

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

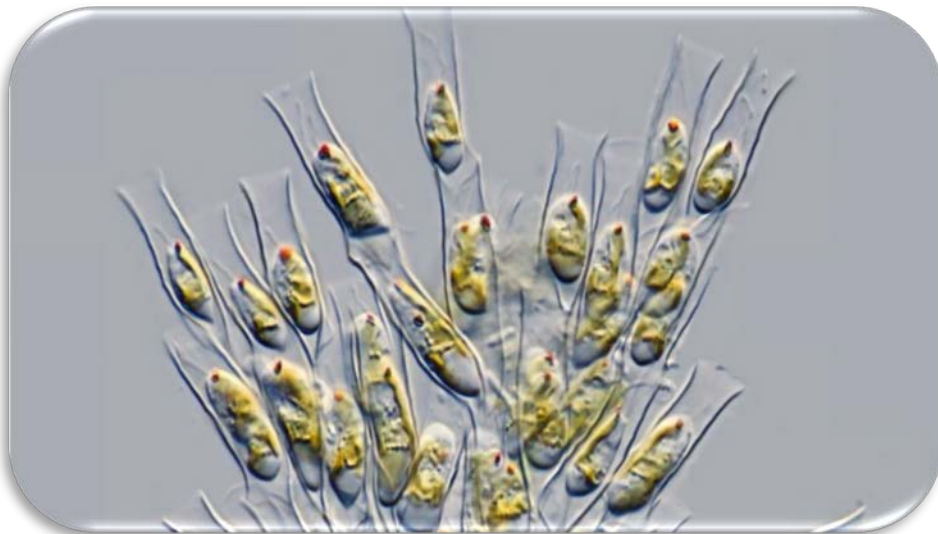


Cyjanobakterie - sprzymierzeńcy czy wrogowie?

dr Barbara Krawczyk
dr Dominik Szczukocki, prof. UŁ

Akademia Ciekawej Chemii, 23.04.2025



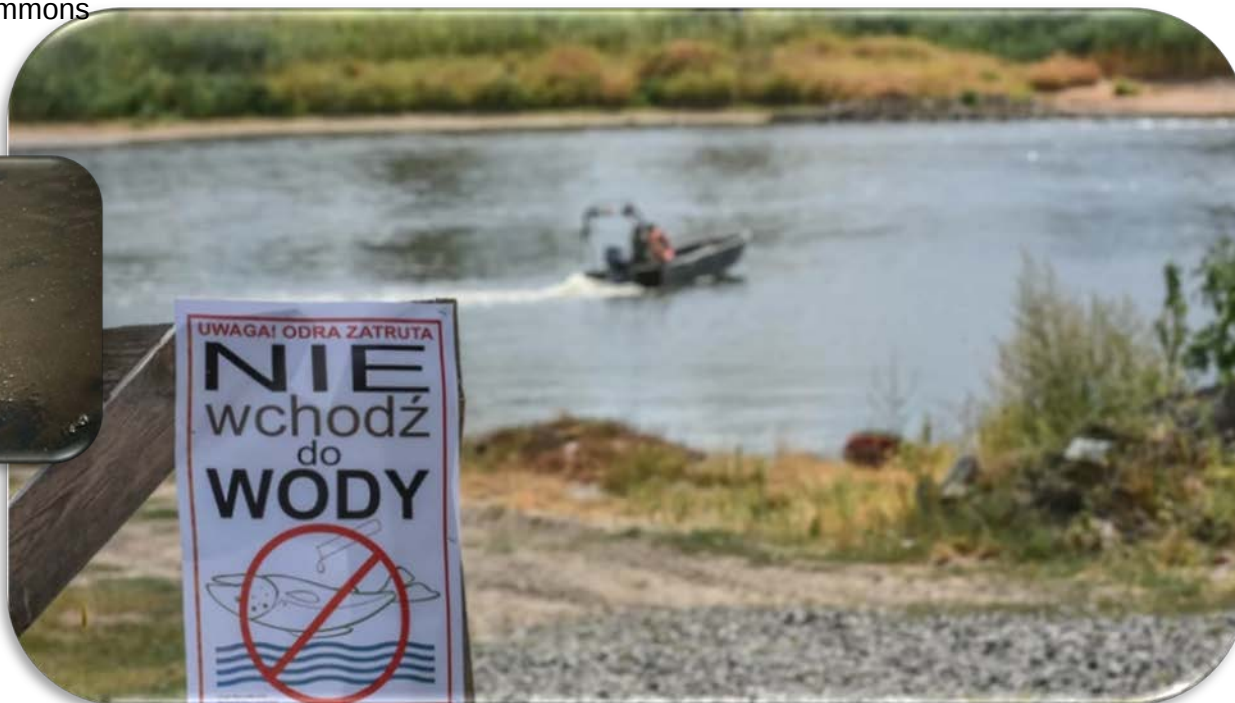


Złote algi (*Prymnesium parvum*) to inwazyjny glon z gromady haptofitów, rozwijający się w zasolonej wodzie.

