



## Fytoremediace IV.

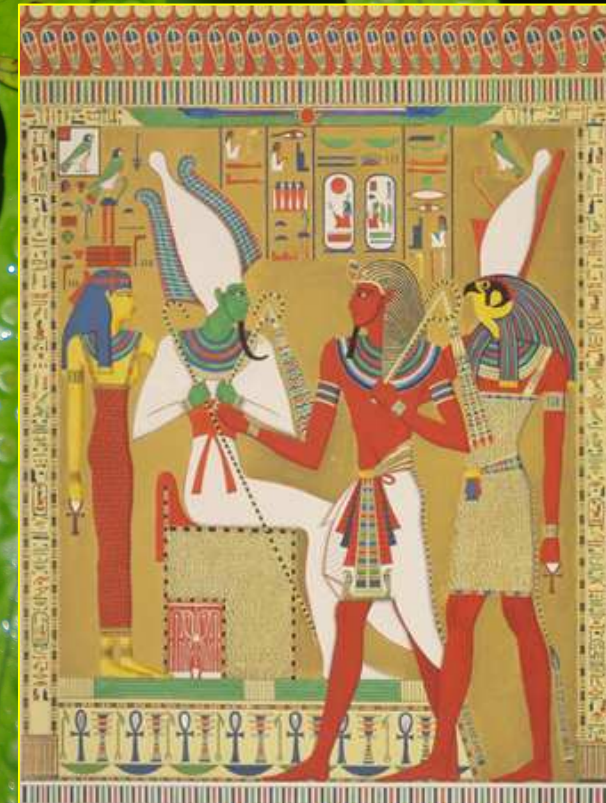
**Petr Soudek**

Laboratoř rostlinných biotechnologií  
Společná laboratoř ÚEB AV ČR, v.v.i. A VÚRV, v.v.i.  
Akademie věd České Republiky



# HISTORIE TĚŽKÝCH KOVŮ

- Použití těžkých kovů už v dávné historii
- Olovo používáno už okolo 2000 let př.n.l.
- Arsen ve starověkém Egyptě jako aditivum do barev
- 1500 let př.n.l. – Ebersův papyrus – zmínka o jedech
- Jiné kovy objeveny teprve nedávno

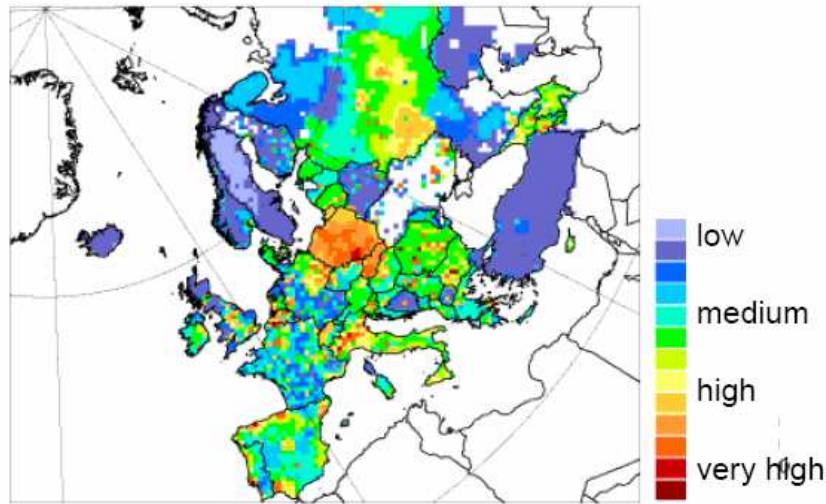




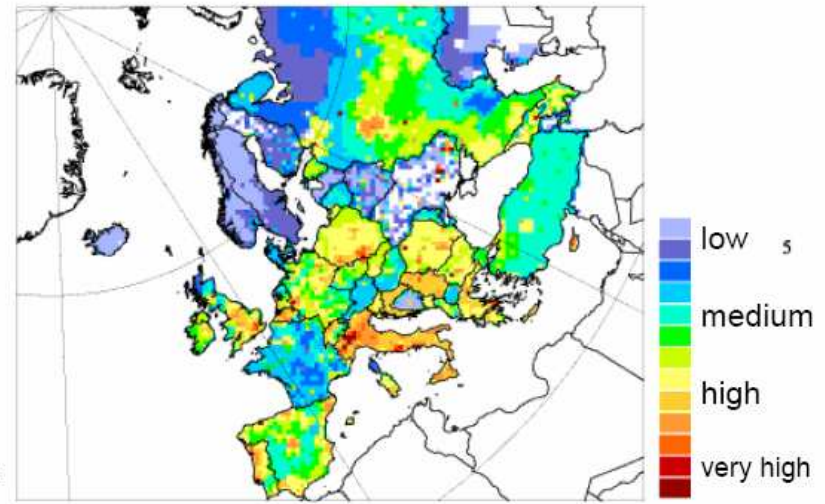
# ROZŠÍŘENÍ KONTAMINACE TĚŽKÝMI KOVY



Cadmium



Lead





# TOXICITA TĚŽKÝCH KOVŮ

- Zažívací potíže, dermatitidy, změny v krevním obraze, poškození důležitých orgánů (mozek, játra, ledviny)
- Biologický poločas
- V buňce ovlivněny biochemické procesy a poškozeny organely a buněčné membrány
- Toxický efekt dán výsledkem interakce mezi volným iontem a cílovým místem
- Chemická forma iontu, oxidační stav kovu nebo jeho ligandovou vazbou
- Vazba na buněčné membrány – transportní procesy, blokace přísunu živin
- Silná afinita na síru, atak SH, COOH a NH<sub>2</sub> skupin, k fosfátům
- Organokovové sloučeniny obvykle mnohem toxičtější, jsou lipofilní
- Akutní otravy většinou profesní
- Chronické otravy – karcinogenita, mutagenita, embryotoxicita



# CÍLOVÉ ORGÁNY TĚŽKÝCH KOVŮ

<b>Olovo</b>	dlouhé kosti, mozek, játra, ledviny, placenta
<b>Arsen</b>	centrální nervový systém, kůže, vlasy
<b>Kadmium</b>	ledviny, játra, varlata
<b>Rtuť</b>	mozek, játra, ledviny, imunitní systém
<b>Chrom</b>	příce, játra, ledviny, pohlavní orgány, kůže
<b>Nikl</b>	příce, srdce, imunitní systém, kůže



Petr Soudek - Fytoremediace IV.

