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti and V regardless of the sites, but there was no significant difference for Sn and Zn. These results agree with

Cuadro 1. Límite de detección de los metales disueltos en agua y límites de detección y recuperaciones del método de análisis de metales utilizadas en plantas.**Table 1. Detection limits of the water dissolved metals and detection limits and recovery of the analysis method of the metals used in plants.**

Metal	Límite de detección agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) (ICP-MS)	Metal	Límite de detección del método en planta (mg kg^{-1})	% Recuperación (NIST 1570a Hoja de Espinaca)
Al	0.8	Al**	25.9	NR
Fe	30	Fe**	4.0	NR
Mn	0.17	Mn**	0.1	98.46
Ti	1.6	Ti**	1.3	NR
Zn	0.01	Zn**	0.4	94.74
Sr	0.03	Sr**	1.1	96.09
V	1.0	V*	0.4	93.04
Cr	0.8	Cr*	1.2	NR
Ni	0.9	Ni*	0.6	92.74
Cu	0.5	Cu*	0.2	98.85
Pb	0.005	Pb**	0.08	82.47
Sn	0.7	Sn**	0.05	NR
As	0.8	As**	0.3	93.14
Co	0.04	Co***	0.1	95.88
Cd	0.03	Cd**	0.06	92.75

*ICP-OES; **ICP-MS; ***GF-AAS; NR = no reportados ❖ *ICP-OES; **ICP-MS; ***GF-AAS; NR = not reported.

Cuadro 2. Concentraciones promedio (mg kg^{-1}) de metales en el lirio, en los tres sitios de muestreo de Xochimilco.**Table 2. Average concentrations (mg kg^{-1}) of metals in the water lily in the three sampling sites of Xochimilco.**

Metal	Urbano		Agrícola		Turístico	
	Aérea	Sumergida	Aérea	Sumergida	Aérea	Sumergida
Al	197.9 (21)	2292.9 (23)	332.9 (22)	1043.1 (23)	389.0 (21)	1813.7 (20)
Fe	293.4 (17)	1660.4 (18)	173.2 (16)	331.86 (20)	188.1 (17)	682.7 (14)
Mn	138.4 (8)	587.3 (10)	137.7 (9)	332.9 (10)	97.0 (11)	87.1 (10)
Ti	32.6 (19)	248.8 (20)	16.7 (17)	116.1 (20)	25.3 (17)	173.0 (16)
Zn	47.3 (21)	135.5 (17)	34.8 (17)	38.9 (19)	26.5 (17)	32.7 (15)
Sr	106.2 (12)	60.4 (14)	116.0 (12)	79.9 (13)	114.1 (10)	79.9 (15)
V	5.5 (8)	49.7 (8)	15.8 (9)	50.0 (8)	6.5 (10)	154.2 (11)
Cr	2.3 (11)	35.5 (9)	3.0 (8)	15.0 (7)	2.0 (6)	58.1 (7)
Ni	1.8 (10)	18.2 (8)	8.2 (10)	9.4 (10)	2.6 (8)	33.2 (9)
Cu	3.9 (13)	14.3 (14)	8.2 (14)	5.7 (12)	2.8 (10)	27.3 (12)
Pb	1.4 (5)	7.7 (6)	0.6 (3)	3.6 (6)	0.6 (4)	3.6 (7)
Sn	1.3 (7)	2.4 (6)	1.0 (9)	1.4 (8)	1.1 (9)	2.1 (8)
As	0.9 (16)	2.2 (16)	0.8 (18)	1.6 (16)	0.8 (20)	1.7 (22)
Co	0.3 (13)	1.5 (12)	0.2 (17)	1.0 (17)	0.1 (11)	0.5 (13)
Cd	0.2 (8)	0.7 (9)	0.2 (8)	0.4 (10)	0.2 (10)	0.4 (10)

() Desviación estándar relativa ❖ () Relative standard deviation.