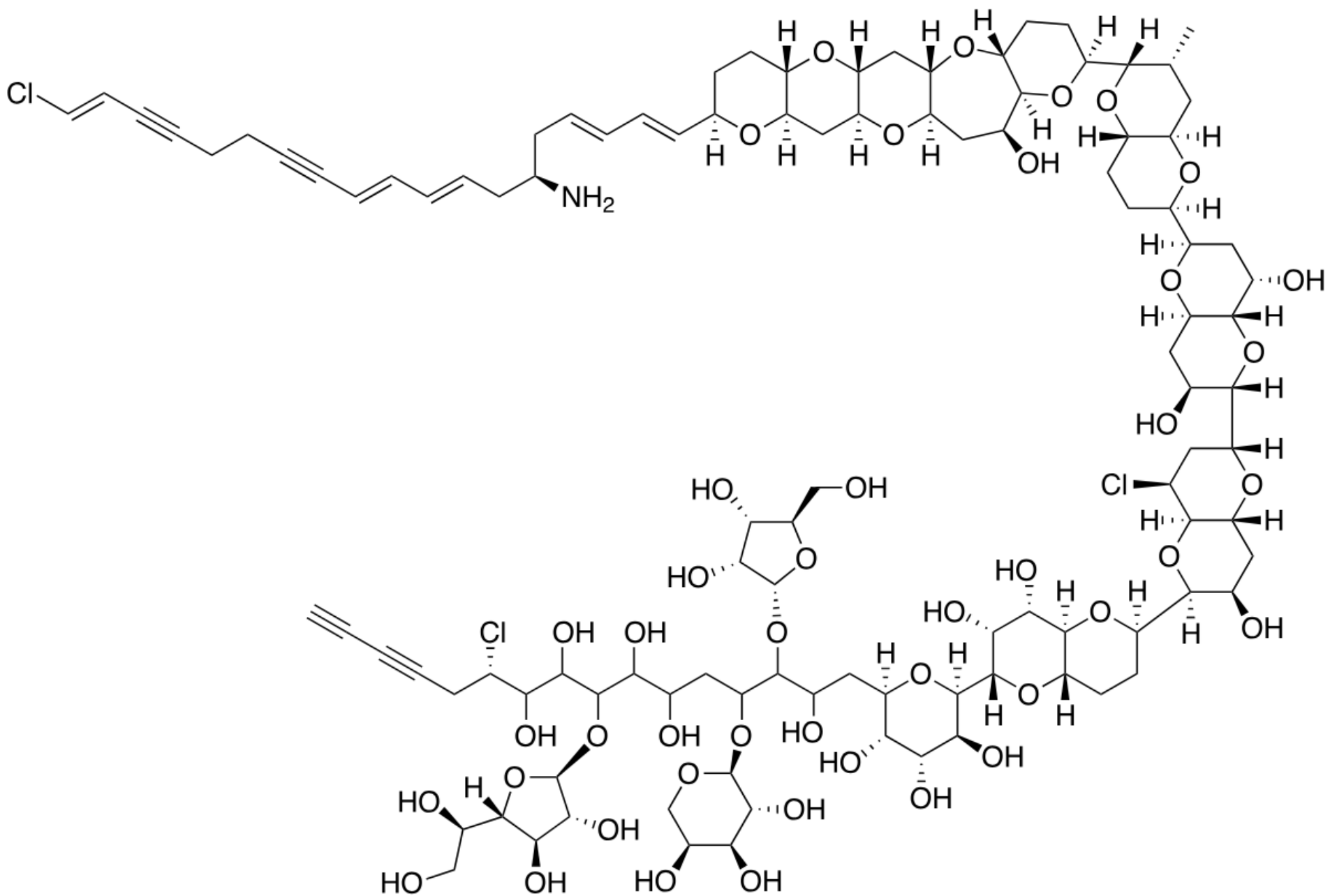
Prymnesium parvum / Wikimedia Commons



Śnięta ryba / PAP/EPA / CLEMENS BILAN



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





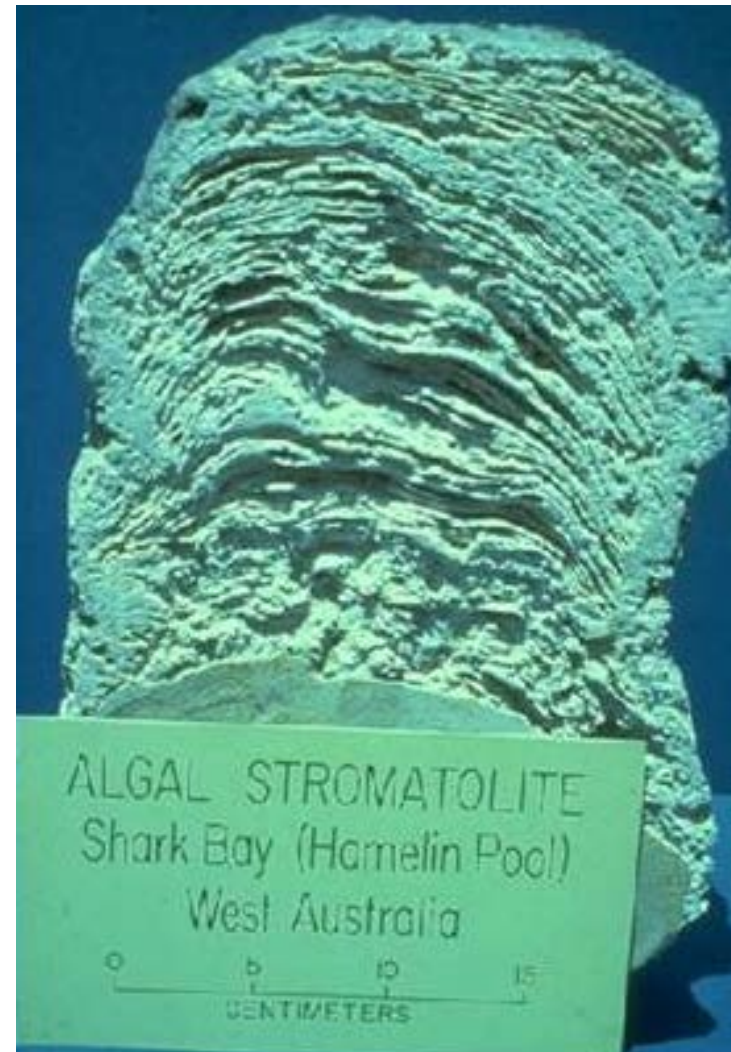
Cryptozoon

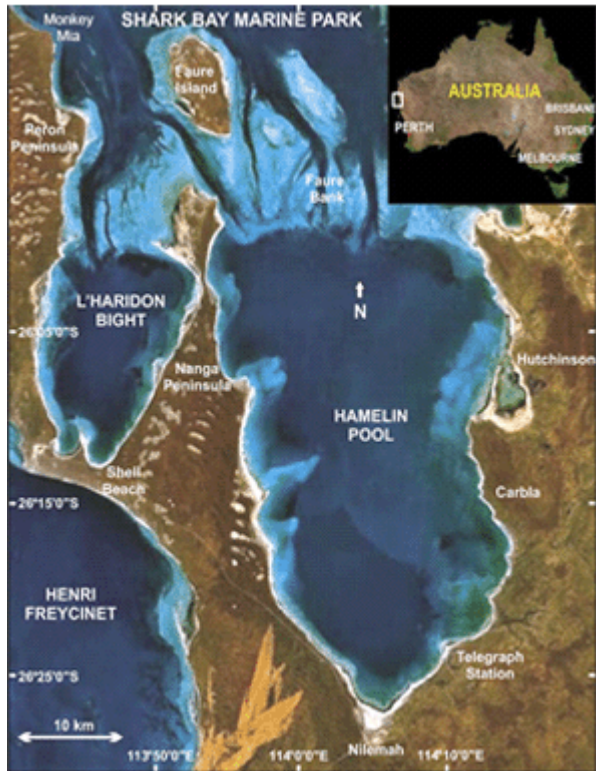


DR. JAMES HALL
New York State Geologist since 1837

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.

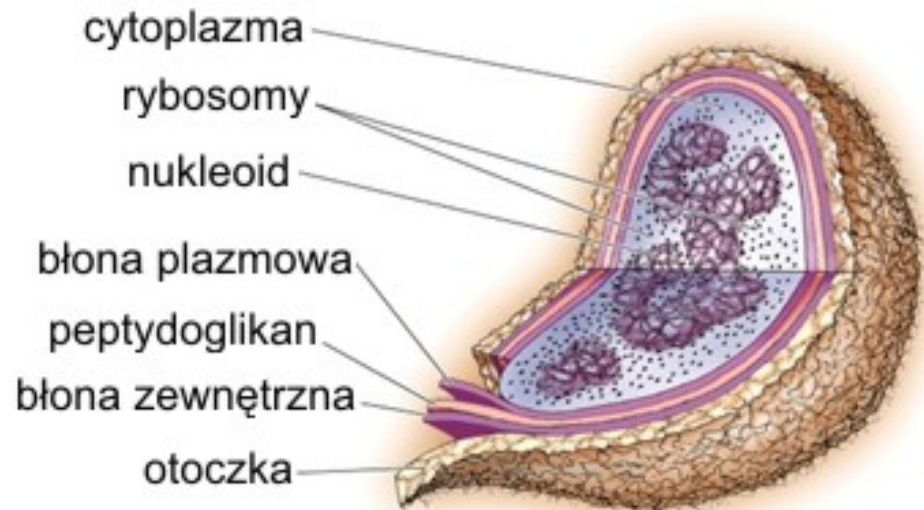


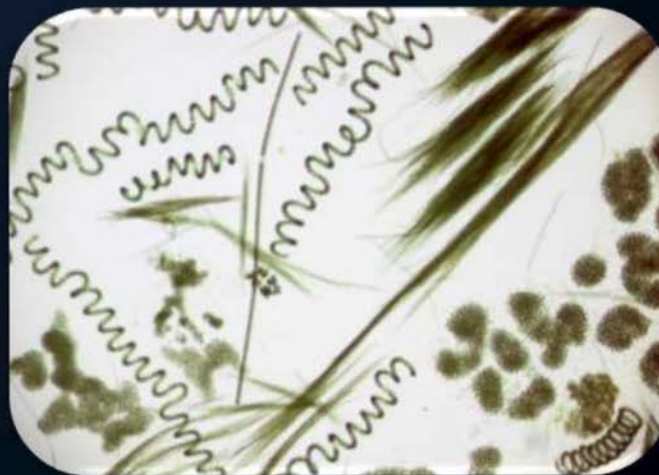




Cyjanobakterie należą do grupy organizmów cechujących się bardzo prostą strukturą komórki. Kwas dezoksyrybonukleinowy w postaci poskręcanej nici, zawierający informację genetyczną znajduje się bezpośrednio w cytoplazmie. Komórki sinic nie zawierają jądra, chromosomów, dlatego nie zachodzą w nich takie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

