

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Pracownia Zagrożeń Środowiska

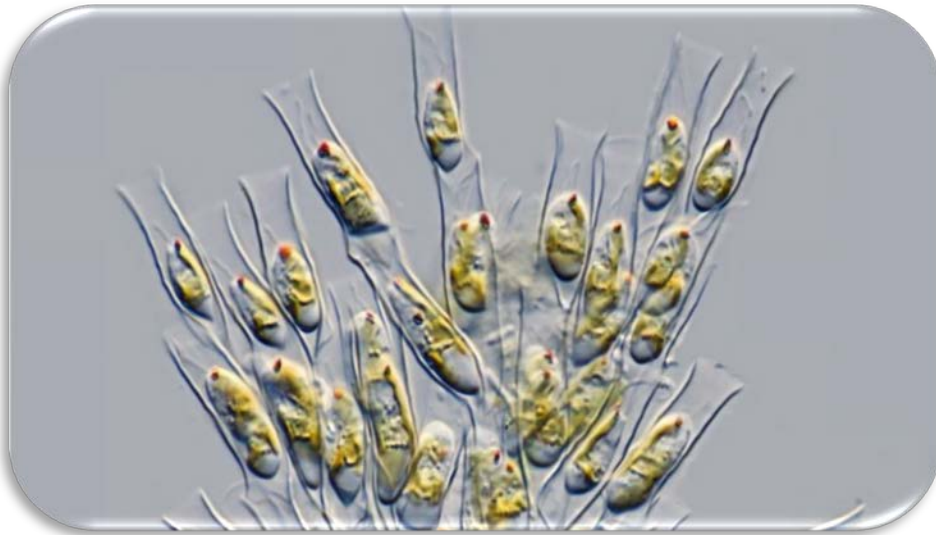


Cyjanobakterie - sprzymierzeńcy czy wrogowie?

dr Barbara Krawczyk
dr Dominik Szczukocki, prof. UŁ



Akademia Ciekawej Chemii, 26.10.2022



Złote algi (*Prymnesium parvum*) to inwazyjny glon z gromady haptofitów, rozwijający się w zasolonej wodzie.

Prymnesium parvum / Wikimedia Commons



Śnięta ryba / PAP/EPA / CLEMENS BILAN



Odra zatruta / Agencja Gazeta / Fot. Władysław Czula / Agencja Wyborcza.pl



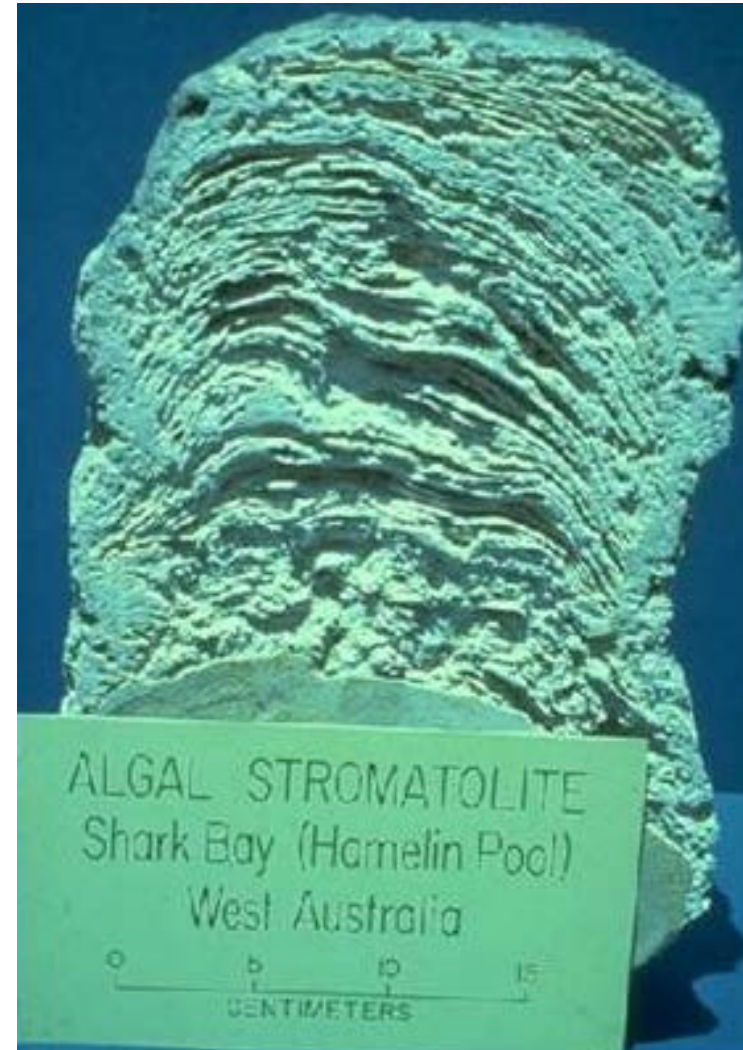
Cryptozoon



DR. JAMES HALL
New York State Geologist since 1837

James Hall

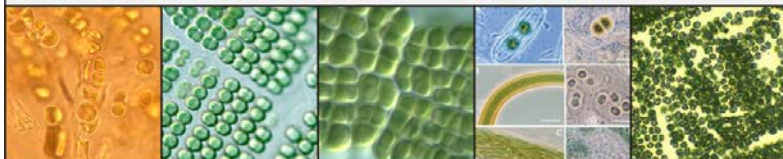
Stromatolity to formacje skalne złożone z cienkich warstewek węgla wapnia wytrąconego z wody morskiej jako efekt uboczny życia sinic. Formując i jednocześnie kontrolując wzrost stromatolitu sinice tworzą w jego powierzchniowej warstwie gęstą matę. Drobnowarstwowa, dostrzegalna gołym okiem struktura stromatolitów powstaje w wyniku interakcji procesów biologicznych i fizycznych.



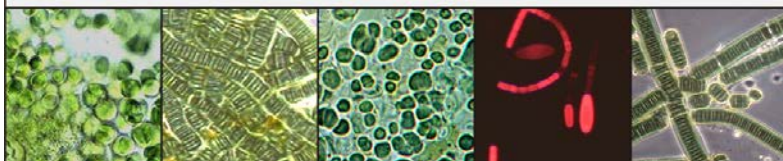


KRÓLESTWO: *PROCARYOTA* - Bezjądrowe
PODKRÓLESTWO: *EUBACTERIA* - Eubakterie
GROMADA: *CYANOBACTERIA* - Sinice
KLASA: *CYANOPHYCEAE* - Sinicowe

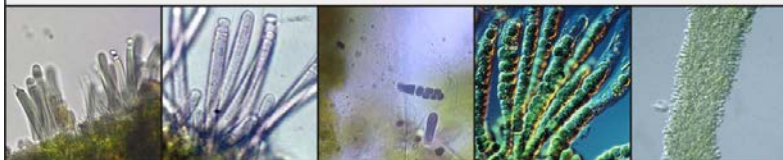
PODKLASA: *COCCOGONOPHYCIDAE* - Kokogoniowe
RZĄD: *CHROOCOCCALES* - Chrookokowce
RODZINA: *CHROOCOCCACEAE* - Chrookokowate



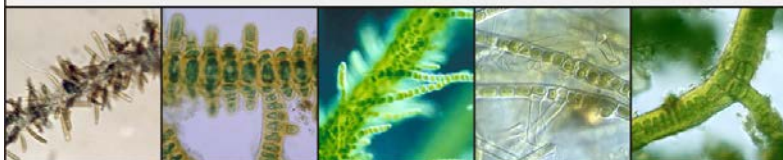
RZĄD: *PLEUROCAPSALES* - Pleurokapsowce



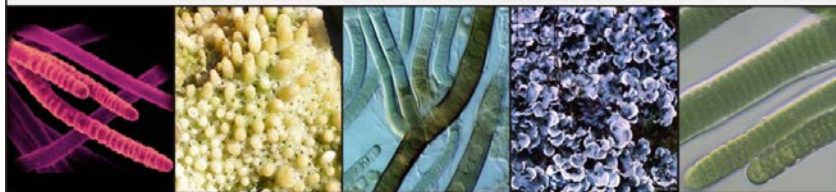
RZĄD: *CHAMAESIPHONALES* - Chamesyfonowce
RODZINA: *CHAMAESIPHONACEAE*
RODZINA: *SIPHONEMATAACEAE* - Syfonemowate