Casi todos los datos de metales muestran que la estructura sumergida puede contener desde el doble (por ejemplo As, Cd), hasta cinco o más veces la concentración del metal presente en la estructura aérea (Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V). Esta mayor concentración de metales en estructura sumergida se observó más frecuentemente en el sitio cercano a la zona urbana (El Potrero). El análisis de varianza de una vía mostró una diferencia significativa ($p \leq 0.05$) entre la estructura sumergida y la aérea para Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti y V independientemente de los sitios; pero no hubo diferencia significativa para Sn y Zn. Estos resultados concuerdan con los publicados por Vesik *et al.* (1999) y Olivares-Rieumont *et al.* (2007), quienes señalan a la raíz como la estructura con mayor concentración de metales en esta especie. Además, en el Río Cachoeira, en Brasil, hay concentraciones similares (Klumpp *et al.*, 2002) a las aquí obtenidas.

Estudios de acumulación

Las plantas se consideran acumuladoras y por tanto con potencial de fitorremediación cuando presentan tolerancia a los metales. Esta tolerancia se puede evaluar mediante su coeficiente de translocación el cual mide la capacidad de la planta para translocar los metales de la raíz al tallo y hojas sin tomar en cuenta la concentración de los metales externos a la planta; y con su coeficiente de bioacumulación que mide la capacidad de la planta para acumular metales del medio (Baker y Brooks, 1989).

Coeficientes de translocación (CT)

El CT es el resultado de la relación entre el contenido de metal en la estructura aérea y la sumergida. De acuerdo con los CT en este estudio, Sr fue el único elemento con mayor proporción en la estructura aérea que en la sumergida, con un CT mayor a 1, lo cual sugiere la movilización del metal hacia tejidos aéreos. Un CT menor a 1 y cercano a cero indica que la planta puede acumular un determinado metal y retenerlo principalmente en la estructura sumergida, lo cual en el presente estudio se aprecia para casi todos los metales analizados: la concentración del Zn y el Cd es casi el doble en la estructura sumergida que en la aérea; Pb, Co, Ti, V y Cr mostraron bajos CT lo cual indica su escasa translocación de estructura sumergida a la

those published by Vesik *et al.* (1999) and Olivares-Rieumont *et al.* (2007), who point to the root as the structure with higher concentration of metals in this species. Furthermore, in Rio Cachoeira, Brazil, concentrations are similar (Klumpp *et al.*, 2002) to those found here.

Accumulation studies

Plants are considered metal accumulators and with phytoremediation potential when they can tolerate metals. This tolerance can be assessed through its translocation coefficient, which measures the ability of the plant to translocate the metals from the root to the stem and leaves without taking into account the concentration of external metals; and by its bioaccumulation coefficient, which measures the ability of the plant to accumulate metals from the medium (Baker and Brooks, 1989).

Translocation coefficients (TC)

The TC is the result of the relationship between the content of metal in the aerial and submerged structures. According to the TC in this study, Sr was the only element with the largest proportion in the aerial structure compared to the submerged, with a TC higher than 1, which suggests the mobilization of metal to aerial tissues. A TC below 1 and close to zero indicates that the plant can accumulate a certain metal and retain it mostly on the submerged structure, which is what occurs here in nearly all the metals analyzed. The concentrations of Zn and Cd in the submerged structure is about twice as much as those in the aerial part; Pb, Co, Ti, V and Cr showed low TC, indicating low translocation from the submerged structure to the aerial. The TC of metals for *E. crassipes*, *Lemna minor* and *Spirodela polyrrhiza* (Mishra *et al.*, 2008) are presented in Table 3; the translocation of metals from the submerged structure to the aerial in plants is different for each species, depending on the degree and cumulative capacity of the plant. Therefore for a plant to be good accumulator, TC values should be close to or higher than 1. When comparing the TC of this study with those reported by other authors, values for Cd, Cu, Fe and Ni were lower than in other accumulating species. The Cr in particular exhibited an order of magnitude lower