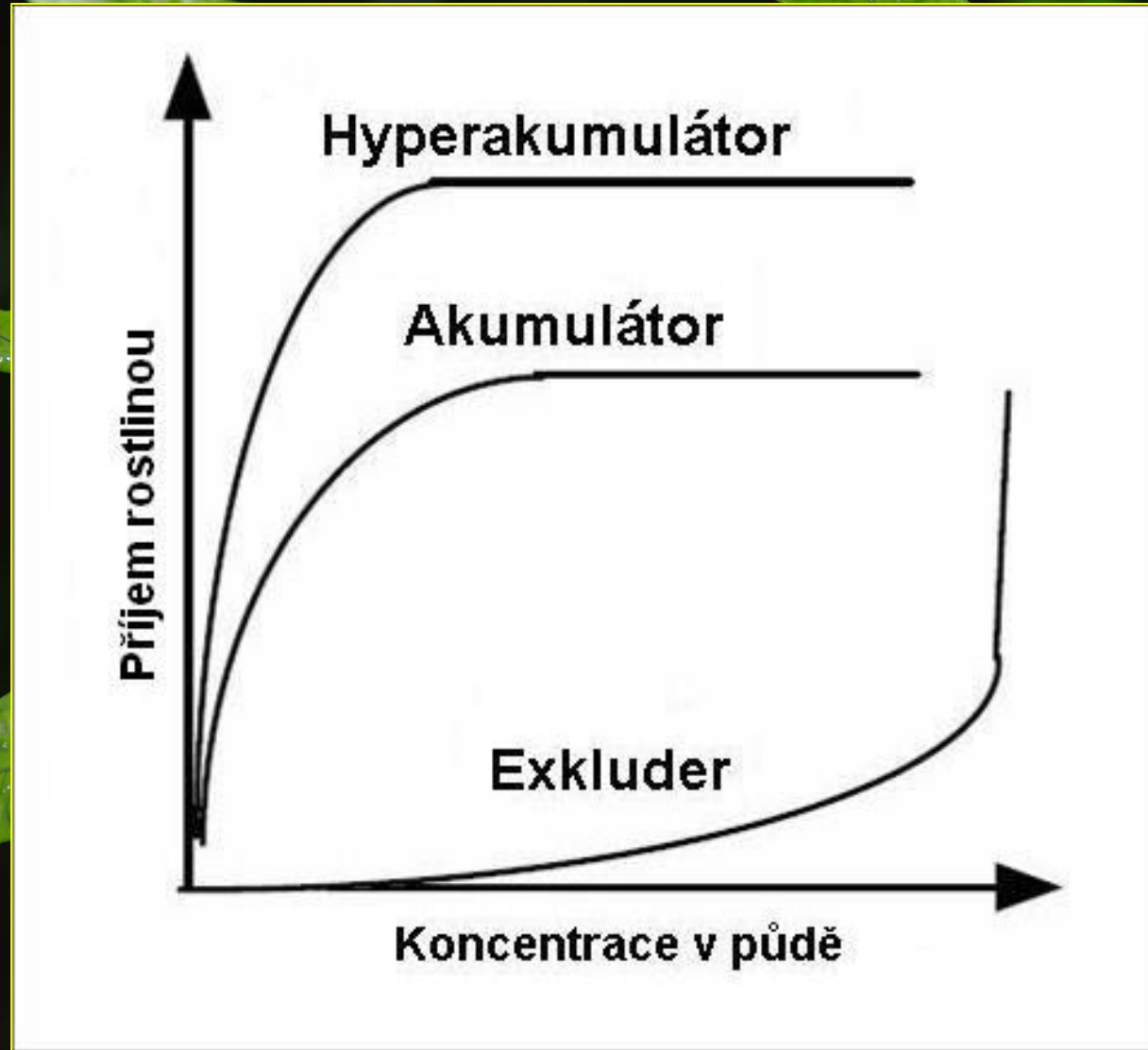


# HYPERAKUMULACE





# TYPY ROSTLIN





# HYPERAKUMULÁTORY

- První hyperakumulátor byl nalezen v roce 1948 Minguzzim and Vergnanem a jednalo se o hyperakumulátor niklu *Alyssum bertolonii*.
- *Alyssum murale* – druhá „niklová“ rostlina byla objevena ruským vědcem Doksopulem v roce 1961.
- V roce 1977 Brooks a kolektiv použili poprvé termín „hyperakumulátor“.
- Do roku 2005 bylo známo 450 hyperakumulujících rostlinných druhů.







# HYPERAKUMULÁTORY

Prvek	Nízká		Normální	Vysoká	Hyperakumulátory
Mn	5	20	400	2000	10000 – 50000
Zn	5	20	400	2000	10000 – 50000
Cd	0.03	0.1	3	20	100 – 3000
Pb	0.01	0.1	5	100	1000 – 8000
Ni	0.2	1	10	100	1000 – 40000
Co	0.05	0.2	5	50	1000 – 10000
Cr	0.05	0.2	5	50	1000 – 2500
Cu	1	5	25	100	1000 – 12500
Se	0.01	0.1	1	10	100 - 6000

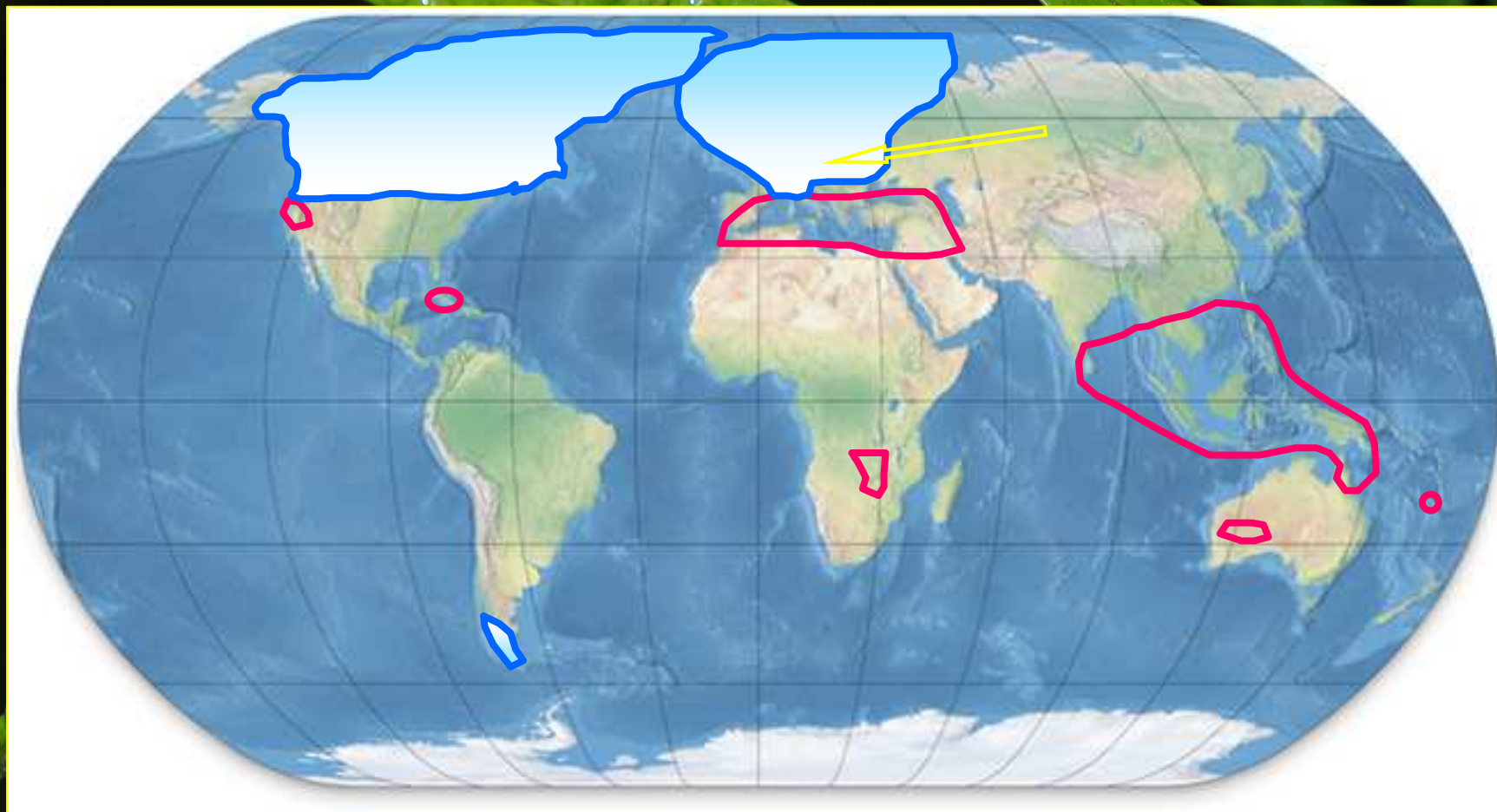
Všechna čísla jsou v  $\mu\text{g/g}$  DW rostliných listů





