

# Role hub v biogeochemických cyklech kovů a implikace pro fytoremediace

THE ROLE OF FUNGI IN BIOCHEMICAL CYCLES OF THE METALS AND THE IMPLICATION TO PHYTOREMEDIATION

Michaela Osobová, Jan Sácký, Pavel Kotrba – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Mycelia hub nejen stabilizují půdní struktury, ale zároveň se aktivně účastní mobilizace i imobilizace anorganických látek v půdě a zvětrávání a rozpouštění půdních částic a hornin. K zvětrávání hornin (včetně půdních částic) a k mobilizaci rozpustných sloučenin prvků dochází synergickým účinkem biomechanického a biochemického působení hub na anorganický materiál. Při mechanickém rozrušování se uplatňuje především schopnost vytvářet vysoce turgescenční hyfy, které penetrují póry a praskliny na povrchu hornin, přičemž byla zaznamenána výrazná preference kolonizace v oblastech zvýšené porozity. Další fyzikální mechanismus souvisí s erozí střížnými silami, vznikajícími při vysychání (a smršťování) a rehydrataci kolonií a produkovaným exopolysacharidů adheřujících na pevných površích. Zde popisujeme zásadní biochemické mechanismy jimiž houby přispívají k zvětrávání a solubilizaci hornin. Tím dochází i k mobilizaci živin a iontů (toxických) těžkých kovů. Dále jsou popsány případy, kdy biologické aktivity hub vedou k imobilizaci iontů kovů akumulací pletiv hub nebo precipitací v půdě ve formě sekundárních minerálů (biominerálů). Je zřejmé, že tyto aspekty fyziologie (především mykorhizních) hub je třeba uvažovat při návrzích bioremediačních procesů, zvláště těch, které uvažují fytoremediace. Zvětrávání a solubilizace hornin je významnou složkou biogeochemických cyklů nejen těžkých kovů, ale především dalších prvků (uhlík, dusík, síra nebo fosfor). Akvizice biologicky dostupných forem nekovových prvků a esenciálních kovů z hornin je ve skutečnosti hlavní motivací mykotransformace hornin. Procesy biochemického zvětrávání hornin a solubilizace sloučenin kovů houbami obecně zahrnují heterotrofní loužení lokálním snížením pH, produkcí komplexotvorných ligandů, nebo redoxní transformací, a případně i aktivní akumulaci mobilních forem kovů v myceliích a plodnicích. Tyto mechanismy se zároveň uplatňují i při mobilizaci iontů kovů sorbovaných nebo chelátovaných půdními komponentami. Kyselá hydrolyza je iniciována exkrecí protonů přes plazmatickou membránu prostřednictvím  $H^+$ -ATPase a v důsledku sekundárního aktivního transportu, do určité míry respirační produkcí  $CO_2$  a tudíž  $H_2CO_3$  a exkrecí organických kyselin. V případě ektomykorhizních hub byly popsány až milimolární koncentrace organických kyselin v okolí hyf, což vede i k vytváření pórů o průměru 3–10 nm v hornině jimiž mohou hyfy „prorůst“ . Citrát a oxalát navíc představují velmi silné komplexotvorné ligandy (oxalát může udržet v mobilní formě pouze kovy, se kterými tvoří rozpustné komplexy. Relativní podíl kyselá hydrolyza a mobilizace exkretovanými ligandy, na solubilizaci nerozpustných forem kovů, závisí na typu minerálu, metabolické aktivitě a růstových podmínkách. Modelové studie ukazují, že solubilizace fosfátů těžkých kovů nebo například minerálu pyromorfitu většinou erikoidních a ektomykorhizních symbiotů rostlin je založena na kyselá hydrolyze. Ta je obecně hlavním mechanismem biochemického zvětrávání a loužení hornin. V případě hub schopných nadprodukovat citrát a oxalát, jako je například

ektomykorhizní *Hebeloma crustuliniforme* nebo entomopatogenní *Beuveria caledonica*, je mobilizace ve formě komplexů výrazně účinnějším mechanismem. V přítomnosti pyromorfitu produkovala *B. caledonica* až 0,8 mM lokální koncentrace oxalátu, což vedlo ke zvýšené mobilizaci Pb, nedosažitelné kyselou hydrolyzou. Nicméně v případě oxalátu je taková extrakce u řady těžkých kovů následována tvorbou sekundárních minerálů (viz níže). Hyfy řady hub mohou produkovat i jiné komplexotvorné exudáty – siderofory, aminokyseliny a fenolické látky. Mobilizaci kovů mohou také napomáhat redoxní reakce související s metabolismem hub. Do celkové bilance akumulace kovů houbami lze zahrnout biosorpci iontů na biopolymery buněčných stěn hyf (pasivní proces nezávislý na metabolismu) a aktivní intracelulární bioakumulaci. Podmínkou bezpečné akumulace těžkých kovů je jejich efektivní detoxikace. Jako intracelulárními ligandy, inaktivujícími toxické ionty kovů, jsou u multiceulárních hub popisovány především metalothioneiny a glutathion (GSH). Kov může být také transportován do buněčných kompartmentů (vakuol) ať už volný nebo vázaný na GSH. GSH se navíc účastní eliminace volných kyslíkových radikálů, které mohou vznikat i působením těžkých kovů. Imobilizace kovů (Ca, Mg, Cd, Co, Cu, Pb, Sr a Zn) řadou hub ve formě sekundárních minerálů je založena především na tvorbě nerozpustných (krystalických) oxalátů. V případě kovů alkalických zemin je současně významná mykogenní transformace na nerozpustné uhličitany, případně sírany. V modelových studiích s *B. caledonica* byla mykogenní mobilizace Cd, Cu, Zn a Pb následována tvorbou odpovídajících krystalických oxalátů v blízkosti hyf i přímo na jejich povrchu. Konverze nerozpustných fosforečnanů Zn a Cu na odpovídající oxaláty jsou ve zvýšené míře schopny i ektomykorhizní producenti oxalátu, např. *Rhizopogon rubescens*, *R. raseolus* a *Suillus colimitus*. K imobilizaci kovů může docházet i v důsledku redoxních reakcí, jako je oxidace  $Fe^{II}$  a  $Mn^{II}$  na  $Fe^{III}$  a  $Mn^{IV}$ , u řady hub byla popsána schopnost akumulovat podél a uvnitř hyf elementární formu kovů a polokovů jako jsou Ag, Te, Se, schopnost redukovat  $Hg^{2+}$  na relativně netoxickou těkavou  $Hg^0$  nebo redukovat  $Cr^{VI}$  na méně rozpustné  $Cr^{III}$ . Je zřejmé, že imobilizace iontů těžkých kovů ve formě sekundárních minerálů představuje nepřímý mechanismus tolerance k těžkým kovům a umožňuje tak určitým druhům proliferovat i na kontaminovaných lokalitách. Výše uvedené mechanismy mobilizace a imobilizace kovů vycházejí především z modelových studií kultivovaných hub nebo jejich laboratorních mykorhizních symbios. Řada studií cílených na využití mykorhizních hub pro fytoremediace ukazuje, že hlavním přínosem mykorhizy je posílení fytostabilizačního efektu a houby, nepředstavují komponentu, která by svou schopností mobilizovat kovy významně posilovala fytoextrakci kovů. Mobilizace iontů těžkých kovů je zpravidla následována jejich akumulací mycelií a v pletivech plodnic velkých hub a imobilizací ve formě sekundárních minerálů. Zejména arbuskulární a erikoidní endomykorhiza, ale i ektomykorhizní houby

tak představují bariéru akumulace těžkých kovů v pletivech rostlin a umožňují tak růst rostlin a stabilizaci kontaminovaných lokalit vegetací. Mykorrhiza však může posílit fytoextrakční potenciál rostlin nepřímo, podporou tvorby rostlinné biomasy, která je vedle ochrany před toxickým účinkem kovů dána i mobilizací esenciálních prvků v biologicky dostupné formě a dalšími pozitivními efekty symbiotického vztahu. Z hlediska fytoextrakce i fytostabilizace je pak významnou komponentou erikoidní mykorrhiza, schopná růst a mobilizovat anorganické živiny i na chudých půdách.

*Poděkování: Grantové podpoře GAAVAV ČR (grantu č. IAA600480801) a MŠMT (MSM 6046137305), Michaela Osobová děkuje za účelovou podporu na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2010).*

### **Kontaktní adresa – Contact address:**

Ing. Michaela Osobová, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav biochemie a mikrobiologie, Technická 5, 166 28 Praha 6 Dejvice, Česká republika, e-mail: [matenovm@vscht.cz](mailto:matenovm@vscht.cz)

### **Osobová M., Sácký J., Kotrba P.: The role of fungi in biochemical cycles of the metals and the implication to phytoremediation**

Fungi and their physiological traits are intimately involved in biogeochemical transformations of inorganic compounds and minerals, providing an essential role and being important as irreplaceable environmental component at local and global scales. The study of the role that fungi play in geochemical cycles is termed geomycology. Besides their role in cycling of the elements as carbon, nitrogen, sulphur or phosphorus, fungi significantly contribute to cycling of many other elements, including toxic heavy metal species. Here we describe fundamental mechanisms employed by fungi in weathering and solubilization of rocks and minerals or, as opposite, in mycogenic mineral formation, which all together have an impact on mobility of metals in the environment. The importance and potential of mycorrhiza in phytoremediations is also discussed.

**Key words:** geomycology, mycorrhizas, mycotransformation, metal mobilization, metal immobilization.