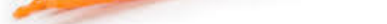
Wielkością **sinice** zbliżone są do bakterii, ich rozmiar waha się pomiędzy 0,5-50 μm , a masa mieści się w granicach $5 \cdot 10^{-12}$ - $6 \cdot 10^{-11}$ g. Sinice nie tworzące plech mają zwykle kształt kulisty, gruszkowaty (*Anabaena*), choć występują również komórki różnobiegunowe np. u rodzaju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







chlorofile

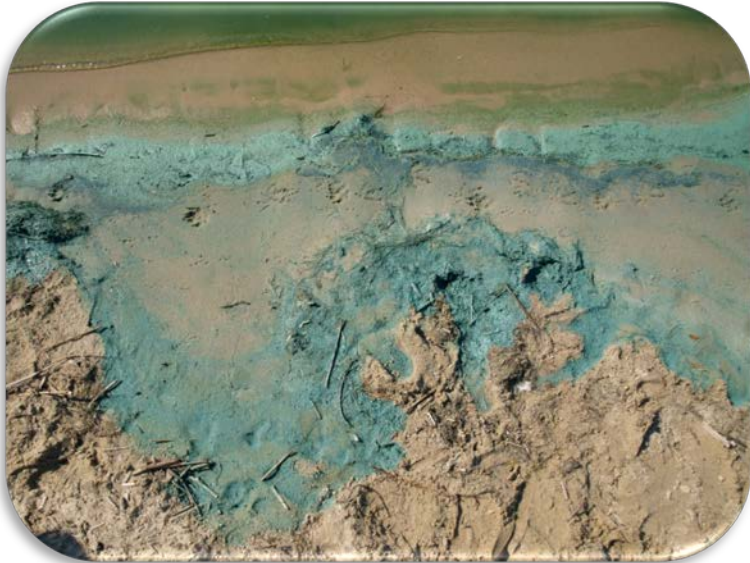


**WYDZIAŁ
CHEMII**
Uniwersytet Łódzki

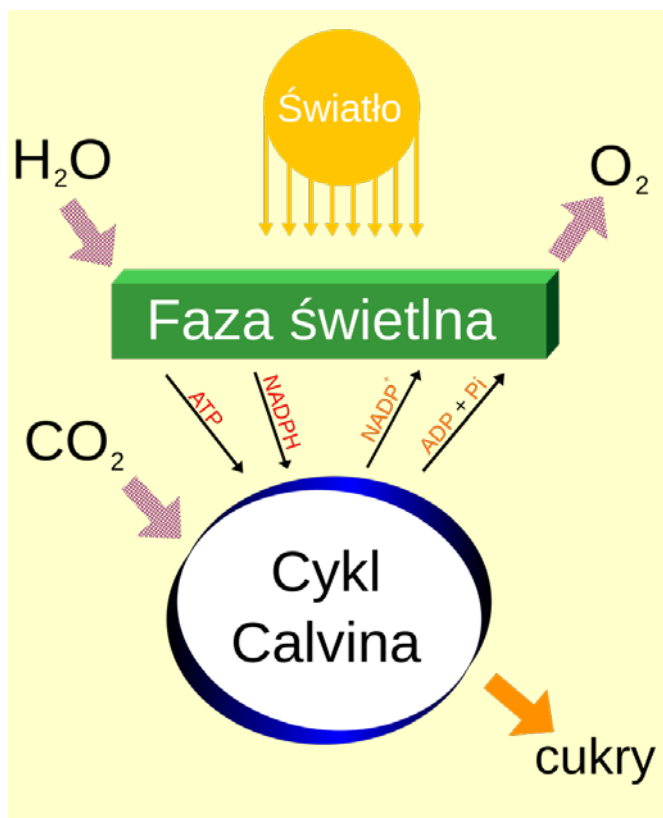
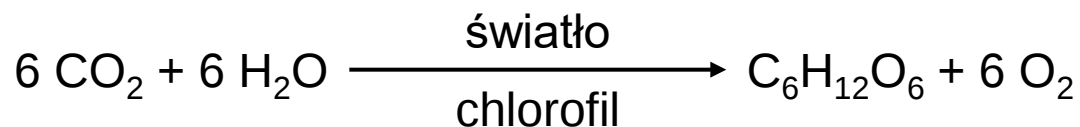


Doświadczenie:

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?

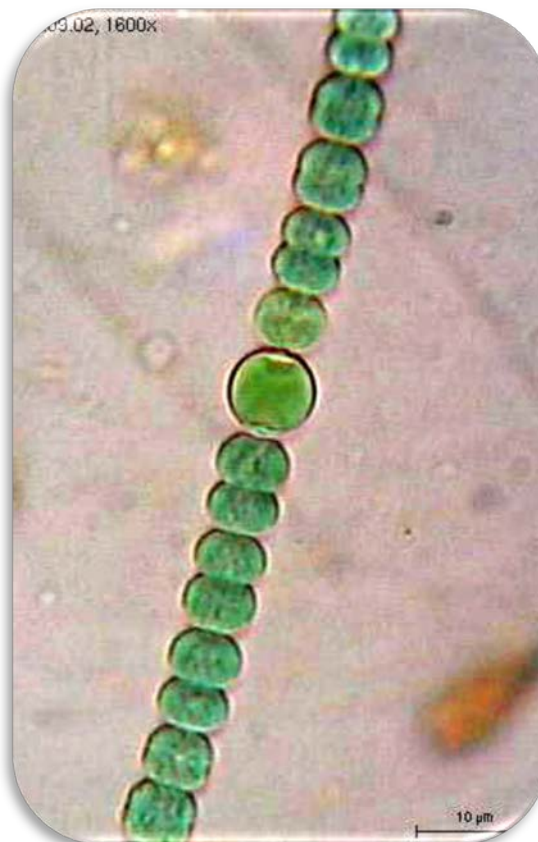


Obecny w atmosferze Ziemi tlen jest skutkiem fotosyntezy. Proces fotosyntezy jest jednym z czynników ustalających poziom CO_2 w atmosferze ziemskiej.

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.