# ROZŠÍŘENÍ NI HYPERAKUMULÁTORŮ

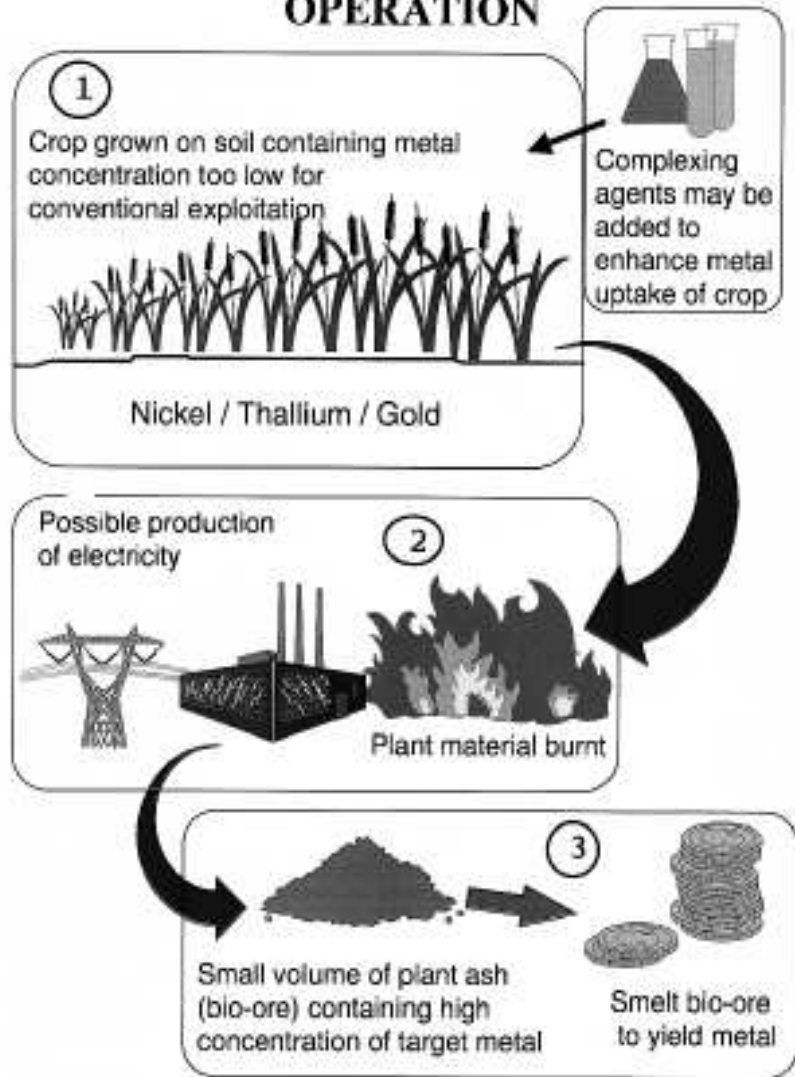
Petr Soudek - Fytoremediace IV.





# FYTOMINING

## THE PHYTOMINING OPERATION





# TOXICITA A DEFICIENCE TĚŽKÝCH KOVŮ





# KOBALT

baterie, katalyzátory, pigmenty, smalty,  
galvanické pokovování, nástrojové oceli,  
permanentní magnety

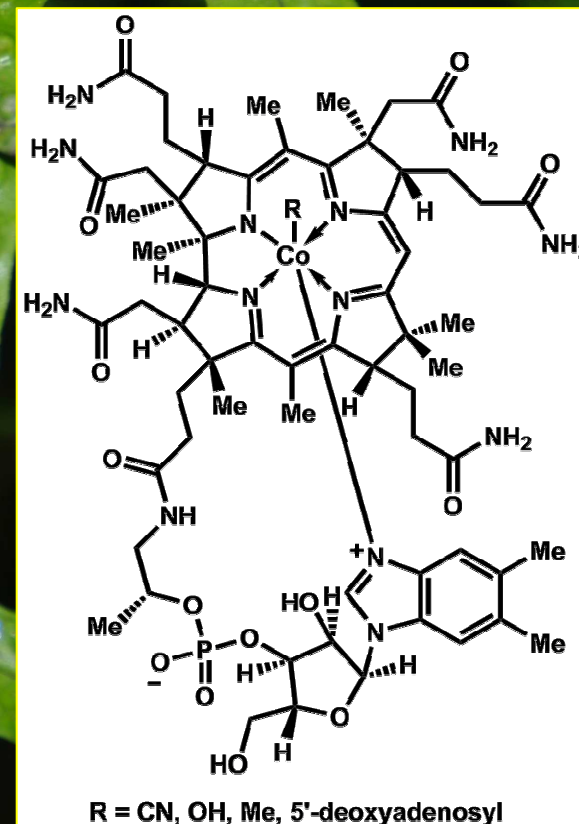
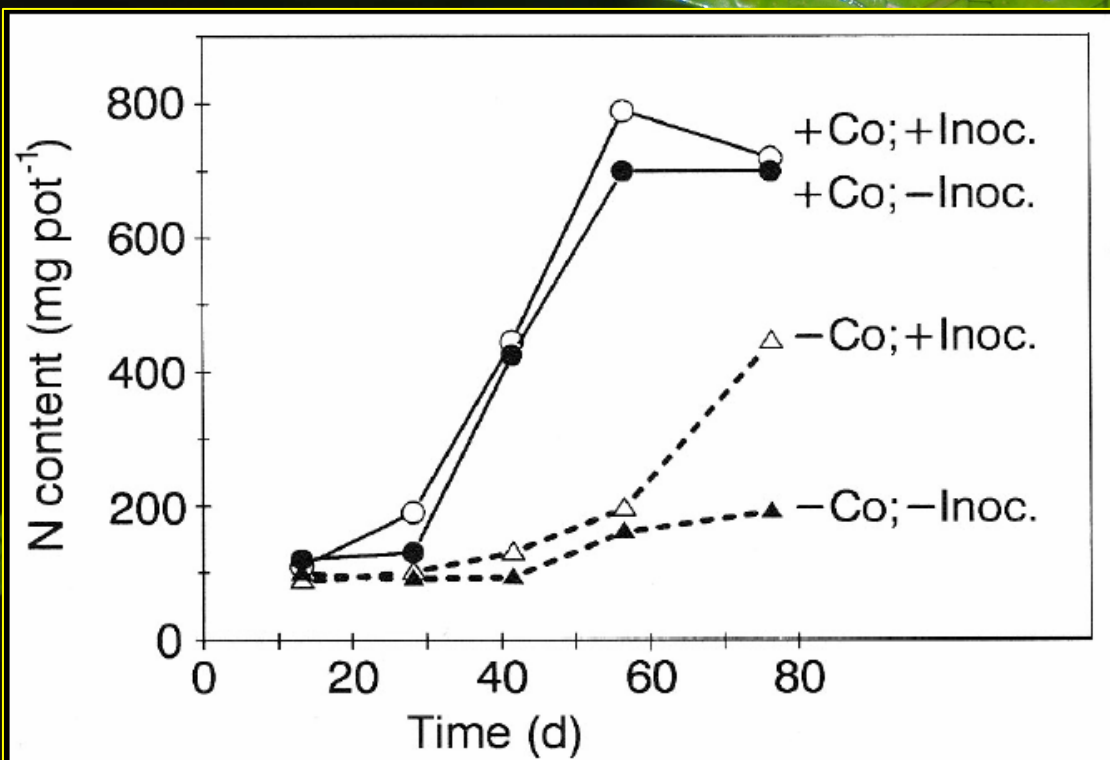