PODKLASA: *HORMOGONOPHYCIDAE* - Hormogoniowe
RZĄD: *STIGNONEMATALES* - Stigonematowce



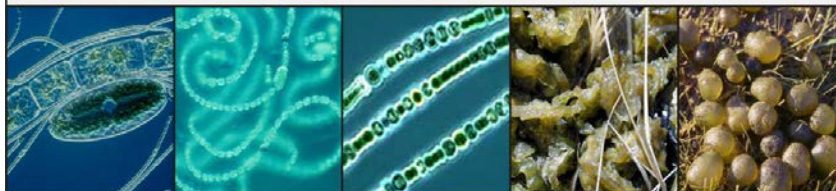
RZĄD: *NOSTOCALES* - Trzęsidłowce
RODZINA: *SCYTONEMACEAE* - Scytonemowate



RZĄD: *RIVULARIACEAE* - Rywulariowate



RZĄD: *NOSTOCACEAE* - Trzęsidłowate



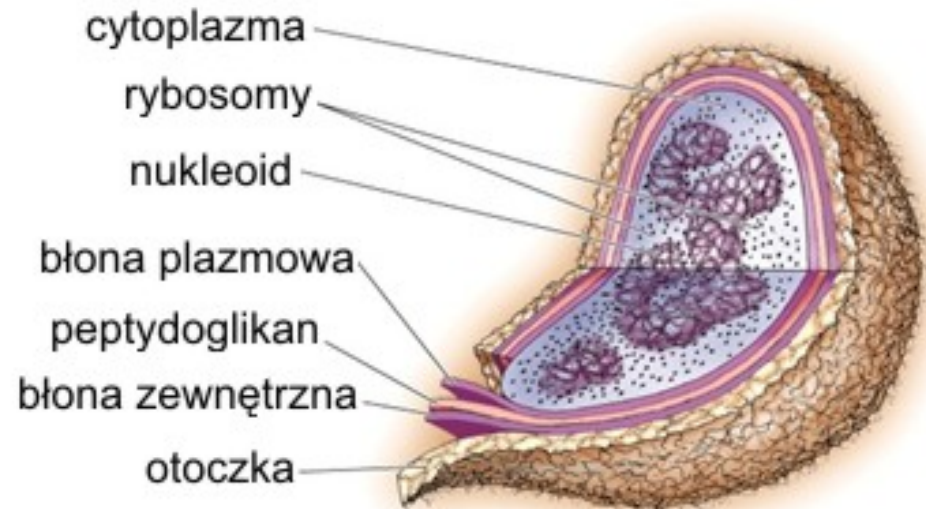
RZĄD: *OSCILLATORIACEAE* - Drgalnicowate

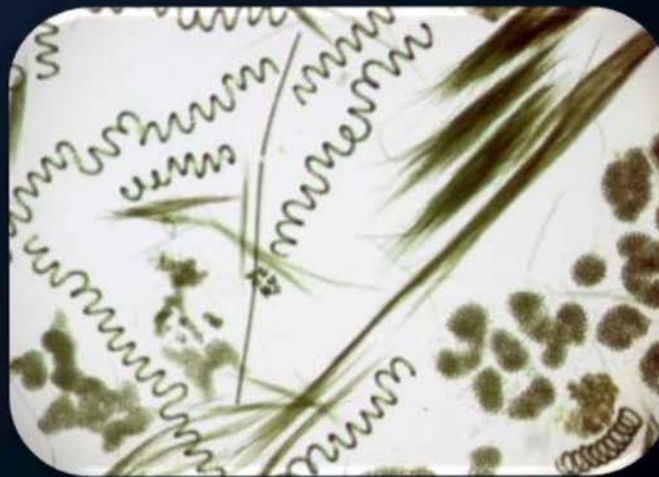




Cyjanobakterie należą do grupy organizmów cechujących się bardzo prostą strukturą komórki. Kwas dezoksyrybonukleinowy w postaci poskręcanej nici, zawierający informację genetyczną znajduje się bezpośrednio w cytoplazmie. Komórki sinic nie zawierają jądra, chromosomów, dlatego nie zachodzą w nich takie podziały jak mitoza i mejoza.

Wielkością **sinice** zbliżone są do bakterii, ich rozmiar waha się pomiędzy 0,5-50 μm , a masa mieści się w granicach $5 \cdot 10^{-12}$ - $6 \cdot 10^{-11}$ g. Sinice nie tworzące plech mają zwykle kształt kulisty, gruszkowaty (*Anabaena*), choć występują również komórki różnobiegunowe np. u rodzaju *Chamaesiphon*. Formą cylindryczną, pałeczkowatą, owalną wyróżniają się komórki tworzące plechę (*Microcystis*, *Nostoc*, *Gleotrychia*, *Aphanizomenon*).

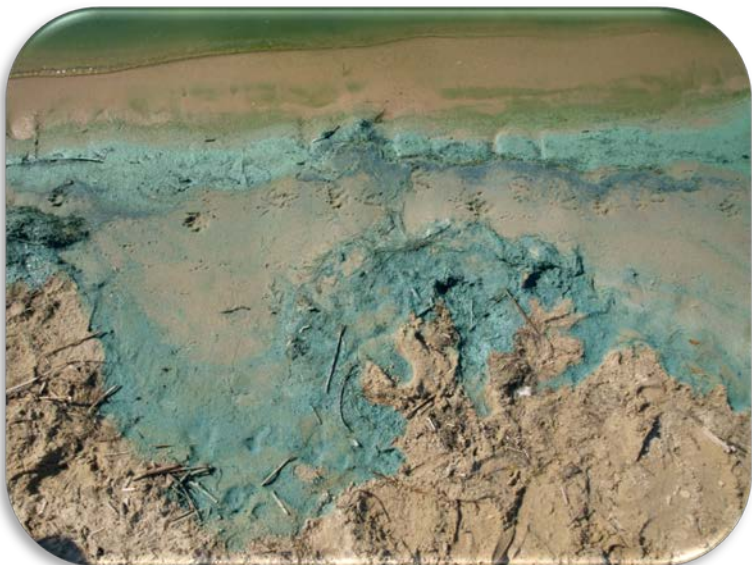




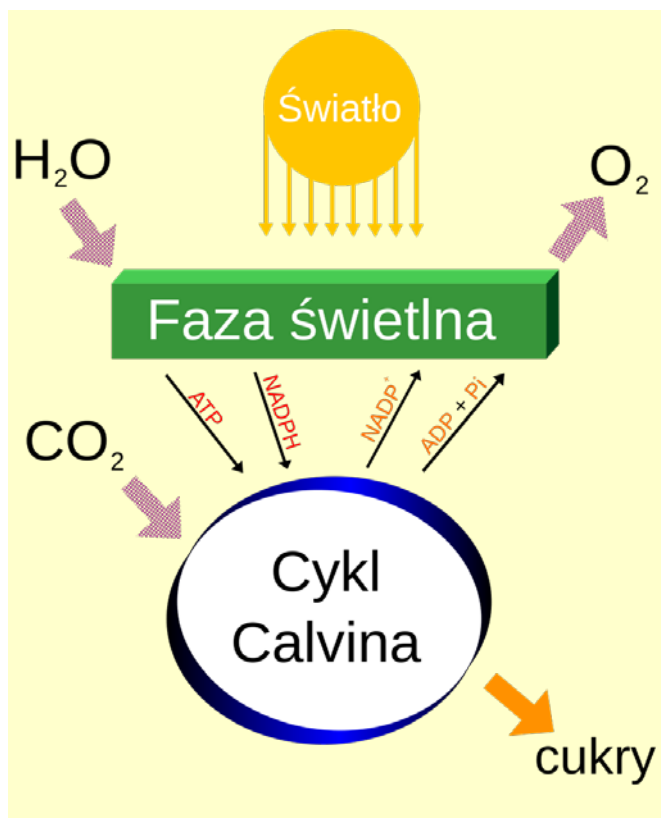
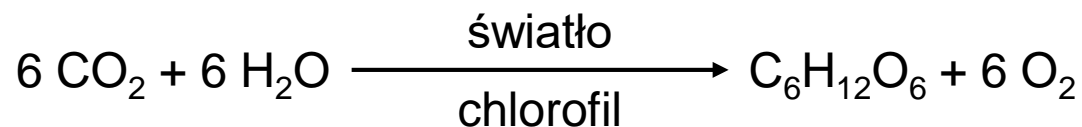


Doświadczenie:

Jak odróżnić sinice od zielenic?