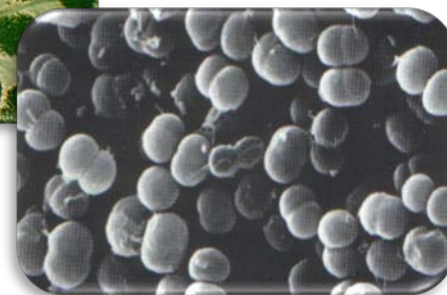
Problem zakwitów sinicowych w zbiornikach wodnych

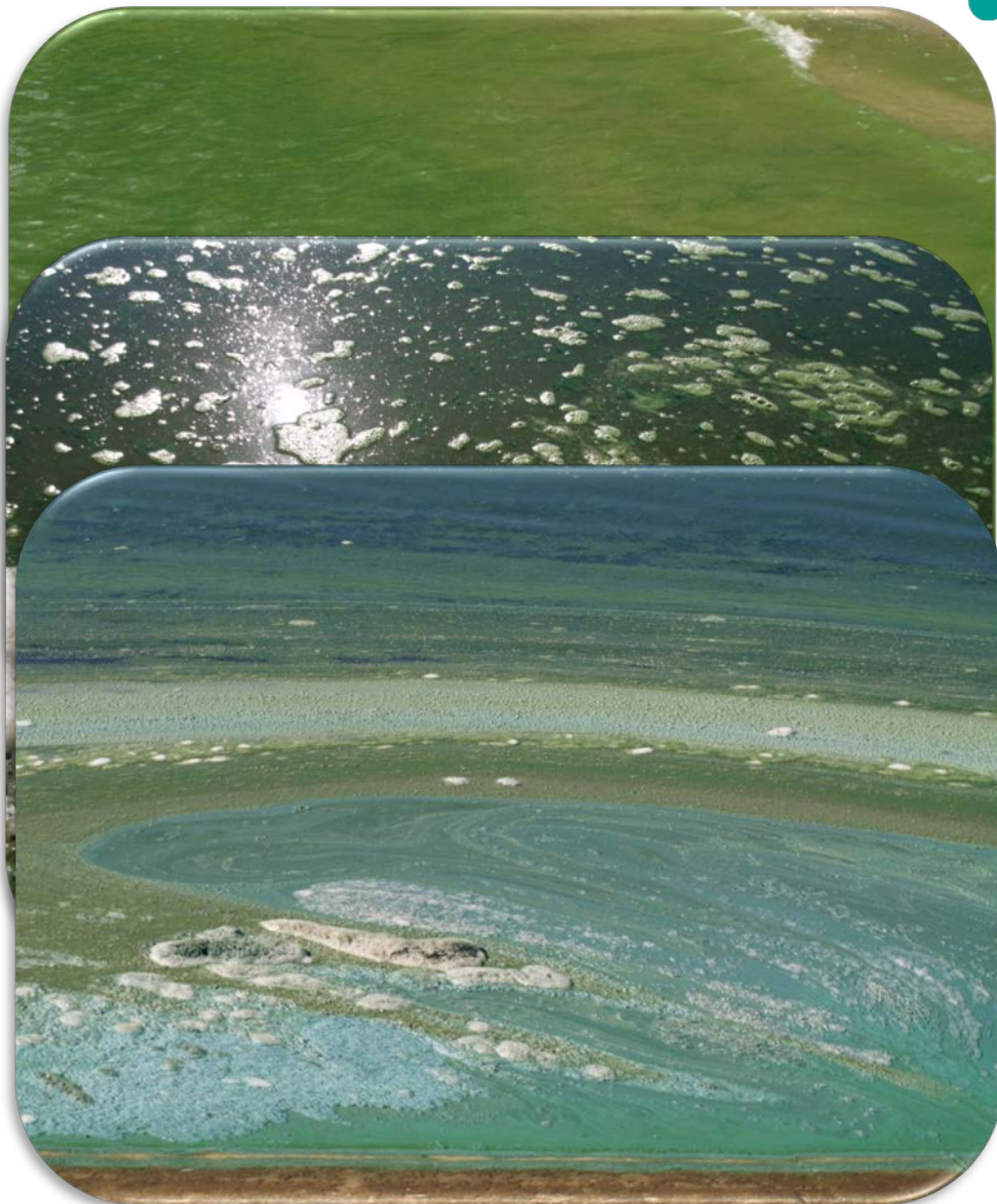
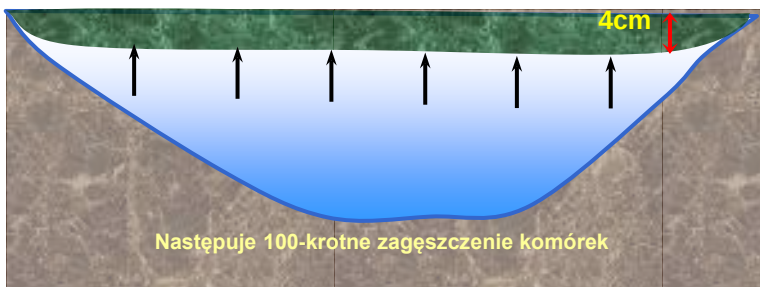
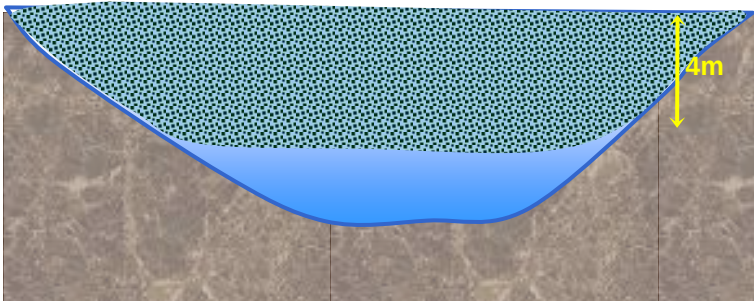


Zakwity sinic powstają zwykle w wyniku **eutrofizacji** na powierzchni śródlądowych zbiorników wodnych w okresie późnego lata oraz wczesnej jesieni, przyjmując postać zielono-niebieskiego kożucha lub piany.

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.