- příznaky deficitu - anémie, hubnutí, únavnost, nechutenství, zpomalení růstu
- polycytémie, hyperplázie štítnice, městnavé srdeční selhání



# KOBALT

- přechodný prvek
- intenzita příjmu a distribuce v rostlině závislá na druhu
- požadavek především u rostlin se symbiotickou fixací N – projevuje se jako deficience N
- esenciální pro mikroorganismy (vit. B12 – kobalamin) – Co(II)





# KOBALT



## Hyperakumulace:

- $>1\ 000\ \mu\text{g/g}$  (0.1 %) Co
- 26 rostlinných druhů
- Lamiaceae, Scrophulariaceae
- *Crotalaria cobalticola* –  $3010\ \mu\text{g/g}$  DW (první Co hyperakumulátor)
- *Haumaniastrum robertii* –  $10200\ \mu\text{g/g}$  DW (nejvyšší obsah kobaltu, který byl nalezen, „měděná květina“, použitelná pro biogeochemickou prospekci kobaltu)



*Haumaniastrum robertii*





# KOBALT



Vliv přídavku 0,1 ug Co / l do výživného roztoku na růst soji v symbióze s *Rhizobium japonicum*.

Deficience kobaltu

Toxicita kobaltu







# KOBALT



## Kobalt v rostlině:

- stimulace prodlužovacího růstu izolovaných orgánů
- inhibice syntézy ethylénu
- oddálení senescence listů
- zvýšení odolnost rostliny při vodním stresu
- vliv na akumulaci alkaloidů
- možná účast v syntéze chlorofylu b

## Toxicita kobaltu:

- nad  $0,4 \mu\text{g Co g}^{-1} \text{SH}$ , akumulátory  $4-10 \text{ mg Co g}^{-1} \text{SH}$
- inhibice aktivního transportu iontů
- mitotický jed
- narušení syntézy RNA, pokles obsahu DNA a RNA v buňce (aktivita nukleáz)
- opad listů, diskolorace, snížení růstu prýtu

## Některé proteiny obsahující kobalt:

Methionin syntáza

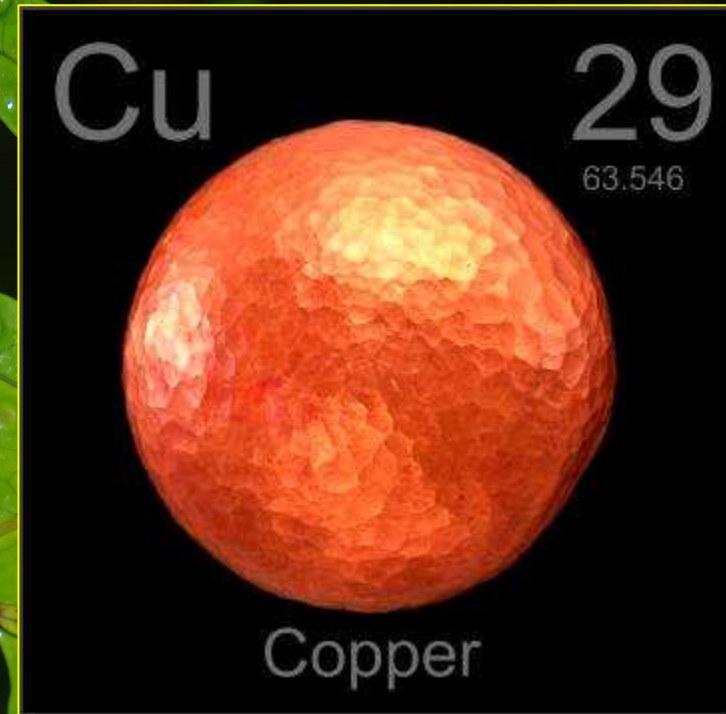
Ribonukleotidreduktáza (oxidace ribonukleotidu na deoxyribonukleotid)

Methylmalonyl-koenzym A mutáza (syntéz hemu u bakterie)



# MĚĎ

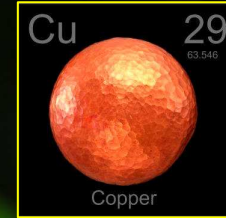
elektrotechnický materiál, slitiny (mosazi, bronzy), komunální odpad, chemický průmysl, zemědělství (fungicidy), měděné dráty a plechy



- Esenciální prvek
- Hromadí se v játrech a kostní dřeni
- Poškození jater, ledvin a krvácení do zažívacího traktu
- Wilsonova nemoc – chronická akumulace v játrech, ledvinách, mozku a oční rohovce
- Mankesova choroba – u dětí s < 3 roky, poškození nervového systému, následná fyzická a duševní retardace



# MĚĎ



- 6  $\mu\text{g/g}$  SH
- podobné vlastnosti jako Fe
- účast v oxidoredukčních reakcích v buňce  
přechody Cu(II) a Cu(I)
- příjem ve formě  $\text{Cu}^{2+}$ , dostupnost většinou  
nízká – tvorba komplexů
- pohyblivost Cu v rostlině malá, většina  
lokalizována v kořenech



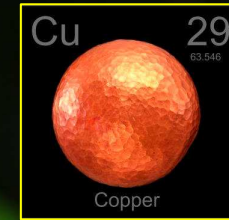


# MĚĎ



## Hyperakumulace:

- $>1\ 000\ \mu\text{g/g}$  (0.1 %) Cu
- 24 rostlinných druhů
- Cyperaceae, Lamiaceae, Poaceae, Scrophulariaceae
- Mnoho druhů jsou také hyperakumulátory kobaltu.
- *Ipomoea alpina* –  $12300\ \mu\text{g/g}$  DW (nejlepší hyperakumulátor mědi)
- *Aeollanthus biformifolius* –  $3920\ \mu\text{g Cu/g DW}$  a také  $2820\ \mu\text{g Co/g DW}$



*Celosia trigyna*



# MĚĎ



## Deficience mědi:

- poruchy tvorby reprodukčních orgánů
- zasychání špiček listů
- pokles lignifikace
- sterilita pylu

## Toxicita mědi:

- už při koncentraci vyšší než 20-30  $\mu\text{g/g}$  SH
- hyperakumulátoři mědi
- mechanismy tolerance podobné jako v případě těžkých kovů:
  - restrikce příjmu na plasmalemě
  - aktivní výdej z buňky
  - chelatace v prostoru buněčné stěny
  - vazba na složky buněčné stěny
  - chelatace v cytoplasmě
  - depozice do vakuoly