Czy istniejemy dzięki cyjanobakteriom?



Fotosynteza jest jednym z podstawowych procesów biologicznych. Warunkuje ona istnienie absolutnej większości organizmów żywych na Ziemi.

Dzięki reakcjom fotosyntezy możliwa jest przemiana materii nieorganicznej (CO₂) w organiczną stanowiącą źródło energii dla organizmów heterotroficznych.

Czy istniejemy dzięki cyjanobakteriom?

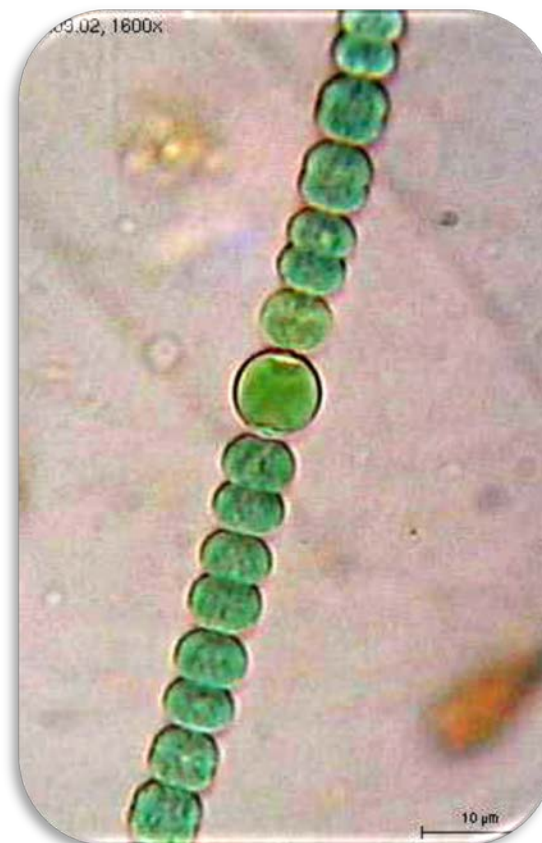


Obecny w atmosferze Ziemi tlen jest skutkiem fotosyntezy. Proces fotosyntezy jest jednym z czynników ustalających poziom CO_2 w atmosferze ziemskiej.

Proces fotosyntezy, jaki zapoczątkowały sinice, utorował drogę rozwoju dla tych wszystkich organizmów, które do życia potrzebują tlenu.

W wyniku fotosyntezy w ciągu roku na Ziemi gromadzone jest 100 mld ton węgla w postaci związków organicznych.

Cała energia zawarta w paliwach kopalnych (np. węgiel, torf, ropa, gaz ziemny) pochodzi z procesu fotosyntezy, który zachodził w roślinach przez miliony lat.





Doświadczenie:

Czy sinice wytwarzają tlen?

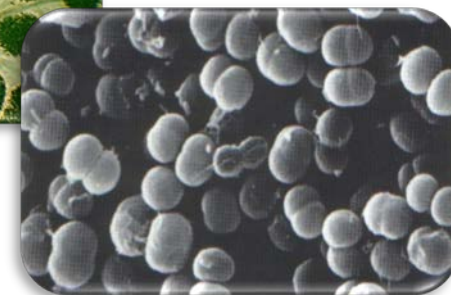
Problem zakwitów sinicowych w zbiornikach wodnych

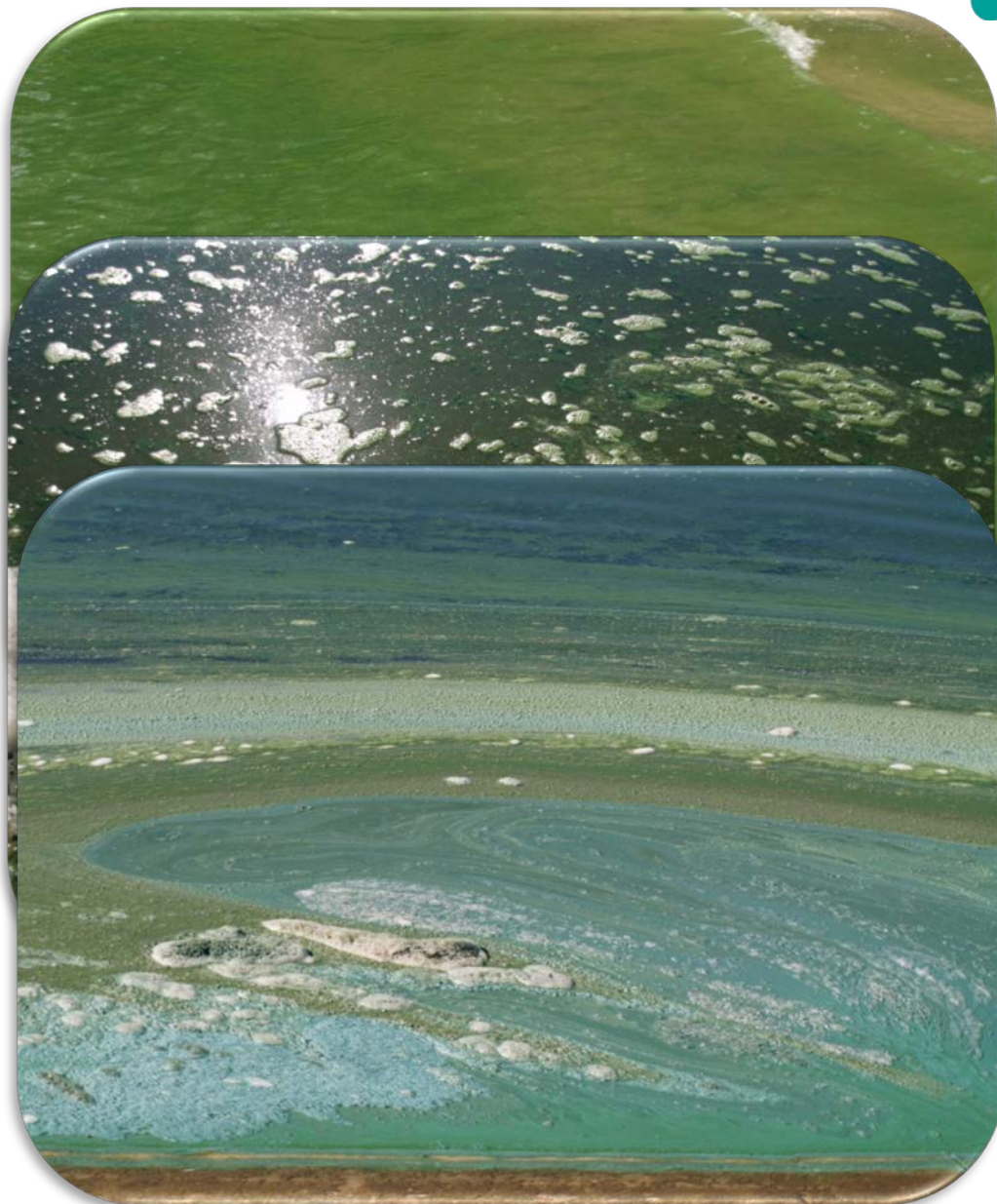
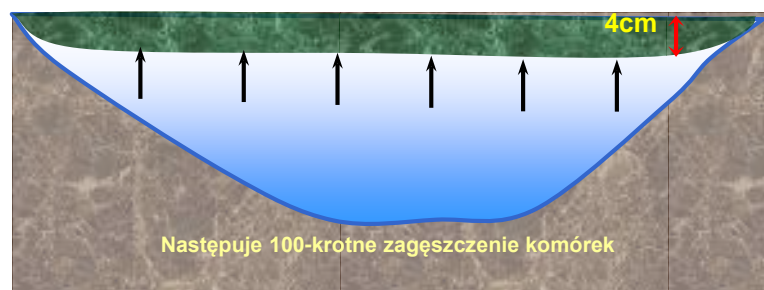
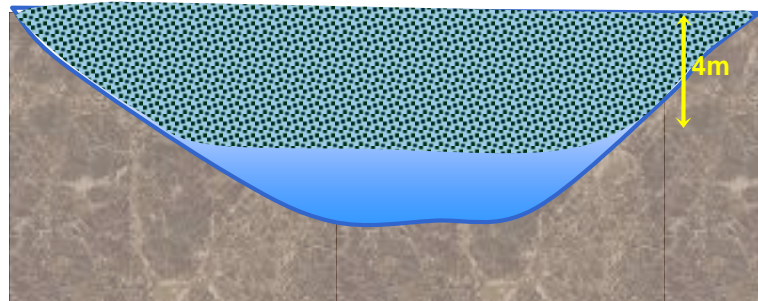


Zakwity sinic powstają zwykle w wyniku **eutrofizacji** na powierzchni śródlądowych zbiorników wodnych w okresie późnego lata oraz wczesnej jesieni, przyjmując postać zielono-niebieskiego kożucha lub piany.