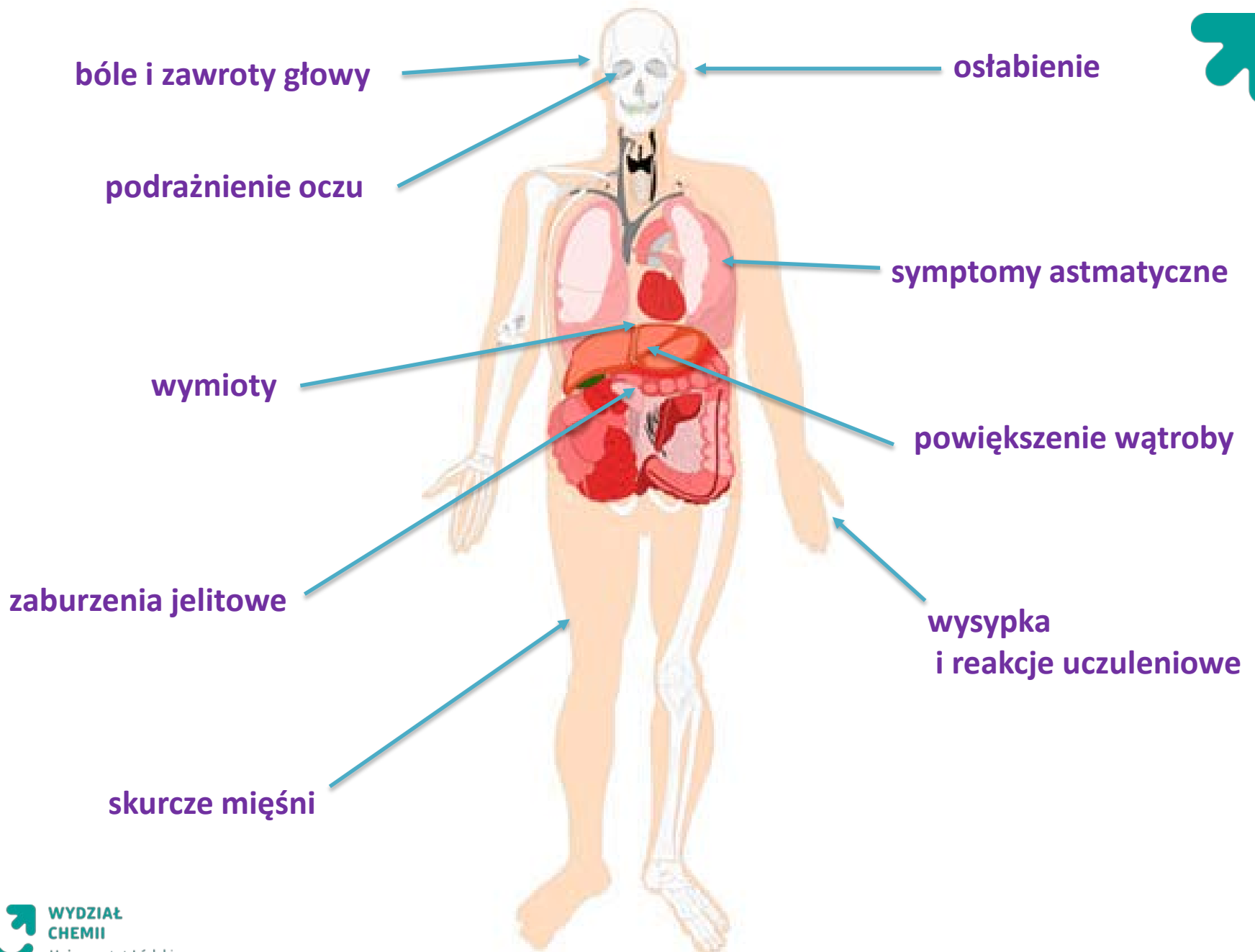


Rok	Miejsce	Zdarzenie
1931	Rzeka Ohio (USA)	Bardzo liczne zatrucia pokarmowe u ludzi (<i>Tisdale, 1931</i>)
1960-90	Harare (Zimbabwe)	Zakwity <i>Microcystis</i> – choroby układu pokarmowego u dzieci (<i>Zilberg, 1966</i>)
1979	Palm Island (Australia)	Zakwit <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> traktowany 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>)

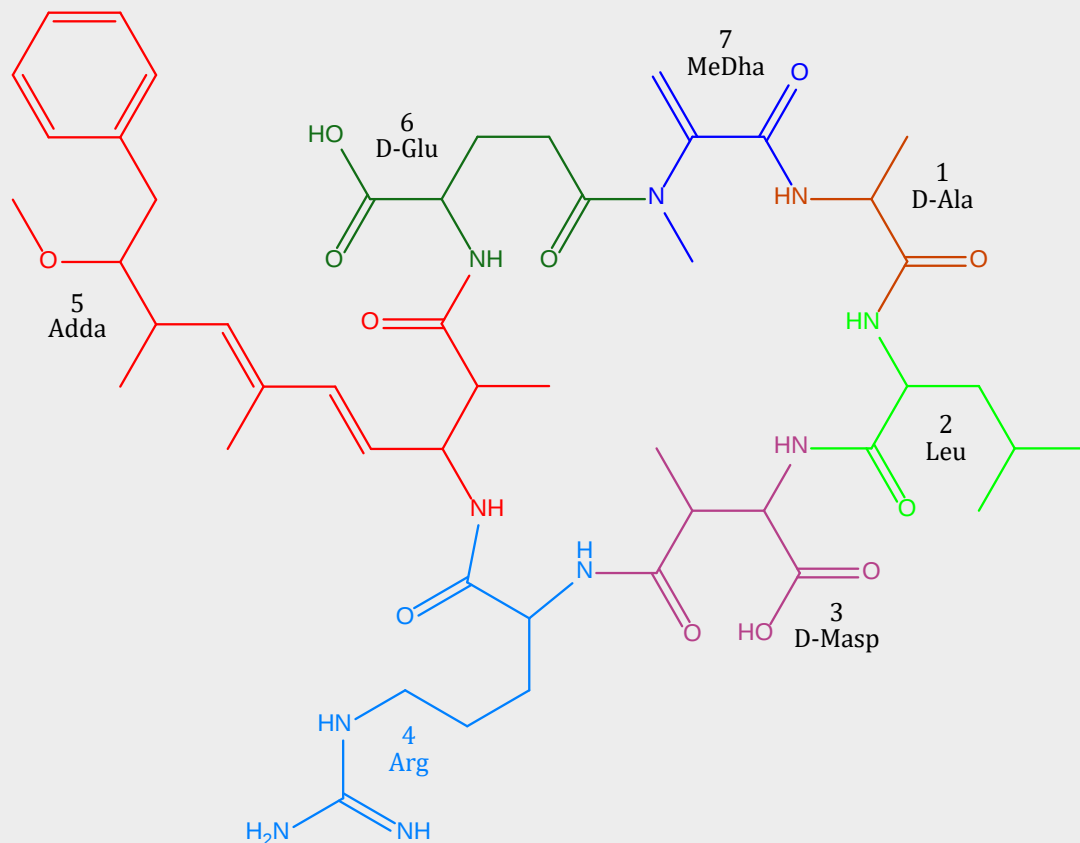


Substancja toksyczna	LD ₅₀ (µg/kg)
Cyjanek sodu	15000
Cyjanek potasu	10000
Strychnina	500
Mikrocystyna-RR	600
Mikrocystyna-AR	200-400
Mikrocystyna-FR	200-400
Mikrocystyna-WR	150-200
Mikrocystyna-YR	100-200
Mikrocystyna-YA	100
Mikrocystyna-LA	50
Mikrocystyna-LR	50
Nodularina	30-50
Anatoksyna-a	200
Anatoksyna-a(s)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

Porównanie toksyczności znanych
trucizn i najważniejszych
cyjanotoksyn



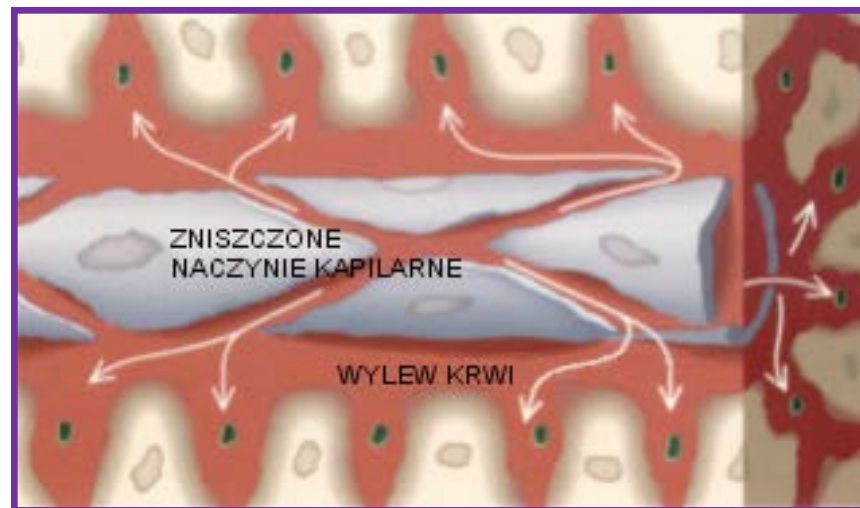
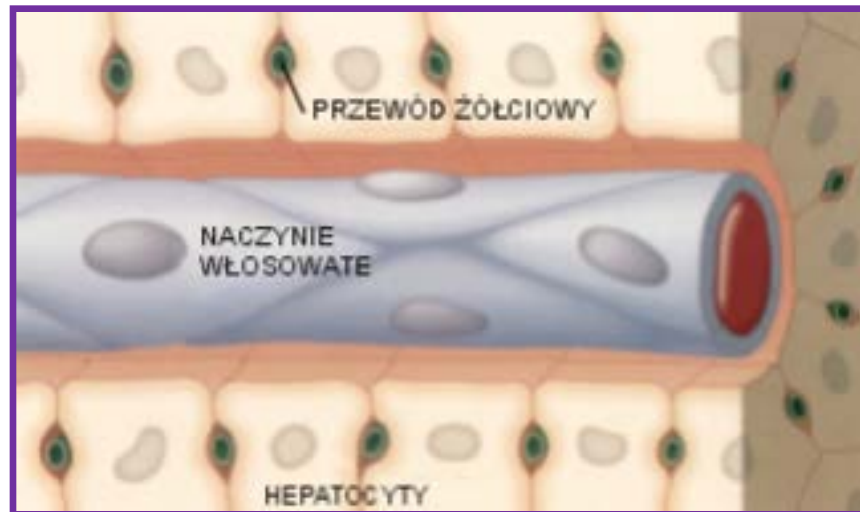
Najpowszechniejsze wśród toksyn sinicowych są **mikrocystyny**. Obecnie scharakteryzowano około 120 wytworzonych przez sinice toksyn, z których najbardziej znaną jest mikrocystyna-LR. Pozostałe naturalnie występujące mikrocystyny różnią się głównie obecnością innych L-aminokwasów (m.in. alaniny, tyrozyny) 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 $\mu\text{g/kg}$ 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

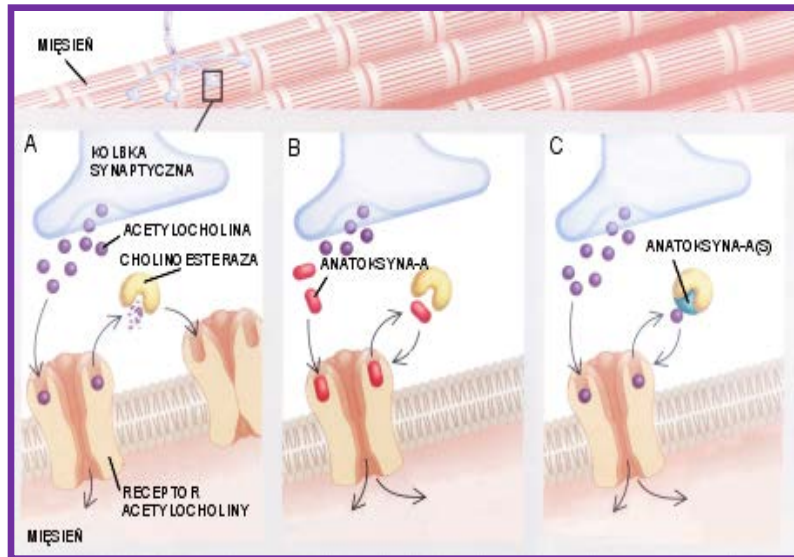
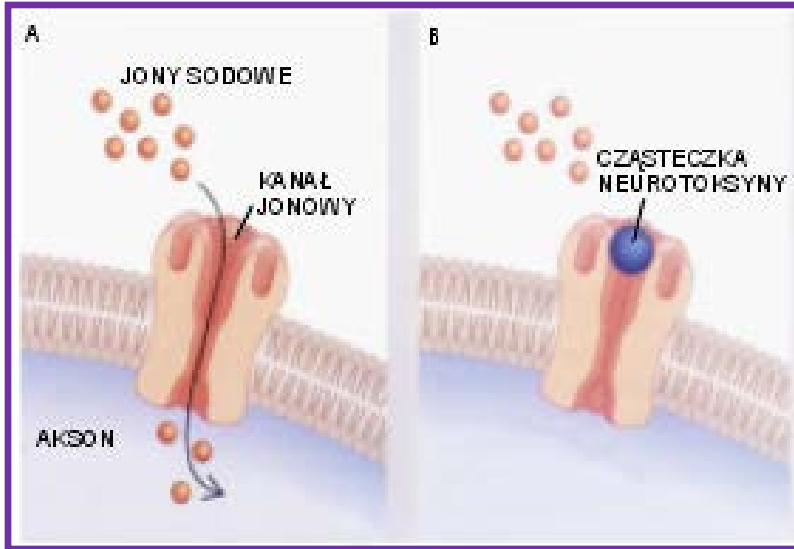


Wątroba jesiota po działaniu
mikrocystyny



Działanie toksyczne neurotoksyn

- ✓ LD_{50} (mysz, iniekcja dootrzewnowa):
10-200 $\mu\text{g/kg}$ 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 $\mu\text{g/mL}$ inhibituje enzym całkowicie w ciągu 2 min.)

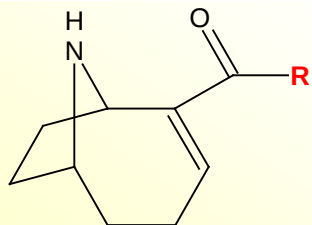




Toksyny sinicowe mają też niespecyficzne działanie na ludzi powodując podrażnienia skórne, alergie, wysypki, zapalenie spojówek itp.

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.