# MĚĎ



## Měď v rostlině:

- význam v oxido-redukčních reakcích
- 3 skupiny enzymů obsahujících měď:
  - **modré proteiny** – nemají oxidázovou aktivitu, účast v přenosu  $e^-$  (např. plastocyanin)
  - **nemodré proteiny** – peroxidázy, oxidují mono- a difenoly
  - **proteiny obsahující více atomů mědi** – oxidázy (např. askorbát oxidáza nebo difenoloxidáza)

## Některé proteiny obsahující měď:

### CuSOD

**Askorbátoxidáza** – oxidace askorbátu na dehydroaskorbát

**Diaminoxidáza** – degradace putrescinu a spermidinu

**Fenoloxidázy** – v buněčné stěně, syntéza ligninu



# CHROM

chemický průmysl, pigmenty do barev, ochranné prostředky na dřevo, zpracování kůže, výroba cementu, pokovování, slitiny, spalování fosilních paliv



- Cr(III) – esenciální
- Cr(VI) – toxický
- Karcinogenné (rakovina plic) a mutagenní
- Poškození jater a ledvin, vnitřní krvácení, alergické reakce

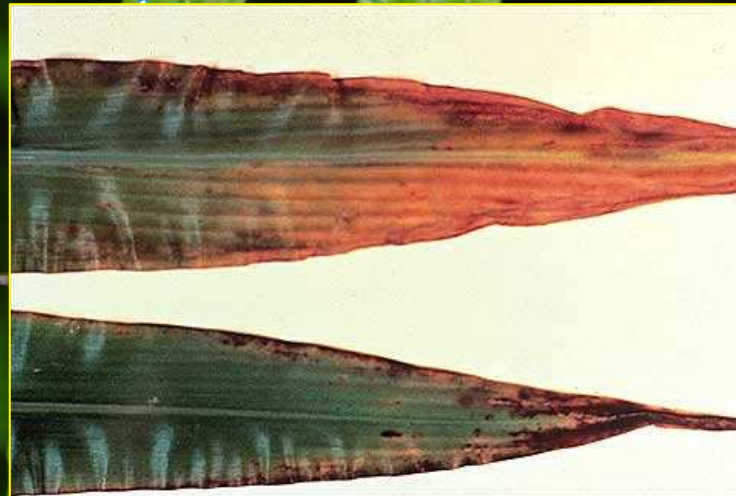


# CHROM

- Koncentrace Cr závislá na obsahu jeho rozpustných sloučenin v půdách
- Nejvíce Cr se kumuluje v kořenech, méně v listech a stoncích. Nejnižší obsahy byly zjištěny v zrně.
- Rostliny přijímají  $\text{Cr}^{6+}$ . Toxicita Cr závisí na stupni oxidace a přístupnosti přijatelných forem Cr.
- Chróm stimuluje vývoj rostlin a kladně působí na metabolismus cukrů.
- Chróm silně kumulují: mrkev, brambory, okurky, kukuřice  
nekumulují : zelí, cibule, jablka.



**Toxicita chromu**







# CHROM



## Hyperakumulace:

- $>1\ 000\ \mu\text{g/g}$  (0.1 %) Cr
- 10 rostlinných druhů

## *Leptospermum scoparium*



*Salsola kali*

- Scrophulariaceae, Graminae, Poaceae, Fabaceae, Myrtaceae
- *Leptospermum scoparium* –  $20\ 000\ \mu\text{g/g DW}$
- $48\ 000\ \mu\text{g/g DW}$  v *Sutera fodina*;  
 $30\ 000\ \mu\text{g/g DW}$  v *Dicoma niccolifera*
- Možná kontaminace vzorků  
sprašemi obsahujícími chrom





# OLOVO

úpravny rud, hutě, rafinerie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, olovnaté sklo, přídavky do glazur, zemědělství (hnojiva, insekticidy), spalování fosilních paliv, automobilový provoz (používání olovnatého benzínu)



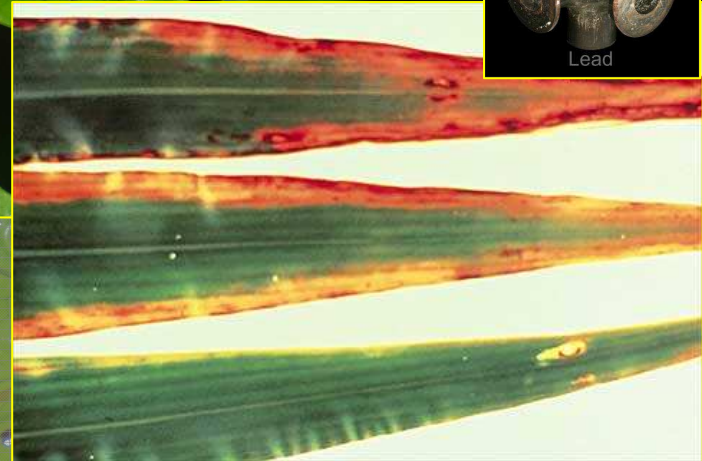
- 90 % v kostech – ovlivnění krvetvorby
- Poškození jater, ledvin a reprodukčního systému
- Působení na nervový systém zejména u dětí – mentální retardace
- Karcinogenní
- Nebezpečí pro těhotné ženy – přestup přes placentu
- Vstup požitím a inhalací (60 a 30 %)



# OLOVO

## Toxicita olova

- Přítomno ve všech rostlinách.
- Běžný jeho obsah je 2-3 mg Pb.kg<sup>-1</sup>.
- Pb rostlina přijímá pasivně a
- Příjem ovlivňuje pH a teplota.
- V rostlinách je pevně vázáno a není pohyblivé.
- V malých koncentracích stimuluje růst [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- Při vyšších koncentracích dochází k narušení metabolismu vápníku, inhibici enzymatických systémů, snížení příjmu CO<sub>2</sub> působí na buněčné dělení, omezují příjem vody.
- Při vysokých obsazích olova vznikají u rostlin chlorózy, přičemž pletiva kolem nervatury listů zůstávají zelená, později se zbarvují žlutozeleně a listy jsou zakrnělé.
- V bezprostřední blízkosti komunikací může obsah Pb dosáhnout 100-500 mg.kg<sup>-1</sup> sušiny.
- Nejcitlivější na kumulaci olova je zelenina listová.