Obecność cyjanobakterii w wodach stanowi źródło zagrożenia dla życia i zdrowia ludzi oraz zwierząt spożywających skażoną wodę. Poza tym są one czynnikiem zaburzającym równowagę biologiczną w ekosystemach wodnych.

Występowanie toksyn sinicowych w zbiornikach, które są źródłem zaopatrzenia w wodę dla dużych ośrodków miejskich, oraz ich bardzo wysoka trwałość i stabilność chemiczna, postawiła nowe problemy przed stacjami uzdatniania wody, jak też laboratoriami zajmującymi się analizą jakości wody pitnej.







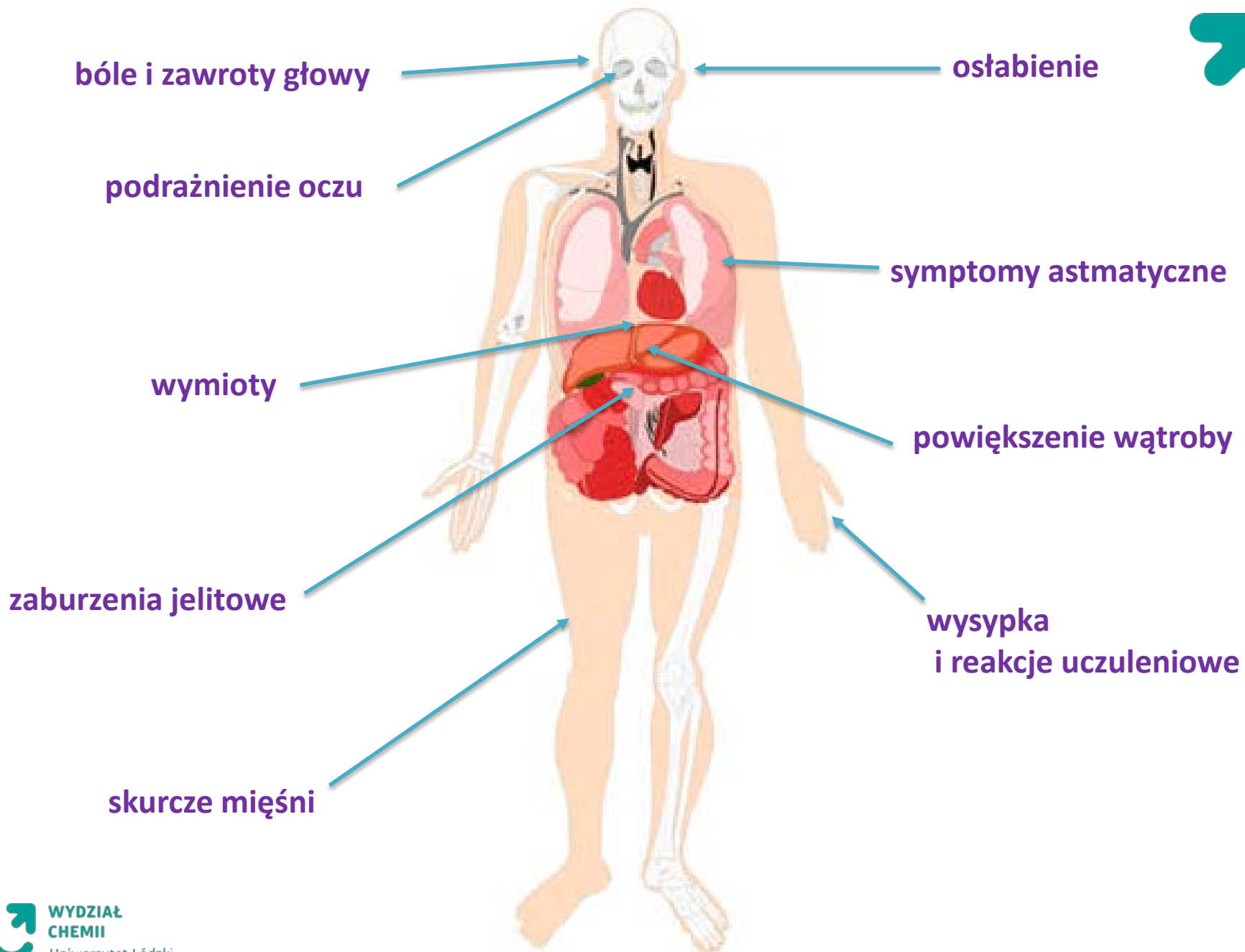


Rok	Miejsce	Zdarzenie
1931	Rzeka Ohio (USA)	Bardzo liczne zatrucia pokarmowe u ludzi (<i>Tisdale, 1931</i>)
1960-90	Harare (Zimbabwe)	Zakwity <i>Microcystis</i> – choroby układu pokarmowego u dzieci (<i>Zilberg, 1966</i>)
1979	Palm Island (Australia)	Zakwit <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> traktowany CuSO_4 – do szpitala trafia 140 dzieci i 10 dorosłych osób z objawami zatrucia pokarmowego i podrażnieniem nerek (<i>Falkoner, 1993 i 1994</i>)
1981	Zb. Malpas (Australia)	Zakwity <i>Microcystis</i> traktowane CuSO_4 , wzrost poziomu gamma glutamylotransferazy we krwi szczególnie u dzieci (<i>Falkoner i in., 1993</i>)
1988	Zb. Itaprica (Brazylia)	Zakwity <i>Microcystis</i> i <i>Anabaena</i> – zatrucie 2000 osób (z których zmarło 88 osób), głównie dzieci pijących przegotowaną wodę po uzdatnieniu (<i>Teixera i in., 1993</i>)
1996	Caruaru (Brazylia)	Zakwity <i>Aphanizomenon</i> , <i>Oscillatoria</i> , <i>Spirulina</i> – objawy zatrucia u 117 z 136 pacjentów oddziału dializy, u 100 pacjentów wykryto ostre uszkodzenie wątroby, na skutek czego ponad 50 osób zmarło (<i>Pouria i in., 1997</i>)

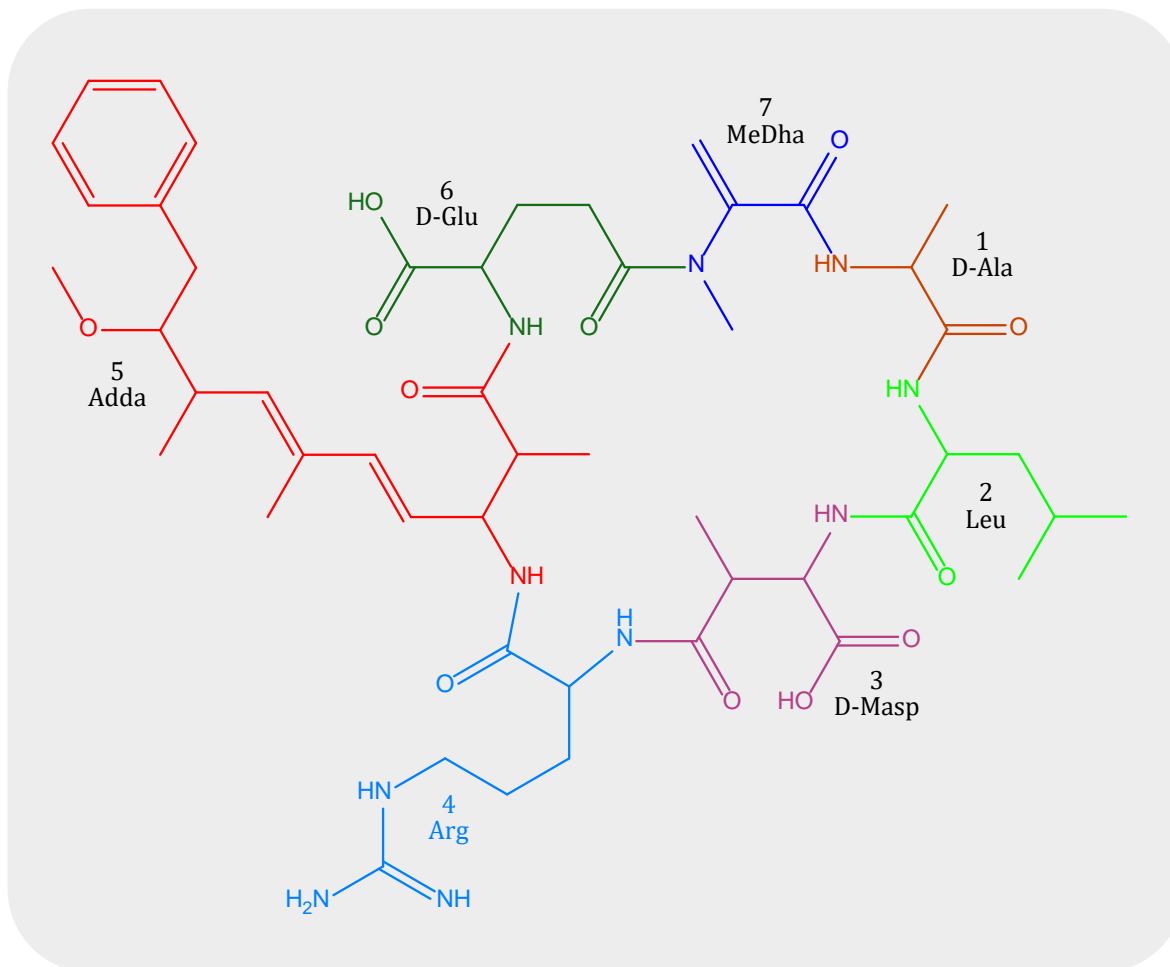


Substancja toksyczna	LD ₅₀ (μg/kg)
Cyjanek sodu	15000
Cyjanek potasu	10000
Strychnina	500
Mikrocystyna-RR	600
Mikrocystyna-AR	200-400
Mikrocystyna-FR	200-400
Mikrocystyna-WR	150-200
Mikrocystyna-YR	100-200
Mikrocystyna-YA	100
Mikrocystyna-LA	50
Mikrocystyna-LR	50
Nodularina	30-50
Anatoksyna-a	200
Anatoksyna-a(s)	20
Afanatoksyna I (NeoStx)	10
Afanatoksyna II (Stx)	10

Porównanie toksyczności znanych
trucizn i najważniejszych
cyjanotoksyn



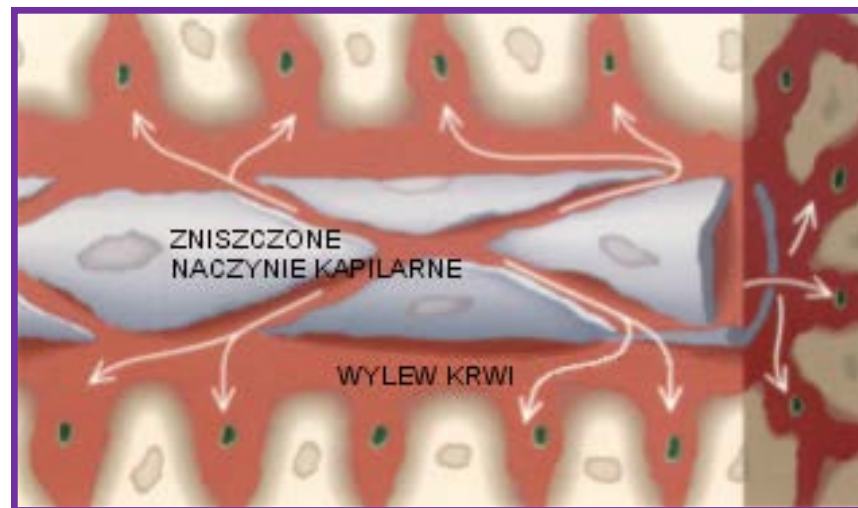
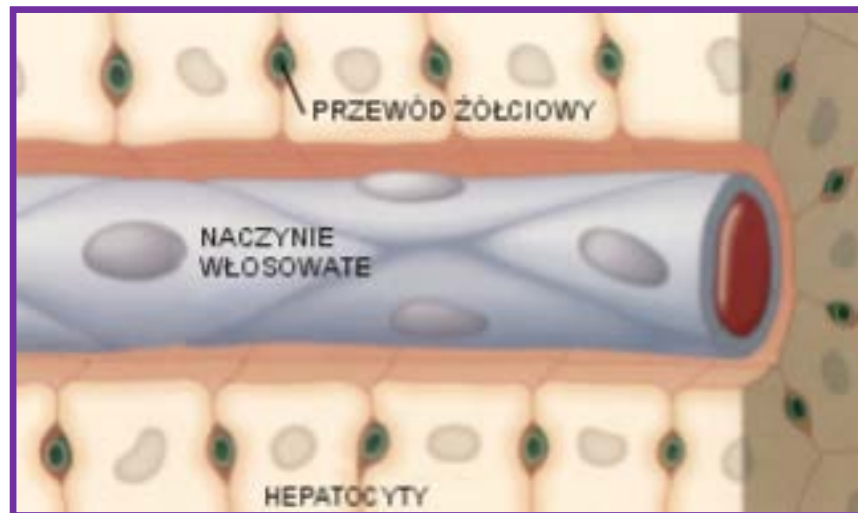
Najpowszechniejsze wśród toksyn sinicowych są **mikrocystyny**. Obecnie scharakteryzowano około 90 wytworzonych przez sinice toksyn, z których najbardziej znaną jest mikrocystyna-LR. Pozostałe naturalnie występujące mikrocystyny różnią się głównie obecnością innych L-aminokwasów (m.in. alaniny, tyrozyny) w miejscach L-leucyny i L-argininy. Inna struktura cząsteczek implikuje niekiedy mniejsze właściwości toksyczne albo zupełny brak toksyczności.





Działanie toksyczne hepatotoksyn

- ✓ LD_{50} (mysz, iniekcja dootrzewnowa): 50-500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ masy ciała
- ✓ Dzięki przenośnikom żółciowym dostaje się do krwi i jest transportowana do hepatocytów
- ✓ Powoduje zmiany w filamentach i zniszczenie wewnętrznej struktury wątroby, krwotok wewnątrzwątrobowy, a następnie śmierć
- ✓ Dawki pikogramowe przyjmowane wielokrotnie są przyczyną nowotworów wątroby (inhibituje fosfatazy proteinowe)





Wątroba myszy potraktowana ekstraktem z *Planktothrix agardhii* (mikrocystyny)

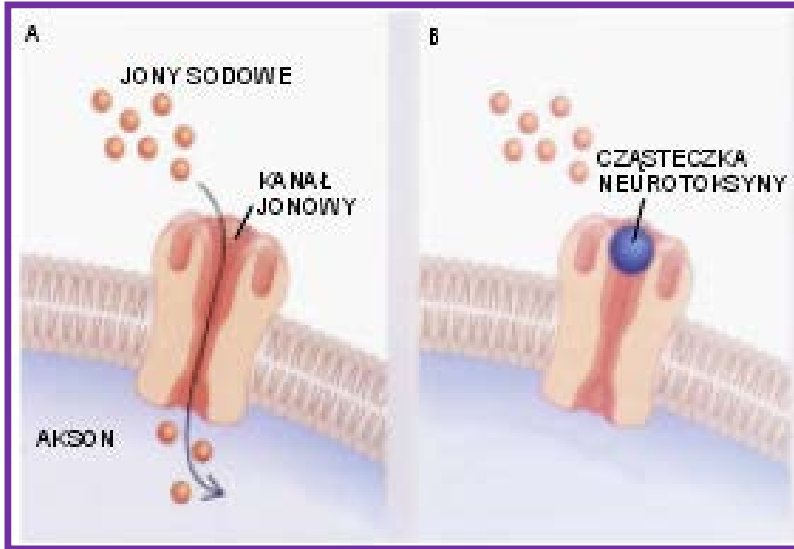
Wątroby myszy potraktowane ekstraktem z *Cylindrospermopsis raciborskii* (cylindrospermopsyna) o różnym stężeniu



Wątroba jesiotra po działaniu mikrocystyny



Działanie toksyczne neurotoksyn

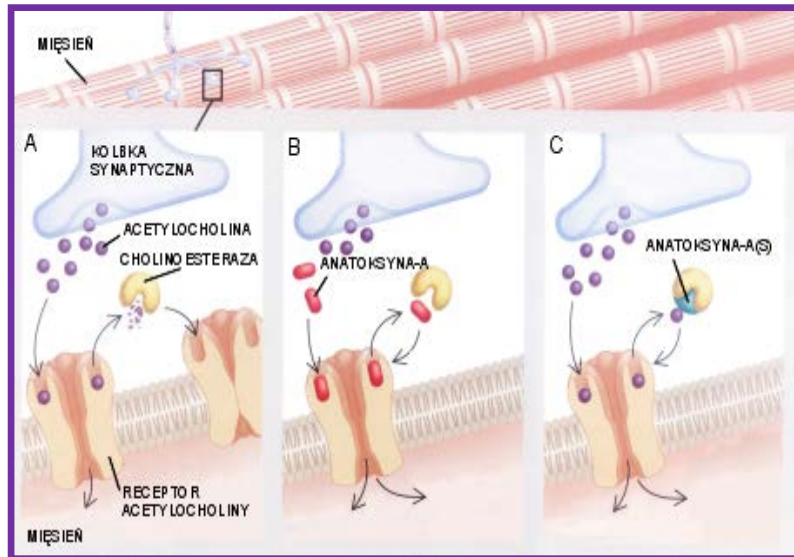


✓ LD_{50} (mysz, iniekcja dootrzewnowa):
10-200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ masy ciała

✓ Saksytoksyny blokują kanały jonowe odpowiedzialne za przewodnictwo sygnałów nerwowych i skurcze mięśni (podobnie jak botulina)

✓ Anatoksyna-a blokuje receptory acetylocholinę kanału jonowego, uniemożliwiając wiązanie acetylocholinę

✓ Anatoksyna-a(s) blokuje miejsce centrum aktywnego cholinesterazy, uniemożliwiając rozkład acetylocholinę (0,16 $\mu\text{g}/\text{mL}$ inhibituje enzym całkowicie w ciągu 2 min.)

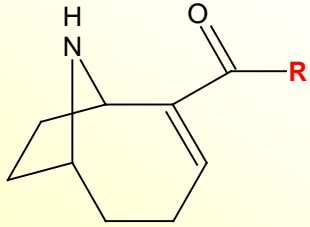




Toksyny sinicowe mają też niespecyficzne działanie na ludzi powodując podrażnienia skórne, alergie, wysypki, zapalenie spojówek itp.

Kąpiel w kwitnącej wodzie powoduje wysypkę, gorączkę i wymioty, czasem nawet drżenie mięśni czy utrudnienia w oddychaniu. W wyniku kontaktu z toksynami potrzebna jest pomoc lekarska.

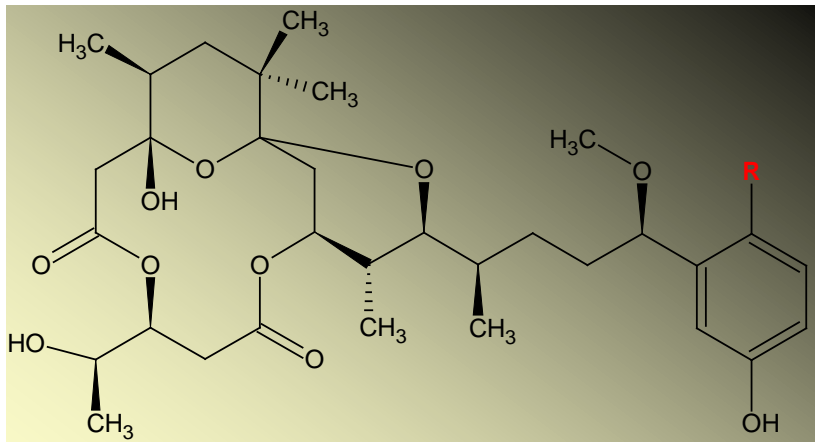
Anatoksyny



R=CH₃ anatoksyna-a

R=CH₂CH₃ homoanatoksyna

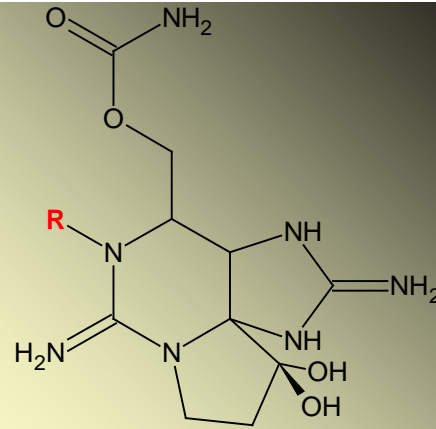
Aplyzjatoksyny



R=Br aplyzjatoksyna

R=H debromoaplyzjatoksyna

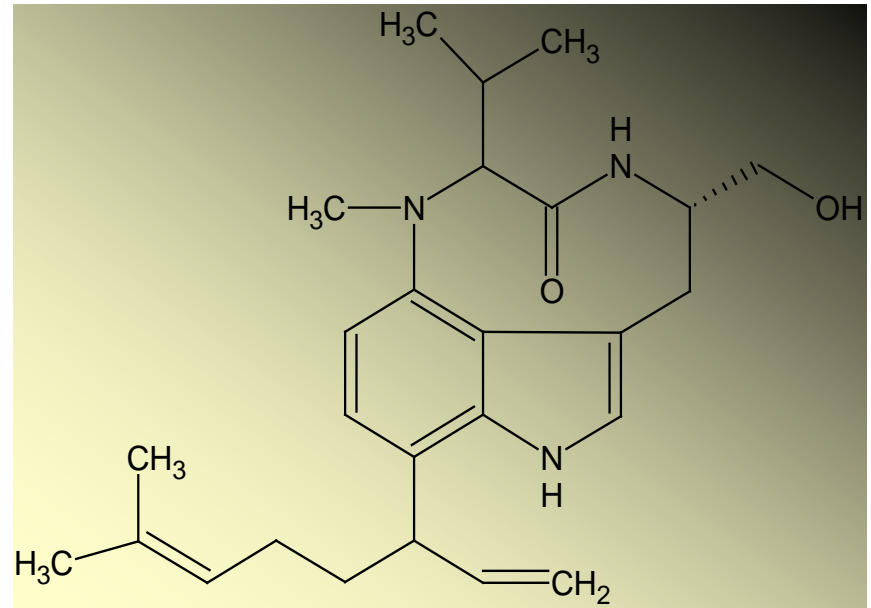
Saksytoksyny



R=H saksytoksyna (afanatoksyna I)

R=OH neosaksytoksyna (afanatoksyna II)

Lyngbiatoksyna-a



Działania ograniczające zawartość cyjanotoksyn w wodach



Ograniczenie przyczyn masowego występowania sinic

- ✓ obniżenie stopnia eutrofizacji wód
- ✓ wzrost napowietrzania i destryfikacji mas wodnych
- ✓ biomanipulacja (wprowadzanie konkurentów i konsumentów)
- ✓ użycie algicydów i koagulantów

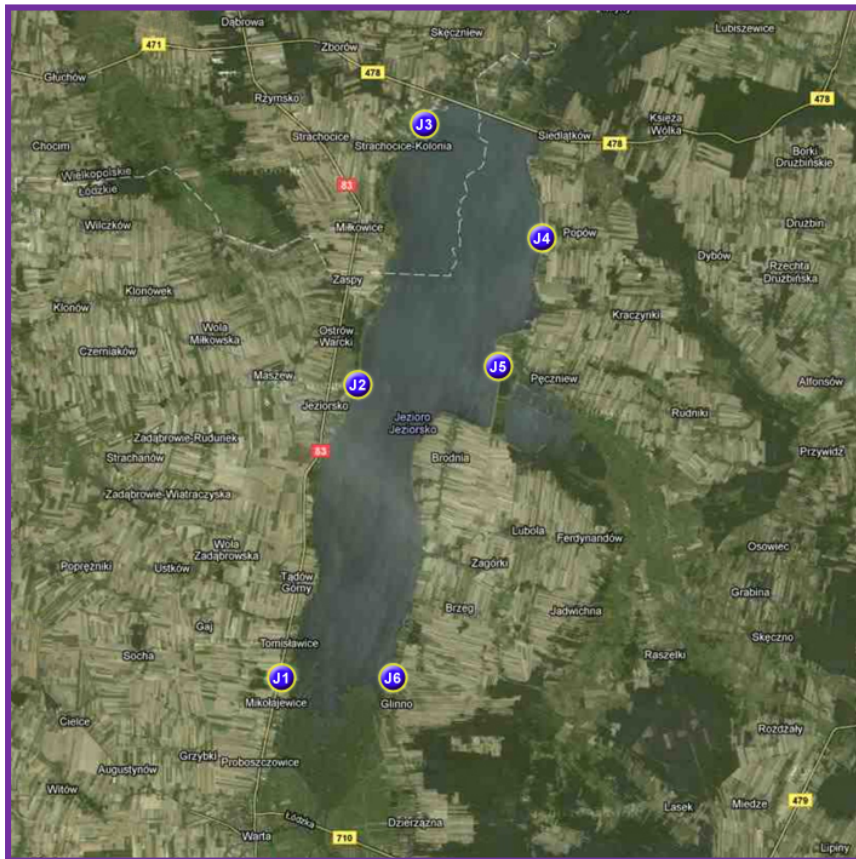
Uwaga! Praktycznie nie istnieją metody usuwania komórek sinic, które jednocześnie zapobiegałyby uwalnianiu ich toksyn do środowiska

Uzdatnianie wody, pozwalające na usunięcie śladowych ilości mikrocyzyn z wody pitnej



Monitoring zbiorników retencyjnych województwa łódzkiego

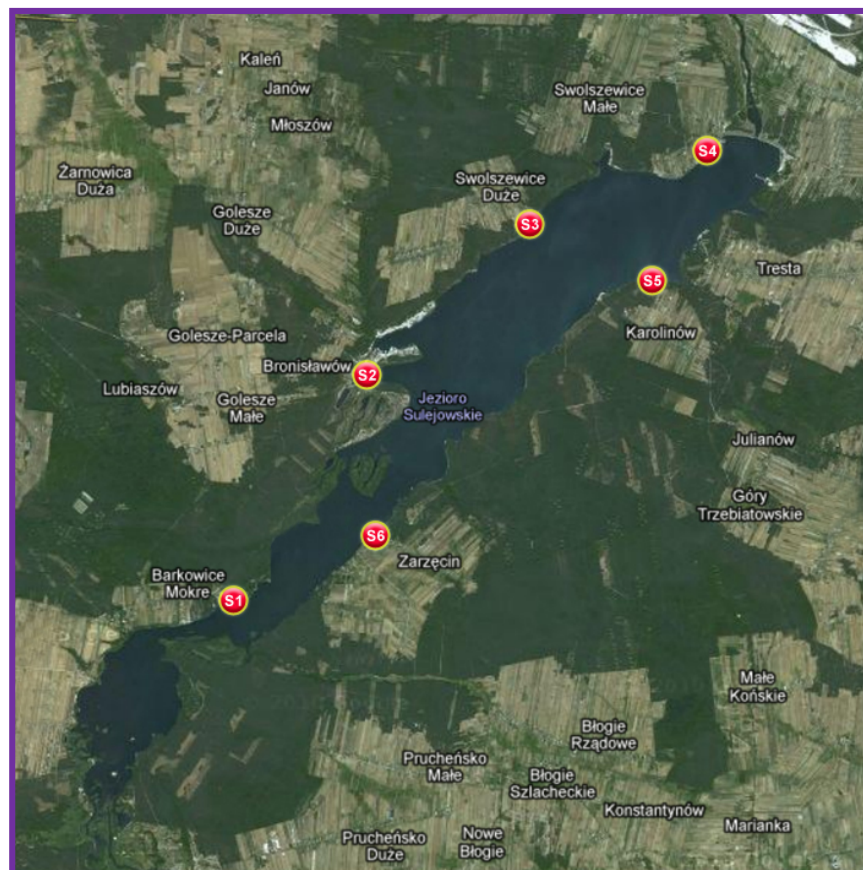
**Badania chemiczne nie tylko w laboratorium,
czyli jak prowadzić pomiary w terenie**



Zbiornik Jeziorsko



Zbiornik Sulejowski





Ujęcie wody w Bronisławowie



Ujęcie wody na Pilicy w Tomaszowie Maz.





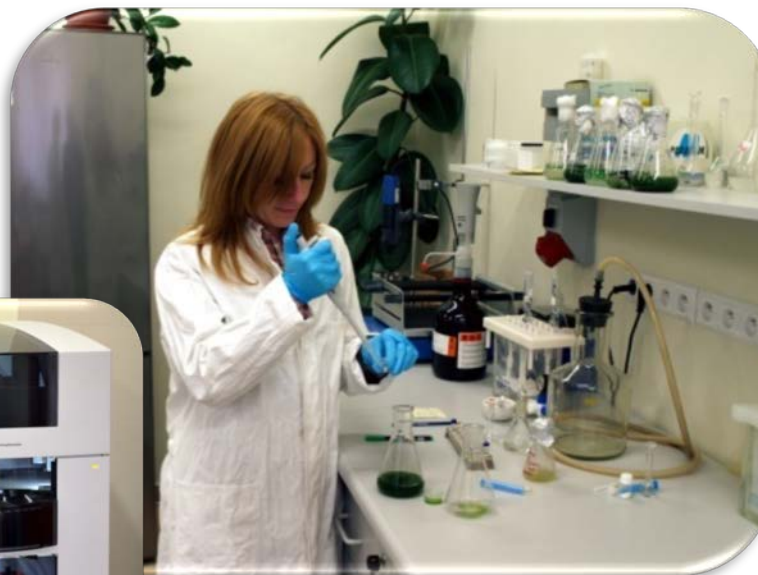




Doświadczenie:

**Jak szybko zmierzyć zawartość azotanów
i jonów amonowych?**

**Nowoczesne technologie
w służbie chemikom-analitykom**



Czy cyjanobakterie są nam potrzebne?



- Ponad 50% morskich szczepów sinic wytwarza związki biologicznie czynne. Są bogate w aminokwasy, witaminy z grupy B, witaminę E, β -karoten, żelazo, wapń
- Wykazują aktywność przeciwko HIV (*Lyngbya lagerhaimanii* i *Phormidium tenue*)
- Wykazują aktywność przeciwnowotworową - substancje zabijające komórki nowotworowe poprzez wywołanie apoptozy
- Scytonemina - właściwości przeciwzapalne i bakteriostatyczne. To pigment zewnętrznych osłonek sinicy *Stigonema spp.*, który chroni je przed promieniami słonecznymi
- potencjalny producent substancji zwalczających takie choroby jak astma, artretyzm, cukrzyca i inne
- neurotoksyny w kosmetologii, przy zwalczaniu zmarszczek

Czy cyjanobakterie są nam potrzebne?



- Mogą służyć jako bioindykatory w oszacowaniu stanu zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi
- Mogą pomagać w utylizacji ścieków komunalnych i przemysłowych, być stosowane jako bionawóz, karma dla zwierząt
- Sinice podczas procesu wiązania azotu wydzielają do środowiska związki azotowe (aminokwasy i peptydy). Fakt ten został wykorzystany przez niektóre rośliny, które dzięki temu wchodzą z sinicami w symbiozę (np. rośliny okrytozalążkowe, wątrobowce, zielenice, grzyby tworząc porosty)





Spirulina - „najbogatsza zielona żywność na ziemi” (60 - 63% białek)

Zawiera także witaminy A, B, C, D, E, K i inne. Spirulina jest bogata w magnez i beta-karoten.

Spirulina jest wspomniana jeszcze wcześniej w okolicach jeziora Czad w IX wieku podczas istnienia państwa Kanem-Bornu i nadal jest obecna w codziennym życiu mieszkańców tego rejonu, suszona do ciastek zwanych "Dihe" lub "Die". Spirulina jest zbierana z małych zbiorników wodnych i stawów wokół jeziora Czad.

Spirulina była prawdopodobnie źródłem pożywienia dla Azteków w XVI wiecznym w Meksyku, zbierana była z jeziora Texcoco suszona i sprzedawana w postaci ciasteczek, zostało to opisane przez żołnierzy Hiszpańskich. Aztekowie nazywa ją "Tecuitlatl", co oznacza "odchody kamienia".





Sinice i glony jako producenci ekopaliwa?

Biopaliwo to paliwo powstałe z przetworstwa biomasy - produktów organizmów żywych np. roślinnych, zwierzęcych czy mikroorganizmów.






Biopaliwa dzielimy na:

- pierwszej generacji (*konwencjonalne*) – produkowane są z cukru, skrobi, lub oleju roślinnego
- drugiej generacji (*ulepszone*) – produkowane są z biomasy ligninocelulozowej. Obecnie opracowuje się wiele biopaliw drugiej generacji, np.: etanol celulozowy, biowodór, biometanol czy olej napędowy z drewna
- trzeciej generacji (*zielone węglowodory*) – to biopaliwa produkowane z glonów i innych mikroorganizmów.

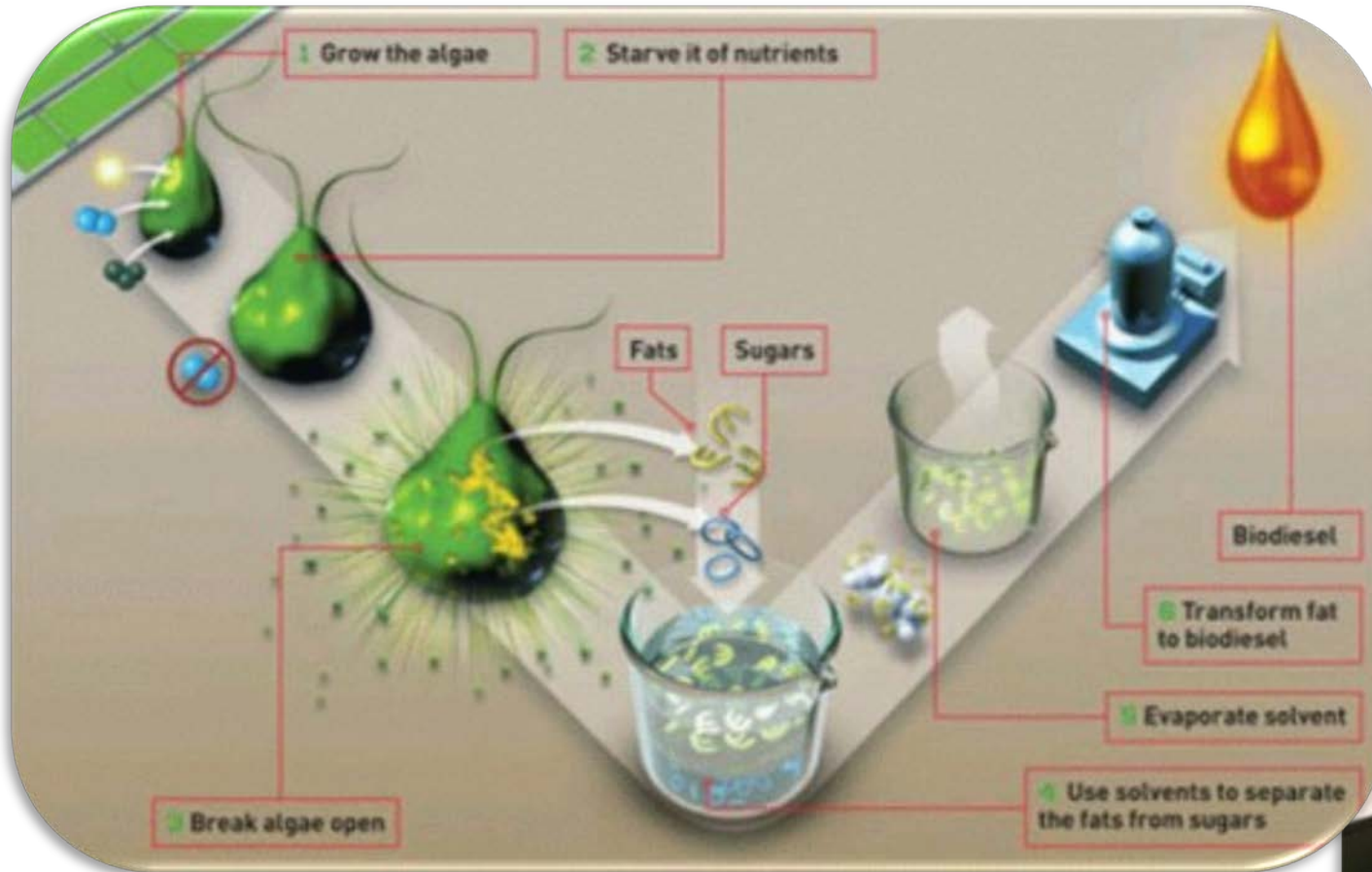


Przeprowadzone w USA szacunki wykazały, że gdyby hodowano glony na powierzchni 6 mln ha (0,4% powierzchni uprawnej USA) to ilość wyprodukowanego z nich oleju pokryłaby zapotrzebowanie światowe na paliwa motorowe.

Hodowla może być prowadzona w stawach zlokalizowanych na bezużytecznych gruntach lub w zamkniętych bioreaktorach, w środowisku wód zasolonych oraz pochodzących ze ścieków i w pobliżu zakładów emitujących gazy spalinowe bogate w CO₂.

Oil Source	Biomass (Mt/ha/yr)	Oil Content (% drymass)	Biodiesel (Mt/ha/yr)	Energy Content (boe/1000ha/day)
 Soya	1-2.5	20%	0.2-0.5	3-8
 Rapeseed	3	40%	1.2	22
 Palmoil	19	20%	3.7	63
 Jatropha	7.5-10	30-50%	2.2-5.3	40-100
 Microalgae	140-255	35-65%	50-100	1,150-2,000

mt = metric tons, ha = hectare, boe = barrel of oil equivalents





- ✓ W optymalnych, sztucznie polepszonych warunkach, w naturalnym oświetleniu fotosynteza glonów przewyższa 30 razy wydajność najbardziej wydajnych upraw
- ✓ Jednokomórkowe zielenice w optymalnych laboratoryjnych warunkach mogą podwajać biomasę co 6 godzin, w warunkach „rolniczych” co 20 godzin
- ✓ Wysoką wydajność fotosyntezy uzyskuje się dzięki zwiększeniu stężenia CO_2 , którego najczęściej brakuje w celowej uprawie. System taki może jednocześnie oczyszczać ścieki i redukować emisję CO_2 z gazów spalinowych



Algi charakteryzują się bardzo szybkim wzrostem, pozwalają też na bardzo efektywne wykorzystanie terenu - z jednostki powierzchni można uzyskać 30x więcej energii niż z biopaliw 1 czy 2 generacji. US Department of Energy oszacował, że do pokrycia obecnego zapotrzebowania USA na paliwa wystarczy uprawa glonów na biopaliwo na powierzchni zaledwie 40000 km², czyli 0.2% terenu kraju.





Zalety wykorzystania alg

- ✓ do wzrostu potrzebują ditlenku węgla, wody, słońca i substancji odżywczych, jak azotany i fosforany dostarczane nawet w postaci ścieków komunalnych
- ✓ pochłaniają ditlenek węgla, a w efekcie spalania "morskiego" biopaliwa do atmosfery dostają się tylko niewielkie ilości CO₂
- ✓ mogą wytworzyć 10-100 razy więcej tłuszczów niż popularne rośliny oleiste
- ✓ nie potrzebują ziemi uprawnej, na której można uprawiać zboża (ciągłe powiększanie areału upraw kukurydzy czy soi na biopaliwa jest powodem drastycznych podwyżek cen żywności)
- ✓ algi można hodować nawet na pustyni

Firmy w USA to m.in. Algenol Biofuels, Solazyme Inc., PetroAlgae, Solix Biofuels.

Firma AlgaeLink rozpoczęła budowę plantacji glonów pod hiszpańskim Cadiz, a odbiorcą biopaliwa pozyskanego z alg będą linie lotnicze KLM.

W grudniu 2010 r. podano do wiadomości publicznej, że na Uniwersytecie w Adelajdzie wyizolowano gen, który pozwoli na przemysłową produkcję biopaliwa z alg.



Pracownia Zagrożeń Środowiska
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
e-mail: pzs@uni.lodz.pl
www.chemia.uni.lodz.pl

Dziękujemy za uwagę