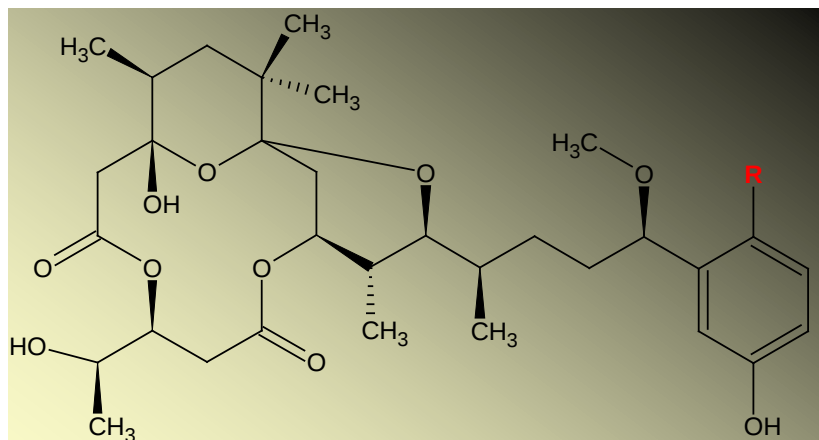
Anatoksyny



R=CH₃ anatoksyna-a

R=CH₂CH₃ homoanatoksyna

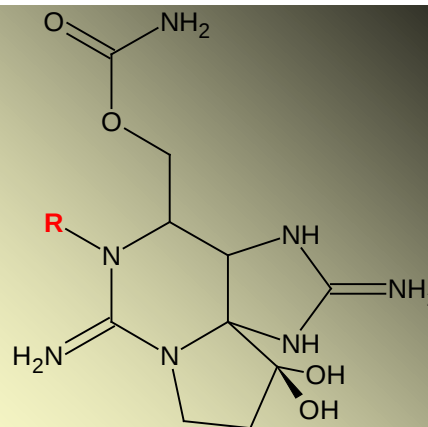
Aplyzjatoxyny



R=Br aplyzjatoxyna

R=H debromoaplyzjatoxyna

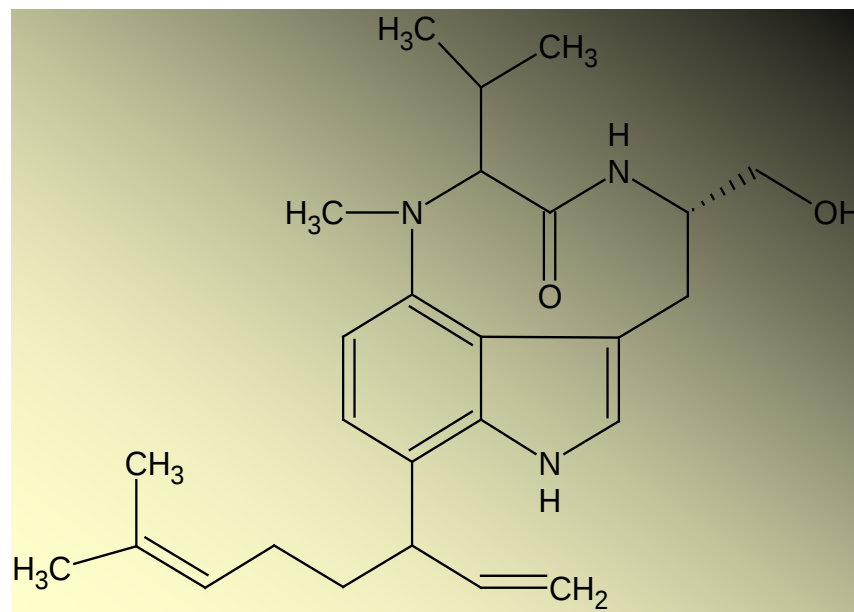
Saksytoksyny



R=H saksytoksyna (afanatoksyna I)

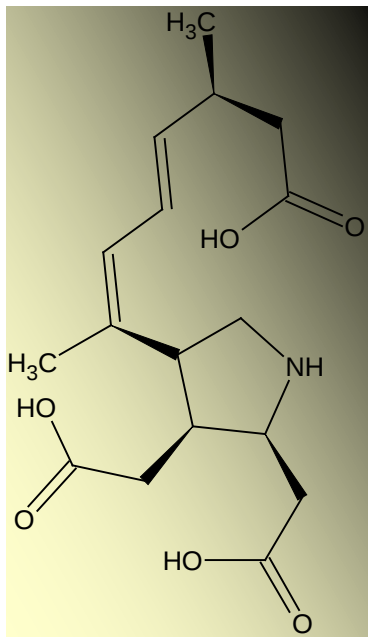
R=OH neosaksytoksyna (afanatosyna II)

Lyngbiatoksyna-a

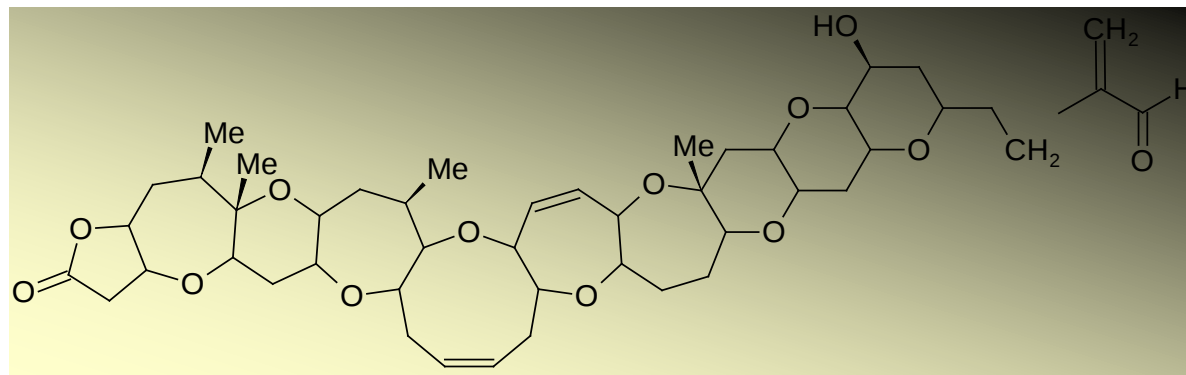
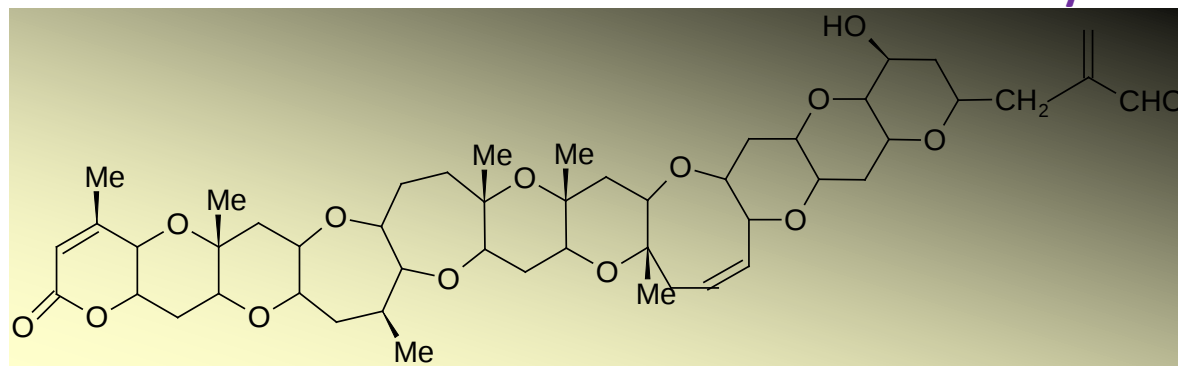