# OLOVO

## Hyperakumulace:

- $>1\ 000\ \mu\text{g/g}$  (0.1 %) Pb
- 4 rostlinné druhy
- Plumbaginaceae, Caryophyllaceae, Brassicaceae
- *Thlaspi rotundifolium* –  $8200\ \mu\text{g/g DW}$
- *Thlaspi alpestre* –  $2740\ \mu\text{g/g DW}$
- Olovo precipituje v rhizosféře – je minimalizován jeho příjem a transport do nadzemních částí rostlin





# MANGAN

výroba oceli (desulfurační a deoxidační přísada), sklářský průmysl, pyrotechnika, barvy, galvanické články



- vliv na vývoj CNS, pohlavních orgánů a kostí
- chronická otrava po několikaměsíční (několikaleté) inhalaci aerosolů
  1. fáze - bez charakteristických symptomů
  2. fáze - psychosomatické symptomy, dysartrie, somnolence, nekontrolovatelný smích, impulsivnost, bolesti hlavy
  3. fáze - akutní psychóza maniakálního či depresivního typu, Parkinsonova nemoc
- po inhalaci aerosolů a jemného prachu s vysokým obsahem Mn „Horečka slévačů“



# MANGAN

- 50  $\mu\text{g/g}$  SH
- v rostlině v oxidačních stavech II, III, IV  
II a IV jsou stabilní  
III je nestabilní
- účast v oxidoredukčních reakcích v  
buňce přechody Mn(II) a Mn(III)
- tvorba komplexů MnATP
- příjem ve formě  $\text{Mn}^{2+}$ , dostupnost  
ovlivněna pH a redoxními podmínkami  
(podobně jako Fe)
- pohyblivost Mn v rostlině malá





# MANGAN

## Hyperakumulace:

- $>10\,000\ \mu\text{g/g}$  (1 %) Mn
- 11 rostlinných druhů
- Všechny druhy z Nové Kaledonie
- Apocynaceae, Cunoniaceae, Proteaceae
- *Macadamia neurophylla* –  $51800\ \mu\text{g/g}$  DW (nejlepší hyperakumulátor)



*Garcinia amplexicaulis*

© Bernard Sörn



# MANGAN



## Mangan v rostlině:

- význam v oxido-redukčních reakcích
  - přímá součást některých enzymů:  
SOD

V rostlině je přítomno několik isoform SOD:

**FeSOD** – dominantní chloroplastová forma

**CuZnSOD** – chloroplastová, cytoplasmatická i mitochondriální

**MnSOD** – v mitochondriích a peroxisomech

komplex vyvíjející kyslík

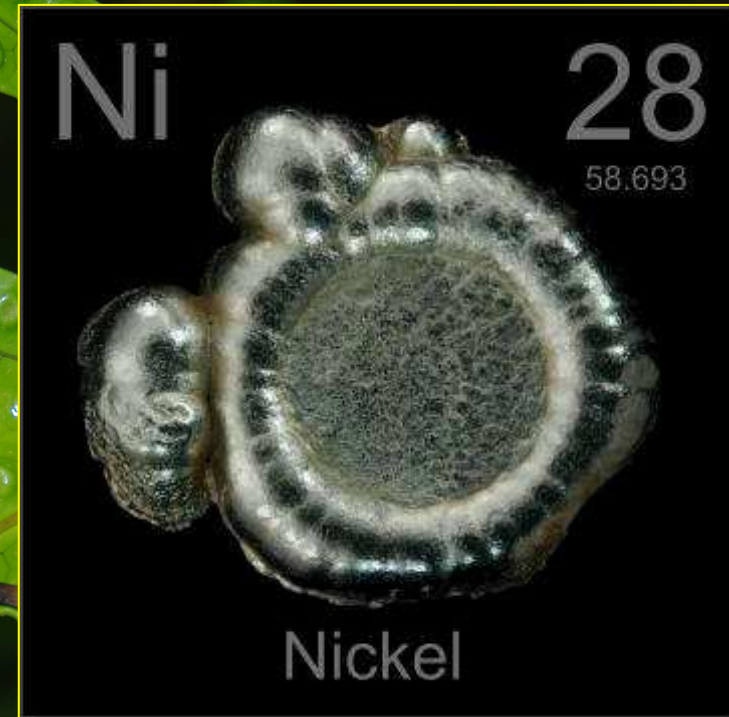
- aktivace enzymů
  - specifická:  
malátdehydrogenáza  
isocitrátdehydrogenáza  
PEPkarboxykináza (pochvy cévních svazků)
  - méně specifická (aktivace i  $Mg^{2+}$ )





## NIKL

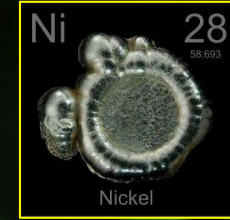
úpravny rud, hutě, rafinerie, baterie, pokovování, slitiny, kosmetické přípravky (šampony, laky na vlasy), kouření



- Prach – rakovina plic, nosní a krční sliznice
- Mutagenita prokázána pouze u zvířat
- Pokožka – dermatitidy, chronické ekzémy
- Chronické otravy – poškození srdečního svalu, ledvin a centrálního nervového systému
- Ženy citlivější než muži



# NIKL



- požadavek rostliny nízký 0,005  $\mu\text{g/g}$  SH
- toxicita nad 10-50  $\mu\text{g/g}$  SH
- chemicky příbuzný Fe a Co
- v biologických systémech pouze především jako Ni(II), existuje i jako Ni(I) a Ni(III)
- tvorba stabilních komplexů (Cys a citrát)
- Ni je součástí řady enzymů (většina bakteriálních)

## Deficience niklu:

- přímé projevy nebyly popsány

## Toxicita niklu:

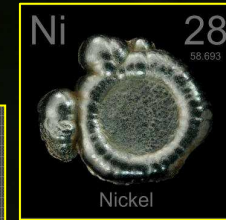
- např. při aplikaci kalu
- tolerance je charakteristická u rostlin na serpentinitech (vysoký obsah Fe, Mg, Ni, Cr a Co a velmi nízká konc. Ca) – schopnost hyperakumulace
- komplexace



# NIKL

## Hyperakumulace:

- $>1\ 000\ \mu\text{g/g}$  (0.1 %) Ni
- 290 rostlinných druhů
- Brassicaceae, Cunoniaceae, Euphorbiaceae, Violaceae, Flacourtiaceae
- *Psychotria douarrei* –  $47\ 500\ \mu\text{g/g}$  DW (nejlepší hyperakumulátor)
- Endemická flóra z Nové Kaledonie (okolo 50 druhů)
- *Sebertia acuminata* –  $17\ 750\ \mu\text{g/g}$  DW (modrozelený latex obsahuje nikl v množství  $11\ 200\ \mu\text{g/g}$  FW)