aérea. Los CT de los metales para *E. crassipes*, *Lemna minor* y *Spirodela polyrrhiza* (Mishra *et al.*, 2008) se observan en el Cuadro 3 y la translocación de metales de la estructura sumergida a la aérea en las plantas es diferente para cada especie, dependiendo del grado y la capacidad acumulativa de la planta. Así, para que una planta sea buena acumuladora, los valores de CT deben ser cercanos o mayores a 1. Al comparar los CT de este estudio con los reportados, los valores para Cd, Cu, Fe y Ni fueron menores que en otras especies consideradas acumuladoras. El Cr en especial tiene un orden de magnitud menor a los reportados en la literatura, pero el Cr es uno de los elementos más difíciles para traslocar en las plantas (Jana, 1988). Los CT reportados por Mishra *et al.* (2008) corresponden a plantas usadas en experimentos *in vitro*, en los cuales se midió la acumulación de metales del agua de un efluente minero cuya concentración de metales es mucho mayor respecto a los encontrados en las aguas de Xochimilco y los límites propuestos por la USEPA (2002). Ello implica que el lirio acuático de Xochimilco puede mostrar una mayor acumulación de los metales, pero las concentraciones en el agua de los canales de Xochimilco no son suficientemente altas para inducir una movilización a tejidos aéreos (Vesk y Allaway, 1997).

La translocación de los metales puede ocurrir por varios procesos que no son totalmente entendidos. Seth (2012) indica que la planta necesita nutrientes esenciales como el Zn^{2+} , pero no puede distinguir otros metales divalentes permitiendo el libre paso de éstos hacia las partes aéreas, algunas plantas hipercumuladoras permiten el paso de metales en grandes cantidades a la parte aérea para ahuyentar depredadores como gusanos, hongos y bacterias; además, las

than those reported in the literature, but is one of the most difficult metals to translocate in plants (Jana, 1988). The TC reported by Mishra *et al.* (2008) relates to plants used in experiments *in vitro*, in which the accumulation of metals from water of a mining effluent was measured, but these metal concentrations are much higher than those found in the water from Xochimilco and the limits proposed by USEPA (2002). This implies that the water hyacinth in Xochimilco may show a greater metal accumulation, but concentrations in the canals are not sufficiently high to induce mobilization to aerial tissues (Vesk and Allaway, 1997).

Metal translocation can occur through a variety of processes not fully understood. Seth (2012) indicates that the plant needs essential nutrients such as Zn^{2+} , but cannot distinguish other divalent metals, allowing free passage of these towards the aerial parts. Some hyperaccumulating plants allow passage of metals in bulk to the shoot to scare off predators as worms, fungi and bacteria; in addition, plants can immobilize metals in vacuoles or chelate them to prevent their translocation to the shoot. Also, the translocation of metals is governed by processes involving external factors: 1) the pressure in the root, where a high concentration of metals in the external area will contribute to a further inward displacement to the root; 2) leaf evapotranspiration, where high temperatures outside will lead to a greater water movement from the roots to the aerial part and thus the metals. According to Rascioa and Navari-Izzob (2011), the transport of metals is mainly done through the xylem sap from the roots to the leaves with citrate, nicotianamine, histidine and asparagines, which are the major ligands for

Cuadro 3. Comparación de promedios de los coeficientes de translocación de los metales reportados en la literatura en plantas acuáticas.

Table 3. Comparison of average translocation coefficients of metals reported in the literature in aquatic plants.

Metal	<i>Eichhornia crassipes</i> [‡]	<i>Eichhornia crassipes</i> [†]	<i>Lemna minor</i> [†]	<i>Spirodela polyrrhiza</i> [†]
Zn	0.57	0.46	0.40	0.30
Cd	0.46	0.58	0.62	0.68
Cu	0.42	0.70	0.74	0.63
Fe	0.30	0.52	0.53	0.50
Ni	0.23	0.48	0.46	0.40
Cr	0.09	0.50	0.56	0.60

[‡]El estudio presente; [†]Mishra *et al.* (2008) ♦ The present study; [†]Mishra *et al.* (2008).

plantas pueden inmovilizar los metales en las vacuolas o quelar los metales para evitar su translocación a la parte aérea. A su vez, la translocación de los metales se rige por procesos que involucran factores externos: 1) la presión de la raíz, donde una gran concentración de metales en el exterior presionará para un mayor desplazamiento hacia el interior de la raíz; 2) la evapotranspiración de las hojas, donde con altas temperaturas externas habrá un mayor movimiento de agua de la raíz a la parte aérea y con ello de los metales. Según Rascio y Navari-Izzob (2011), el transporte del metal se realiza fundamentalmente en la savia del xilema desde las raíces hasta las hojas con citrato, nicotianamina, histidina y asparagina que son los ligandos principales para Fe, Cu, Ni, Co, Mn y Zn; y los metales llegan al apoplasto de las hojas desde donde son eliminados por células de las hojas.

Coefficientes de bioacumulación (CB)

El CB es la relación de las concentraciones del metal planta/agua; en el presente estudio se consideró las concentraciones de la planta completa y las concentraciones de los metales disueltos en el agua en cada sitio de estudio (Cuadro 4). No se determinó el CB de aquellos metales cuya concentración en agua fueron menores al límite de detección.

Fe, Cu, Ni, Co, Mn and Zn; and metals reach the apoplast of leaves from where they are removed by leaf cells.

Bioaccumulation coefficients (BC)

The BC is the ratio of plant/water metal concentrations. In the present study, we considered the concentration of the whole plant and the concentrations of metals dissolved in the water at each study site (Table 4). We did not determine the BC for those metals whose concentrations in the water were below the detection limit.

The BC values of the water hyacinth (Figure 1) are comparable to those described by Kabata-Pendias (2000). Thus, the water lily of Xochimilco can largely accumulate metals, especially Cr and Mn, coinciding with the results obtained in *E. crassipes* (Agunbiade *et al.*, 2009).

Interestingly, the highest rates of bioaccumulation are in the tourist site, although it is not a location with a high concentration of metals in the plant, which is probably because there is better retrieving of water lily from the canals, and therefore there are mostly young plants. Studies by El-Gendy (2008) show a rapid absorption of metals by *E. crassipes* water hyacinth until about the sixth day after

Cuadro 4. Concentraciones promedio ($\mu\text{g L}^{-1}$) de metales solubles en agua en los tres sitios de muestreo de Xochimilco.

Table 4. Average concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of water soluble metals in the three sampling sites of Xochimilco.

Metal	Sitio urbano	Sitio agrícola	Sitio turístico
Al	ND	ND	ND
Fe	ND	ND	ND
Mn	48.5 (4)	65.4 (3)	31.0 (3)
Ti	ND	ND	ND
Zn	166.2 (6)	874.0 (5)	958.1 (6)
Sr	216.8 (5)	233.3 (3)	243.3 (3)
V	61 (2)	56 (2)	38 (4)
Cr	1.3 (2)	2.0 (3)	1.1 (3)
Ni	5.5 (4)	5.7 (2)	6.0 (3)
Cu	4.8 (5)	1.1 (7)	1.5 (3)
Pb	11.0 (2)	10.5 (2)	9.2 (1)
Sn	ND	ND	ND
As	5.9 (7)	5.7 (3)	7.6 (4)
Co	ND	ND	ND
Cd	0.2 (6)	0.2 (7)	0.2 (5)

ND = no detectado. () desviación estándar relativa ❖ ND = not detected. () relative standard deviation.

Los valores del CB del lirio acuático (Figura 1) son comparables a los descritos por Kabata-Pendias (2000). Así, el lirio acuático de Xochimilco puede acumular intensamente los metales, sobre todo Cr y Mn, coincidiendo con los resultados obtenidos en *E. crassipes* (Agunbiade *et al.*, 2009).

Es interesante que los índices de bioacumulación mayores estén en el sitio turístico a pesar de no ser el lugar con mayor concentración de metales en la planta, lo cual probablemente sea porque allí hay una mayor recolección del lirio de los canales y por tanto las plantas son jóvenes en su mayoría. Los estudios de El-Gendy (2008) muestran una rápida absorción de metales por el lirio acuático *E. crassipes* hasta aproximadamente el sexto día de exposición y después la incorporación es mucho más lenta. De esta manera, los lirios más jóvenes tienen mayor poder de bioacumulación.

Los resultados indican que el lirio acuático de la zona de Xochimilco tiene la habilidad de absorber y acumular metales en su estructura aérea y mayormente en su estructura sumergida. Por tanto, este lirio tiene potencial para utilizarse como un fitorremediador de metales en esa zona, pero se debe recolectar periódicamente de los canales para asegurar la continua absorción de los metales. Además, es importante estudiar las capacidades acumulativas de metales en el lirio acuático *in situ*, y en experimentos controlados de laboratorio considerando la fisiología y anatomía del vegetal, y su genética para aumentar su eficiencia como fitorremediador. Por último, el lirio recolec-

exposure and then incorporation is much slower. Thus, younger water lilies have higher accumulating power.

The results indicate that the water hyacinth of the Xochimilco area has the ability to absorb and accumulate metals in its aerial structure and mostly in its submerged part. Therefore, the this water hyacinth has potential to be used for metal phytoremediation in the area, but must be collected periodically from the canals to ensure continued absorption of metals. Furthermore, it is important to study the cumulative capacity of metals in water hyacinth *in situ*, and in controlled laboratory experiments, considering its physiology and anatomy, and genetics for increasing its efficiency in phytoremediation. Finally, the collected lily of the canals must be properly removed to avoid shifting the problem of metal contamination to another location, which may be by burning or using it for soil improvement, first assessing its metal contribution to the soil.

Accumulation of metals in water hyacinth in the system of each site

Since composite samples were studied at each site, we conducted a cluster analysis based on the total quantified metals, differentiating the three sites, according to their Euclidean distances. The results show the urban site as an isolated group, with the greatest Euclidean distance (Figure 2).

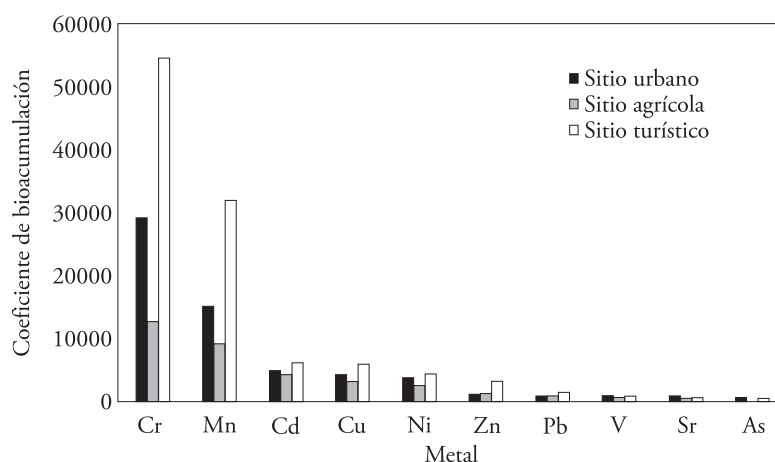


Figura 1. Coeficientes de bioacumulación del lirio acuático obtenidos para los tres sitios de estudio.

Figure 1. Bioaccumulation coefficients of water hyacinth obtained in the three study sites.

tado de los canales debe eliminarse adecuadamente para no trasladar el problema de contaminación por metales a otro lugar, lo cual puede ser por quema o usarlo como mejorador de suelos evaluando primero su aportación de metales al suelo.

Acumulación de metales en el lirio acuático del sistema en cada sitio

Dado que se estudiaron muestras compuestas en cada uno de los sitios, se realizó un análisis de conglomerados para estudiar con base en el total de metales cuantificados las diferencias de los tres sitios en función de sus distancias euclidianas. Los resultados muestran al sitio urbano como un grupo aislado con la mayor distancia euclidiana (Figura 2).

La mayor concentración de los metales en el sitio urbano se debe probablemente a las descargas domiciliarias directas a los canales que acarrean los elementos contaminantes. Muchos cosméticos contienen Cd, Ni, Pb, Zn, en los desinfectantes, lustradores y limpiadores de pisos hay Hg, Cu, Cr y Zn, y los aceites automotrices tienen altos contenidos de Cr, Pb y Zn (Jiménez, 2001). Además, la presencia de Ni y el V en mayores concentraciones en el lirio acuático en el sitio turístico, es un probable indicador de hidrocarburos (Lewan, 1984) debido a derrame de combustibles y aceites de los motores de las lanchas usadas en los pequeños puertos policiacos y puertos delegacionales cercanos al sitio. Finalmente, la alta concentración de Sr en el sitio agrícola probablemente se debe a fertilizantes fosfatados (Litvinovich *et al.*, 2011) usados en la zona y pueden tener desde 1 hasta 4500 mg kg⁻¹ de Sr (Otero *et al.*, 2005).

CONCLUSIONES

Los coeficientes de translocación mostraron acumulación mayor de los metales en la estructura sumergida de la planta, excepto para el Sr, mientras que los coeficientes de bioacumulación mostraron capacidad de las plantas para acumular metales de las aguas de Xochimilco, pero, muestra poco poder de translocación, característica deseable en plantas acumuladoras. Sin embargo, el lirio presta un servicio fitorremediador al extraer metales del agua en Xochimilco, pero es necesario retirar el lirio constantemente. También se observó que el sitio urbano de asentamientos irregulares, El Potrero, tuvo la mayor presencia de metales.

The highest concentration of metals in the urban site is probably due to the direct discharges from houses to the canals that carry the pollutants. Many cosmetics contain Cd, Ni, Pb, Zn, disinfectants, polishes and floor cleaners contain Hg, Cu, Cr and Zn, and automotive oils show a high content of Cr, Pb and Zn (Jiménez, 2001). Additionally, the presence of Ni and V in higher concentrations in the water hyacinth in the tourist site is a possible hydrocarbon indicator (Lewan, 1984) due to spillage of fuels and engine oils of boats used in small police stations and borough harbors near the site. Finally, the high concentration of Sr on the agricultural site is likely due to phosphate fertilizers (Litvinovich *et al.*, 2011) used in the area and can have from 1 to 4500 mg kg⁻¹ of Sr (Otero *et al.*, 2005).

CONCLUSIONS

The translocation coefficients showed a greater metal accumulation in the submerged structure of the plant, except Sr, while the bioaccumulation coefficients showed that these plants have metal accumulation capacity from the water in Xochimilco, but they show little translocation power, a desirable characteristic in accumulating plants. Nevertheless, water hyacinth perform service as a phytoremediator by extracting the metals in the Xochimilco water as long as the water hyacinth is retrieved regularly. It

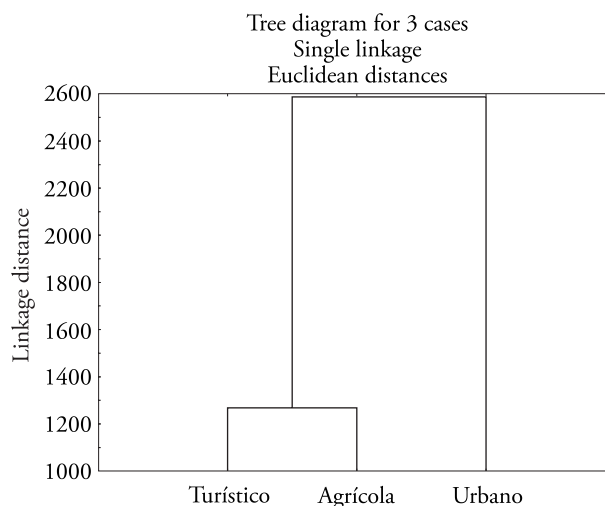


Figura 2. Dendrograma tomando como variables las concentración de todos los metales en la planta completa (aérea + sumergida).

Figure 2. Dendrogram using as variables the concentration of all metals in the whole plant (aerial + submerged).

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue realizado gracias al proyecto PE206210 otorgado a través del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME), y a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA).

LITERATURA CITADA

- Agunbiade, F. O., B. I. Olu-Owolabi, and K. O. Adebawale. 2009. Phytoremediation potencial of *Eichhornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. *Bioresource Technol.* 100: 4521-4526.
- Baker, A. J. M., and J. M. Brooks. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1: 811-826.
- Chigbo, F. E., R. W. Smith, and F. L. Shore. 1982. Uptake of arsenic, cadmium, lead and mercury from polluted waters by the water hyacinth *Eichhornia crassipes*. *Env. Poll. Series A* 27: 31-36.
- DGCOH. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. 2001. Informe mensual de gasto de operación de las plantas de tratamiento de agua residual. Mexico D. F., Mexico. 3 p.
- El-Gendy, A. S. 2008. Modelling of heavy metals removal from municipal landfill leachate using biomass of water hyacinth. *Int. J. Phytoremed.* 10: 14-30.
- EPA-3051. Environmental Protection Agency. 1994. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. Washington, D. C. USA. 30 p.
- Feng, X., S. Wu, A. Wharmby, and A. Wittmeier. 1999. Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 14: 939-946.
- Harun, N. H., P. M. Tuah, N. Z. Markom, and M. Y. Yusof. 2008. Distribution of heavy metals in *Monochoria hastata* and *Eichhornia crassipes* in natural habitats. International Conference on Environmental Research and Technology. pp: 550-553.
- Jana, S. 1988. Accumulation of Hg and Cr by three aquatic species and subsequent changes in several physiological and biochemical parameters. *Water, Air Soil Poll.* 38: 105-109.
- Jiménez, C. B. 2001. La contaminación ambiental en México. Causas, efectos y tecnología apropiada. In: Colegio de Ingenieros Ambientales de México. Femisca. Instituto de Ingeniería, U. (ed.). Limusa Noriega Editores. 926 p.
- Kabata-Pendias, A. 2000. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, USA, CRC Press, Inc. 413 p.
- Klumpp, A., K. Bauer, C. Franz-Gerstein, and M. De Menezes. 2002. Variation of nutrient and metal concentration in aquatic macrophytes along the Rio Bachoeira in Bahia (Brazil). *Env. Int.* 28: 165-171.
- Lasat, M. M. 2002. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. *J. Env. Qual.* 31: 109-120.
- Lewan, M. D. 1984. Variables controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 2231-2238.
- Litvinovich, A. V., Z. P. Nebolsina, S. E. Vitkovskaya, and L. V. Yakovleva. 2011. Effect of the long-term application of phosphoric fertilizers and ameliorants on the accumulation of stable strontium in soils and plants. *Agrokhimiya* 1: 35-41.
- Mishra, V. K., A. R. Upadhyaya, S. K. Pandey, and B. D. Tripathi. 2008. Heavy metal pollution induced due to coal mining effluent on surrounding aquatic ecosystem and its management through naturally occurring aquatic macrophytes. *Bioresource Technol.* 99: 930-936.
- Olivares-Rieumont, S., L. Lima, D. De La Rosa, D. W. Graham, I. Columbie S. J. L., and M. J. Sánchez. 2007. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) as indicators of heavy metals impact of a large landfill on the Almendares river near Havana, Cuba. *Bull. Env. Contam. Toxicol.* 79: 583-587.
- Otero, N., L. Vitoria, A. Soler, and A. Canals. 2005. Fertilizer characterization: Major, trace and rare earth elements. *Appl. Geochem.* 20: 1473-1488.
- Rai, P. K. 2009. Heavy metal phytoremediation from aquatic ecosystems with special reference to macrophytes. *Critical Rev. Env. Sci. Tec.* 39: 697-753.
- Rascioa, N., and F. Navari-Izzob. 2011. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Sci.* 180: 169-181.
- Seth, C. S. 2012. A review on mechanisms of plant tolerance and role of transgenic plants in environmental clean-up. *Bot. Rev.* 78: 32-62.
- Tiwari, S., S. Dixit, and N. Verma. 2007. An effective means of biofiltration of heavy metals contaminated water bodies using aquatic weed *Eichhornia crassipes*. *Env. Mon. Assess.* 129: 253-256.
- USEPA. 2002. EPA-822-r-02-47 Environmental Protection Agency. National recommended water quality criteria. U.S.A.
- Valipour, A., V. K. Raman, and P. Motallebi. 2010. Application of shallow pond system using water hyacinth for domestic wastewater treatment in the presence of high total dissolved solids (TDS) and heavy metals. *Env. Eng. Manag. J.* 9: 853-860.
- Vesk, P. A., and W. G. Allaway. 1997. Spatial variation of copper and lead concentrations of water hyacinth plants in a wetland receiving urban run-off. *Aqua. Bot.* 59: 33-44.
- Vesk, P. A., C. E. Nockolds, and W. G. Allaway. 1999. Metal localization in water hyacinth roots from an urban wetland. *Plant Cell Env.* 22: 149-158.

—End of the English version—