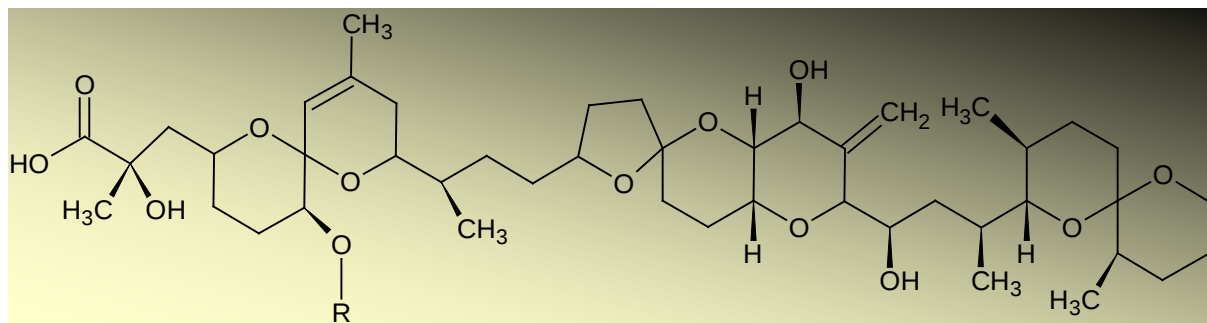
Kwas domoinowy



Brewetoksyna-A



Brewetoksyna-B



Kwas okadoinowy

Działania ograniczające zawartość cyjanotoksyn w wodach



Ograniczenie przyczyn masowego występowania sinic

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

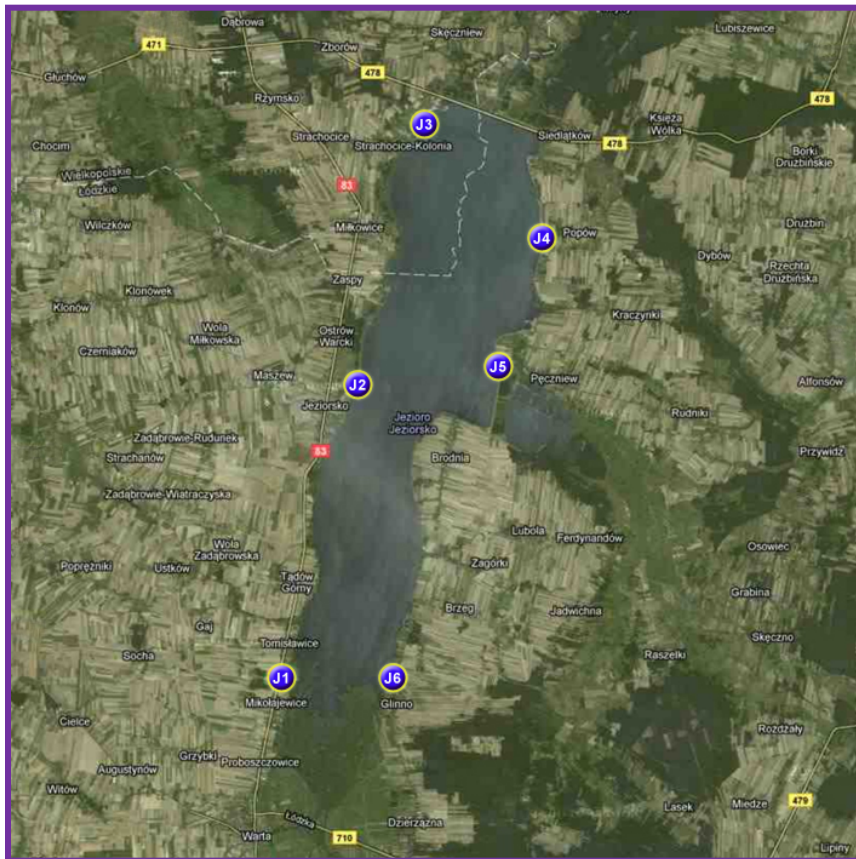
Uwaga! Praktycznie nie istnieją metody usuwania komórek sinic, które jednocześnie zapobiegałyby uwalnianiu ich toksyn do środowiska

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



Monitoring zbiorników retencyjnych województwa łódzkiego

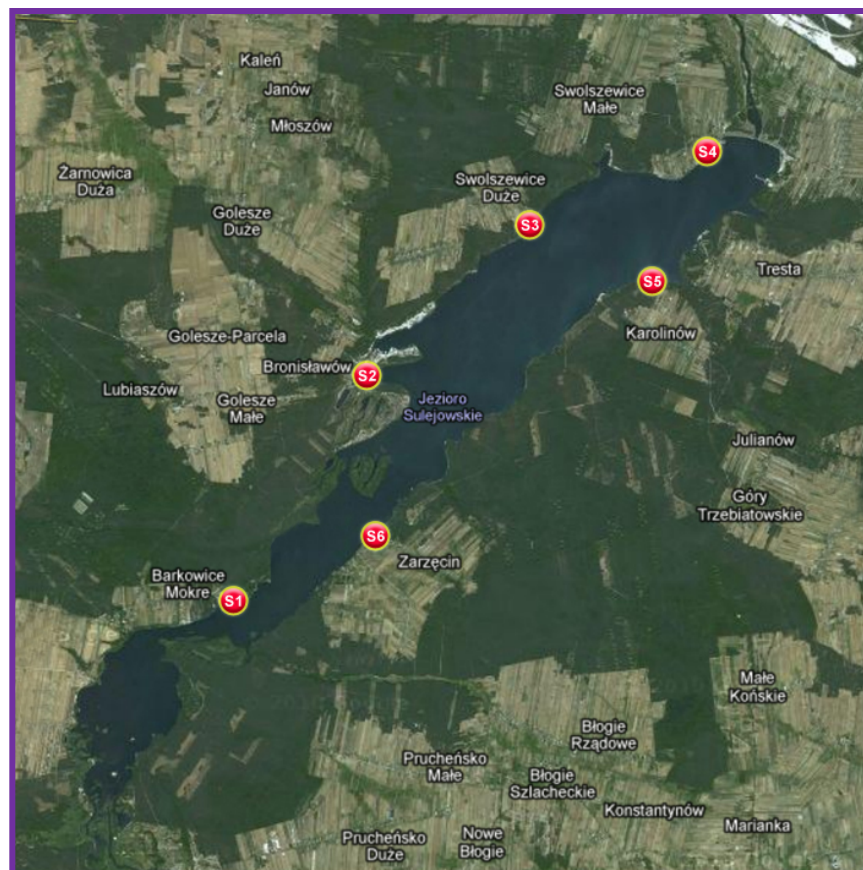
**Badania chemiczne nie tylko w laboratorium,
czyli jak prowadzić pomiary w terenie**



Zbiornik Jeziorsko

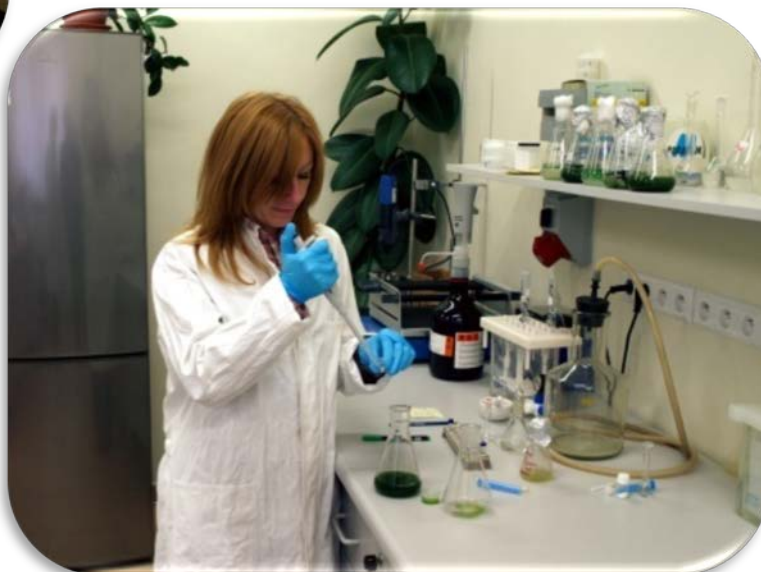


Zbiornik Sulejowski









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 toksycznymi
- 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)



Cyjanobakterie - superfood



Źródło: Internet

Arthrospira (Spirulina) - „najbogatsza zielona żywność na Ziemi” (60 - 63% białek)
Zawiera także witaminy A, B, C, D, E, K i inne. *Spirulina* jest bogata w mikro- i makroelementy: magnez, żelazo i beta-karoten.

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".

Źródło: Internet





Źródło: Internet

Sinice i glony jako producenci ekopaliwa?

Biopaliwo to paliwo powstałe z przetwórstwa 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.



- ✓ 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



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