*Sebertia acuminata*



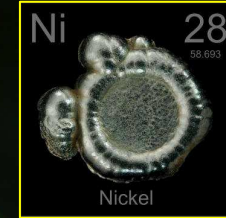
© Bernard Suprin



*Homalium austrocaledonicum*

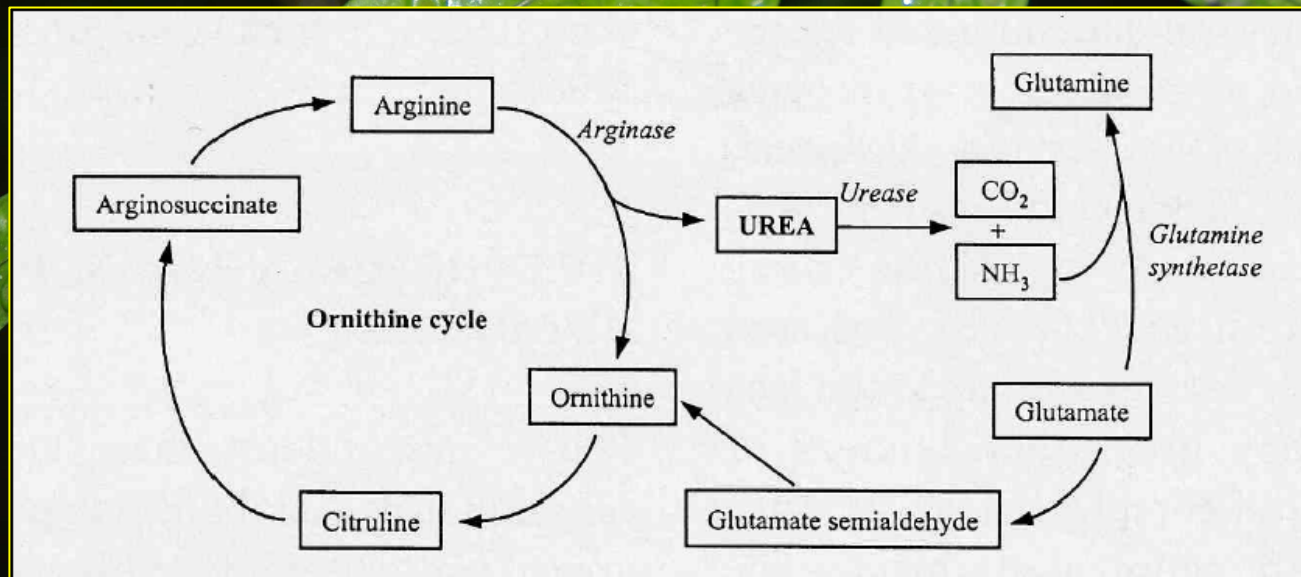
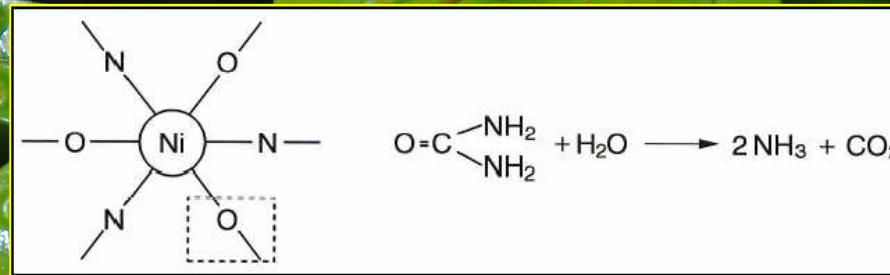


# NIKL



## Nikl v rostlině:

- Ni je součástí řady enzymů (většina bakteriálních)
- u rostlin jediný známý enzym – **ureáza**
- hexamerní enzym, každá podjednotka 2 atomy Ni
- štěpení močoviny





# ZINEK

galvanizace, pigmenty do barev a keramických glazur, slitiny (mosazi, bronzy), zemědělství, komunální odpad, kouření



- **Esenciální prvek**
- **Nedostatek zinku způsobuje poruchy při dospívání u chlapců**
- **Nízká koncentrace – dermatitidy, neuropsychické abnormality, poškození imunitního systému**
- **Vysoké koncentrace - zdravotní problémy**
- **Horečka z kovů (inhalace par ZnO) – bolesti hlavy, únava, kašel, vysoké teploty, dehydratace pocením, bílkoviny v moči**
- **Rozpustné sloučeniny – místní leptavé účinky, žaludeční potíže, zvracení, průjem**



# ZINEK

- obsah v rostlině kolem 20  $\mu\text{g/g}$  SH
- deficience při obsahu méně než 15-20  $\mu\text{g/g}$  SH, nad 200-300  $\mu\text{g/g}$  SH toxicita
- přijímán přednostně jako  $\text{Zn}^{2+}$ , při vyšším pH i jako  $\text{ZnOH}^-$
- v biologických systémech pouze jako Zn(II)
- dobrá pohyblivost v rostlině, i ve floému
- v semenech ve formě fytátů





# ZINEK

## Hyperakumulace:

- $>10\,000\ \mu\text{g/g}$  (1 %) Zn
- 16 rostlinných druhů
- 10 z 16 druhů jsou rostliny rodu *Thlaspi*
- Brassicaceae, Violaceae
- *Thlaspi calaminare* –  $39600\ \mu\text{g/g}$  DW (nejlepší hyperakumulátor)
- Kromě *Haumaniastrum katangense* jsou všechny rostlinné druhy z Evropy



*Thlaspi calaminare*



# ZINEK



## Deficience zinku:

- v přírodě častá (srážkami bohatá stanoviště, vápenité půdy), často společně s deficiencí Fe
- zkracování internodií, zmenšování listů chlorózy mladých listů

## Toxicita zinku:

- častým kontaminantem antropogenního znečištění
- zastavení elongace kořenů, chlorózy listů
- mechanismy tolerance:
  - mykorhiza
  - sekvestrace do vakuoly



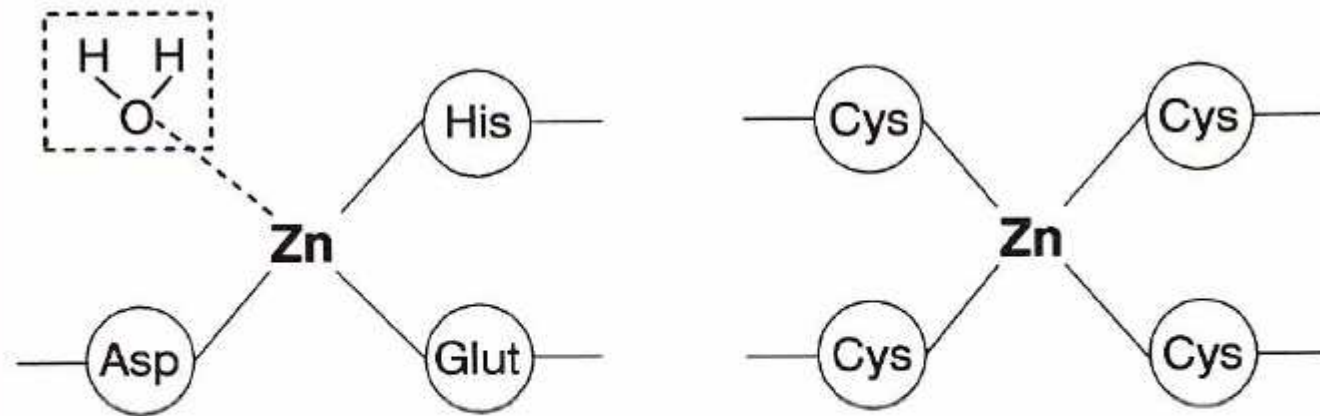


# ZINEK



## Zinek v rostlině:

- tvorba komplexů s N-, O- a S- ligandy
- strukturní i katalytická funkce v enzymech



karboanhydráza  
karboxypeptidáza

alkoholdehydrogenáza  
DNA vazebné proteiny

Další enzymy obsahující Zn:

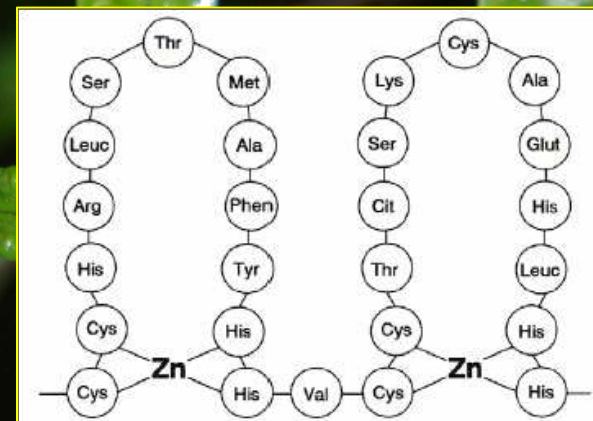
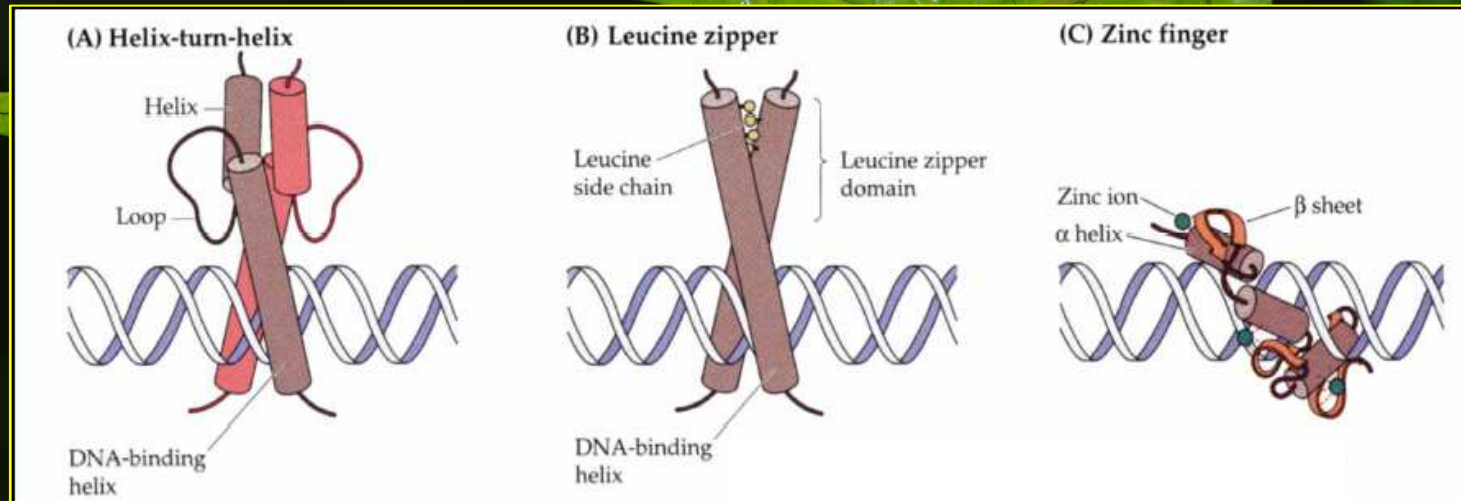
CuZnSOD  
fosfolipázy  
RNAPolymeráza  
alkalická fosfatáza



# ZINEK



**Zinek v rostlině:**  
součást DNA vazebných proteinů – transkripční faktory



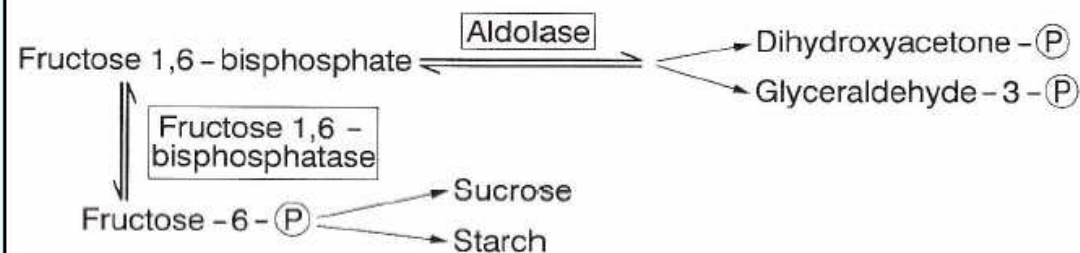
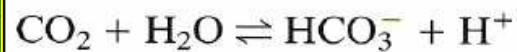


# ZINEK



## Zinek v rostlině:

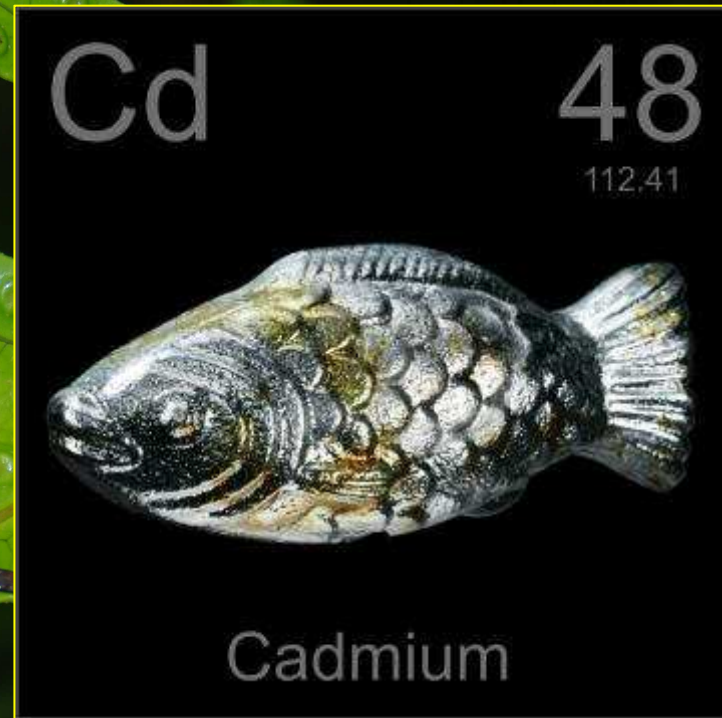
- aktivace nebo modulace aktivity enzymů
  - např. pyrofosfatáza na tonoplastu (převládá  $Mg^{2+}$  dependentní forma) význam v syntéze proteinů
  - integrita ribosomů
  - při deficienci akumulace AK
- význam v metabolismu sacharidů
  - karboanhydráza, fruktoza-1,6-bisfosfatáza nebo aldoláza
- udržování integrity plasmalemy
  - komplexy s fosfátovými a SH skupinami fosfolipidů a membránových proteinů





# KADMIUM

doprovodný kov v zinkových a olověných rudách, zemědělství (fosfátová hnojiva), pigmenty pro barvy a plasty, baterie, spalování fosilních paliv, kouření



- Může nahrazovat zinek v biochemických strukturách – inaktivace
- Vysoký krevní tlak, poškození ledvin, reprodukčních orgánů, destrukce červených krvinek, rakovina plic
- Křehnutí kostí – zborcení skeletu
- U zvířat teratogenní účinky



# KADMIUM



- Přijímá převážně jako kation  $\text{Cd}^{2+}$
- Pohyb Cd z kořenů do nadzemních částí je omezený. Lze ho snížit fosforečnou výživou, kde se předpokládá interakce Cd s P.
- V nízkých koncentracích je Cd běžnou součástí všech rostlinných tkání
- Bylo prokázáno, že Cd vede k syntéze cysteinu a methioninu v sóji.
- Příčina toxicity Cd je spojovaná s narušením enzymatické aktivity a syntézy antokyanu.
- Chlorofyl se vyznačuje schopností koncentrovat Cd.
- Symptomy toxicity kadmia: omezený růst, poškození kořenů, červenohnědé zbarvení listů, které přechází v chlorózu.
- Kadmium inhibuje také činnost nitrátreduktázy.
- Rostliny ke kadmiu citlivé: špenát, sója, kořenové zeleniny.
- Rostliny odolné: plodové zeleniny, brambory, tabák, kukuřici.
- Obecně vegetativní části rostlin obsahují větší množství Cd než semena a plody..



ERROR: ioerror  
OFFENDING COMMAND: image  
STACK: