

Přírodní toxiny v sladkovodním prostředí

Výskyt, osud a vliv na zdraví

Barbara Kubíčková - barbara.kubickova@recetox.muni.cz

Klára Hilscherová (RECETOX, Masarykova univerzita, Brno)

Thomas D. Bucheli (Agroscope, Švýcarsko)

Hans C. B. Hansen (PLEN, University of Copenhagen, Dánsko)

Tento projekt je spolufinancován z rozpočtu Evropské Unie v rámci programu pro vědu a výzkum Horizont 2020 pod Grantem Marie Skłodowska-Curie č. 722493.

Názory a stanoviska vyjádřeny v prezentaci a přednášce jsou pouze ty autorů a ne nutně odrážejí skutečné stanovisko vědecko-výkonné agentury REA či jiných orgánů evropské unie.



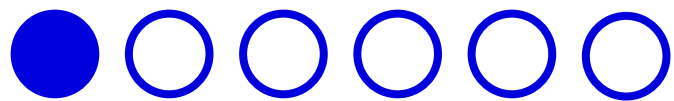
Od zdroje...

... ke kohoutku.

- - Úvod
- - Predikční modely
- - Rostlinné toxiny
- - Sinicové toxiny
- - Toxicita
- - Souhrn

Cíle

- Čistá a bezpečná pitná voda
(EU Drinking Water Directive)
- Přírodní vodní zdroje s **dobrým ekologickým statusem**
(EU Water Framework Directive)



Co jsou přírodní toxiny?

- Produkovány živými organismy:
- Řasy
- Sinice & bakterie ←
- Houby
- Rostliny ←
- Zvířata



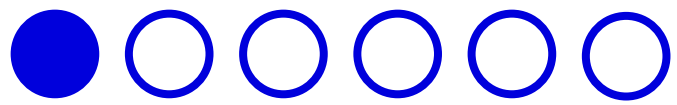
Sinicový květ, ČR



Lupina, Vlčí bob – *Lupinus sp.*



Starček přímětník – *Senecio jacobea*



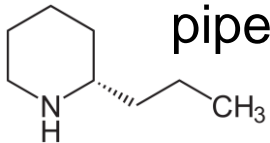
Proč přírodní toxiny?



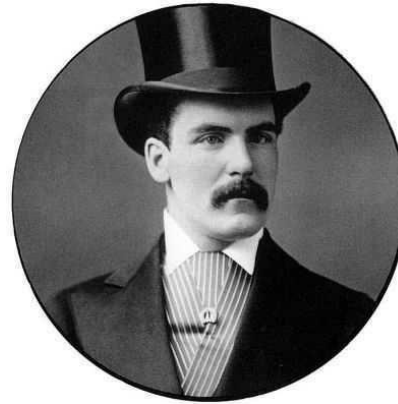
Sokrates byl otráven **koniinem** (extrakt z bolehlavu plamatého), 399 př. n. l.

Koniin

piperidin alkaloid



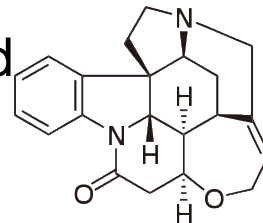
4



Dr. Thomas Neill Cream (1850 – 1892). Praktikující lékař v Chicagu a Londýně, alespoň 5 obětí otrávených **strychninem**. Popraven.

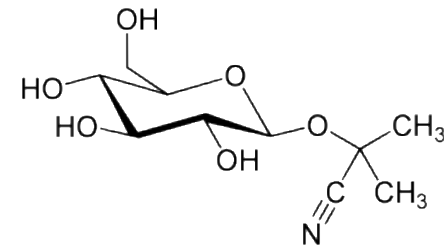
Strychnin

indolový alkaloid

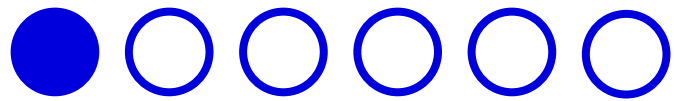


27 dětí zemřelo po otravě maniokem ve školní jídelně na Filipínách

Pozření manioku smrtelně otrávil 27 dětí na Filipínách, dalších 100 otravu přežilo.

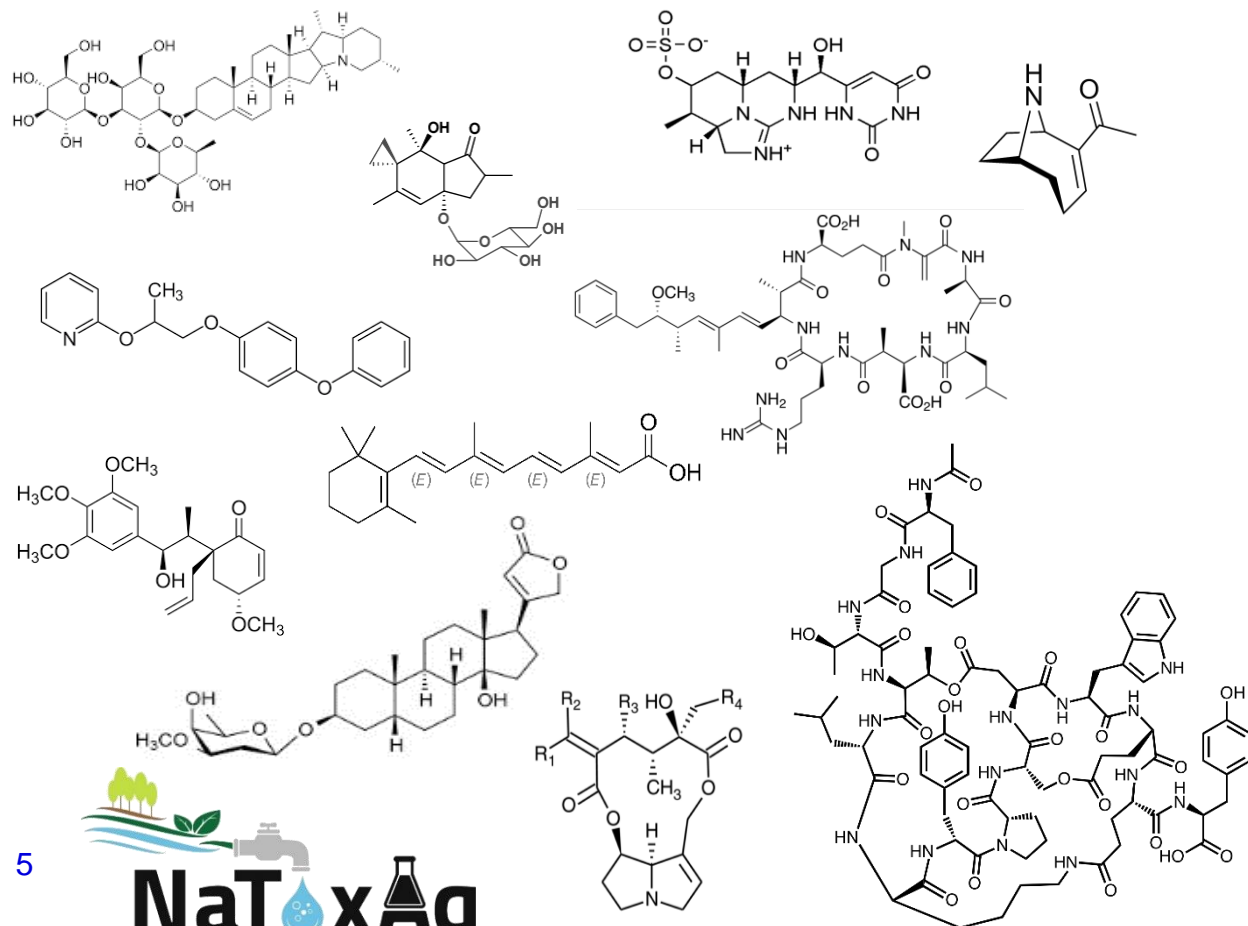


Linamarin
cyanogenní glykosid

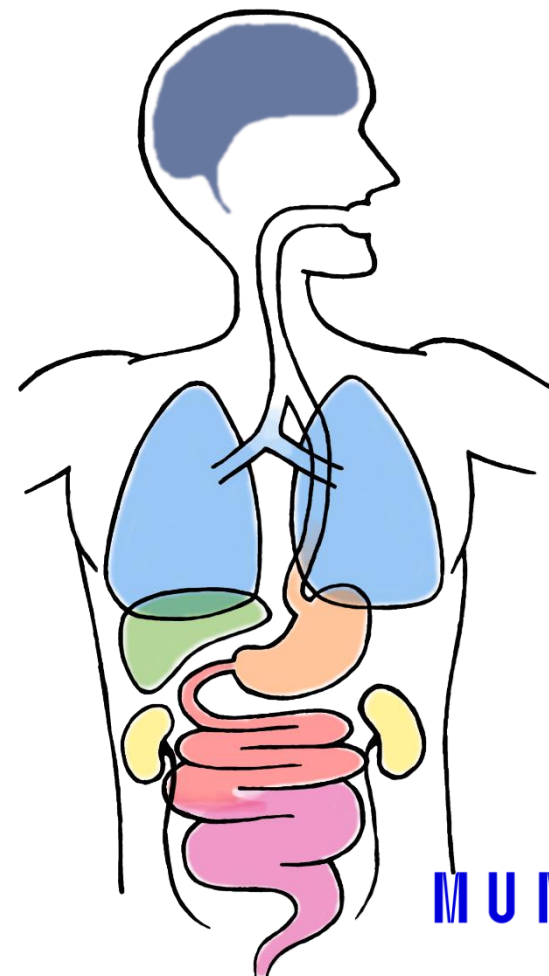


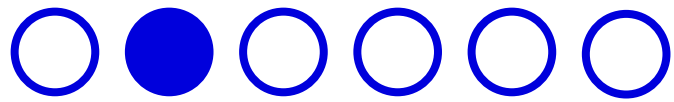
Co jsou přírodní toxiny?

- Strukturně různorodé



- Toxikologicky odlišné





Carina Schönsee
Bilal Tariq
Ellie Stone

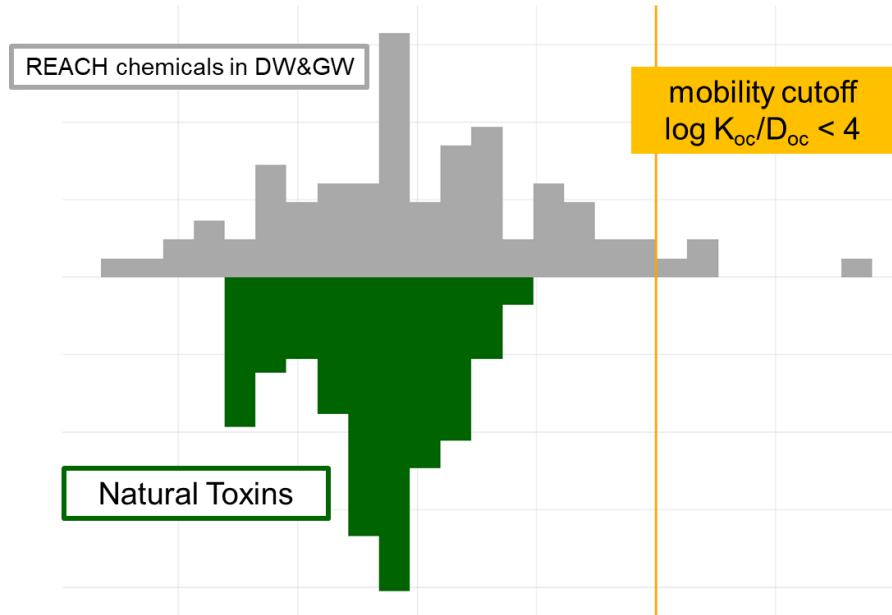


Můžeme předpovídat jejich výskyt?

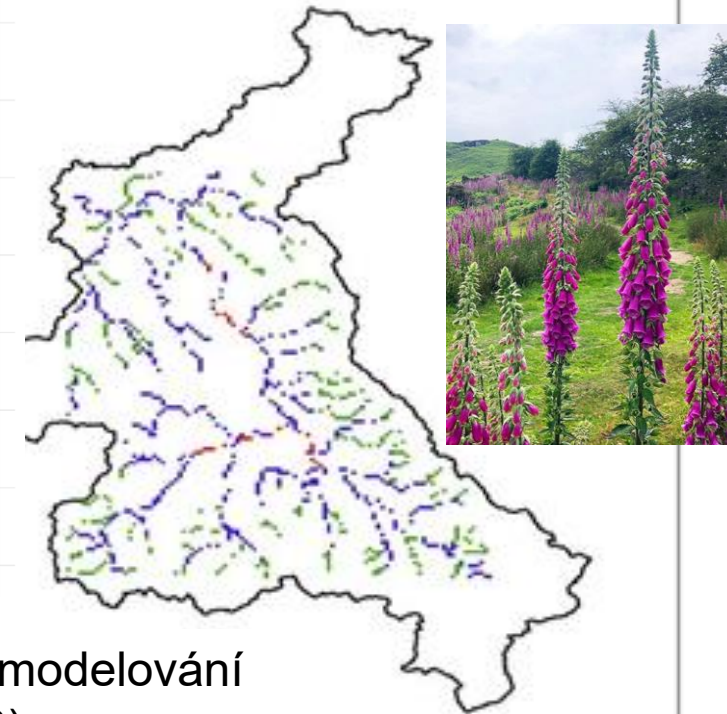


(Toxic plant – phytotoxin database)

Experimentální log K_{oc}/D_{oc}

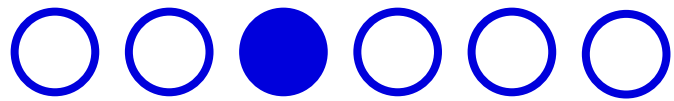


Risk Map of Catchment



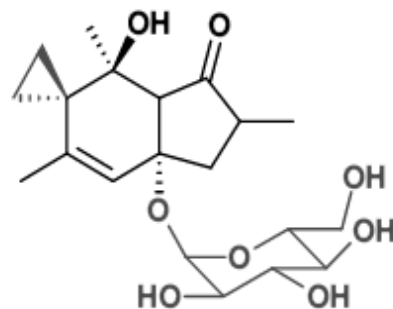
- Prostorové modelování povodí (GIS)
- Předpověď a modelování transportu

- Alkaloidy
- Polyketidy
- Tri-/ Seskvyterpeny



Jak to vypadá ve vodě?

Ptaquilosid (PTA)



Půda

PTA?



Povrchová voda



Mělká podzemní voda



Hluboká podzemní voda



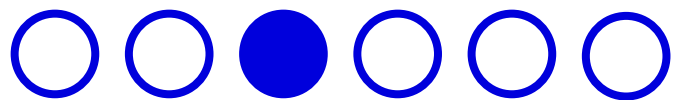
+



HPLC Systém napojen na Agilent 6130 Single Quadropole (LC-MS)

Hasivka orličí,
Pteridium aquilinum

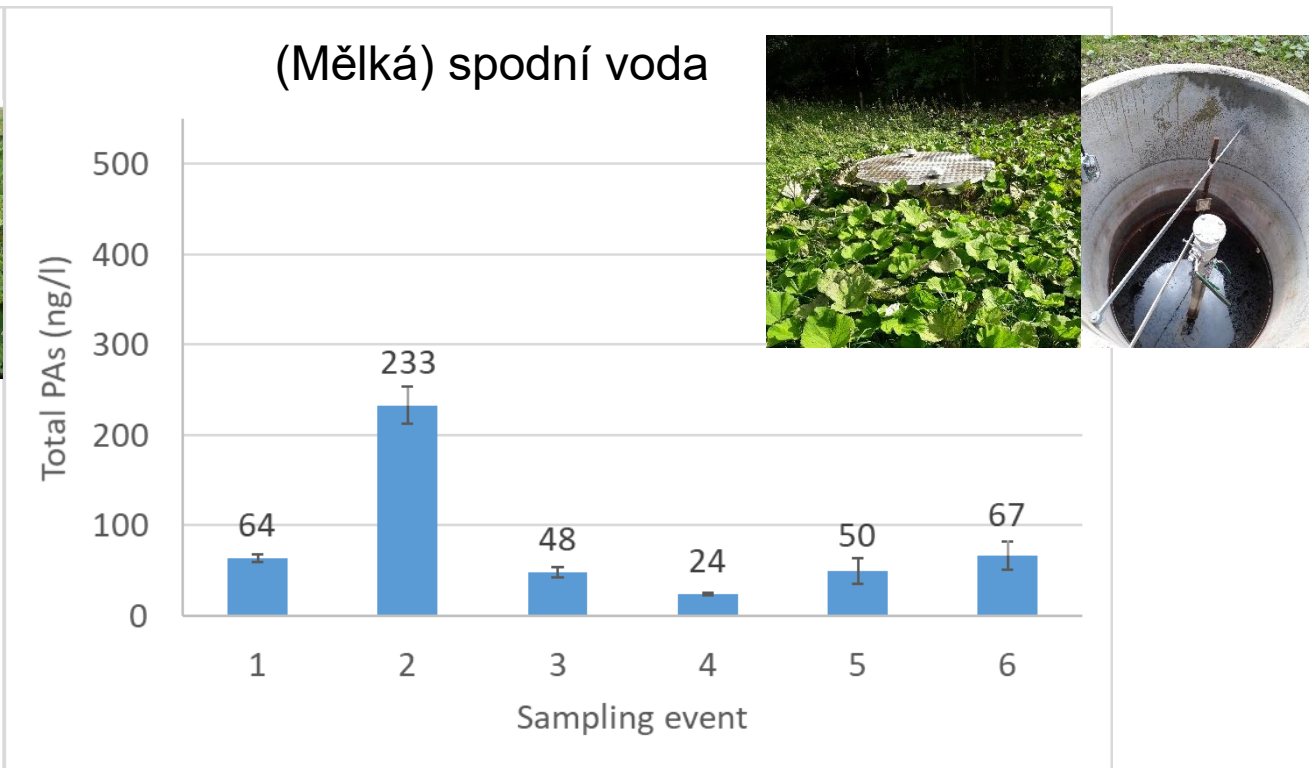
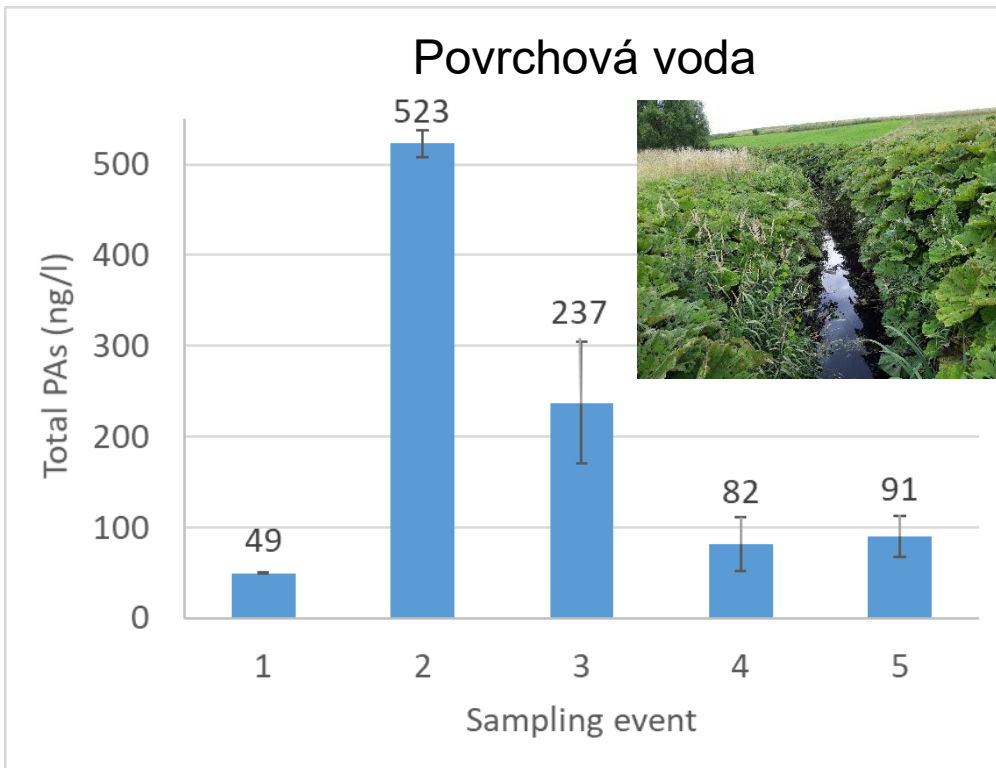
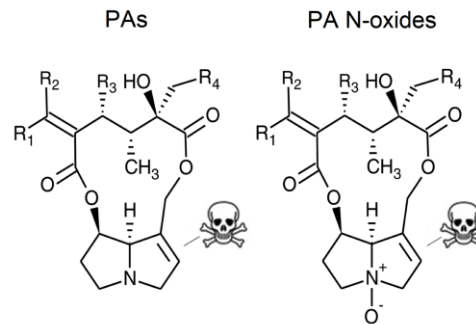
Studna pitné vody



Jak to vypadá ve vodě?

Petasidtes hybridus - Devětsil lékařský

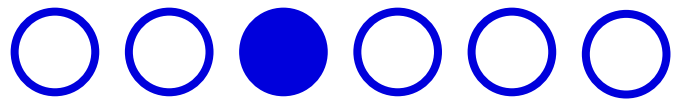
Vaidotas Kisielius



Výše na toku před deštěm: nedetekováno

Níže na toku před deštěm: **50 ng/L**

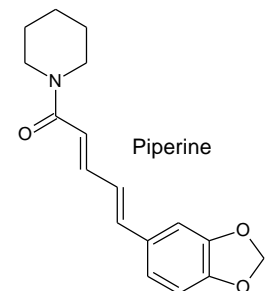
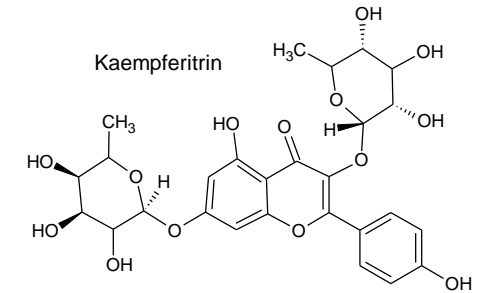
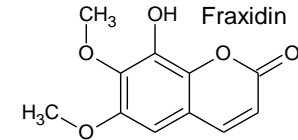
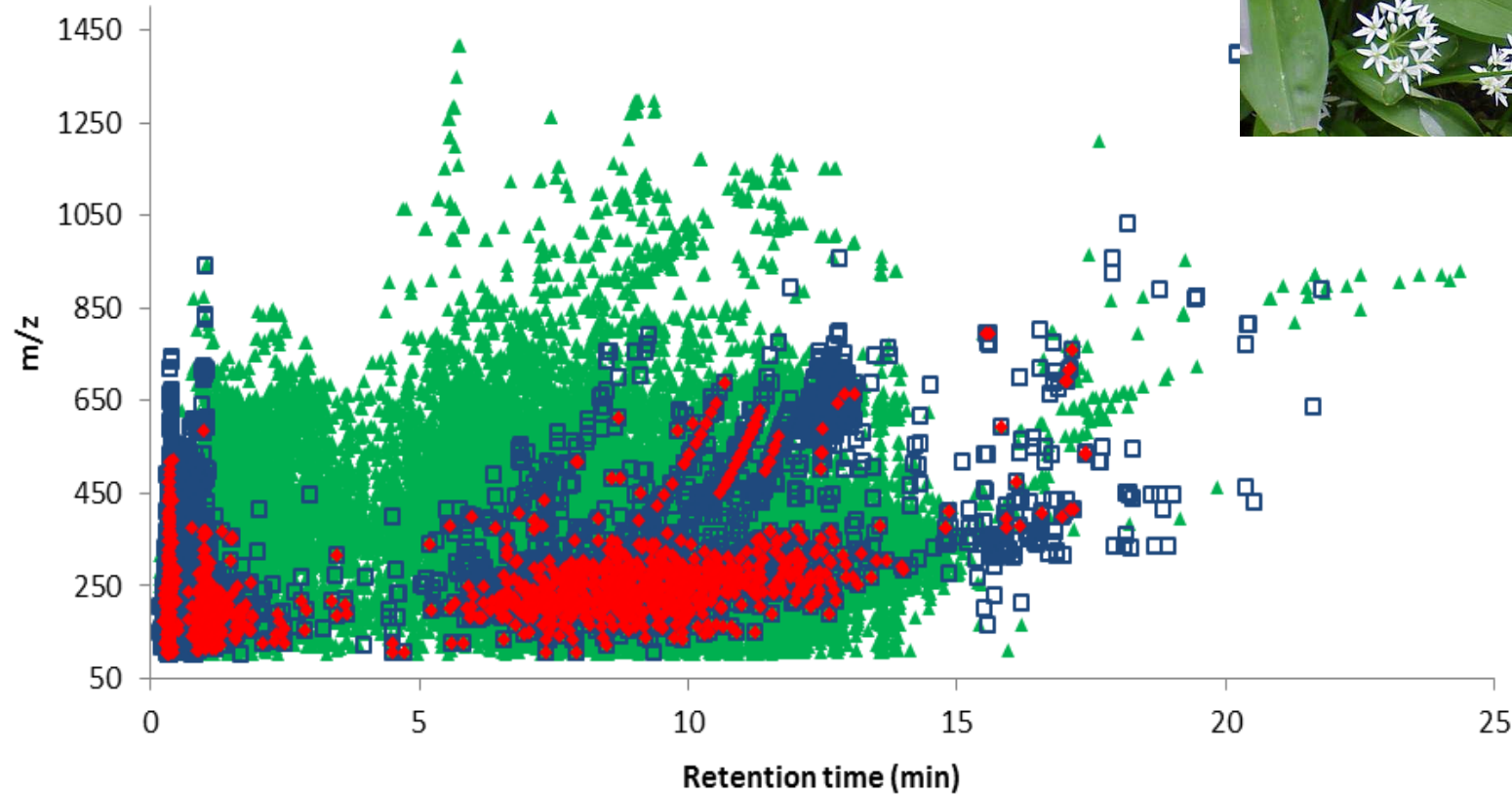
Níže na toku po dešti : **523 ng/L**



Mulatu Yohannes Nanusha

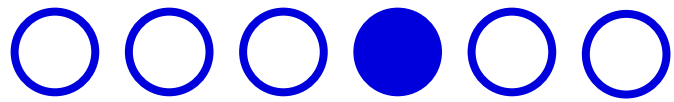


Chemický „fingerprint“ rostlin



▲ Peaks in aqueous extract of *Allium ursinum* □ Peaks in stream tributary to Elsterflutbett River

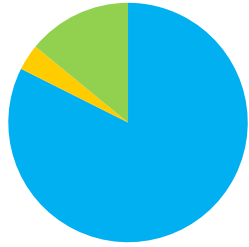
◆ Peaks common to both



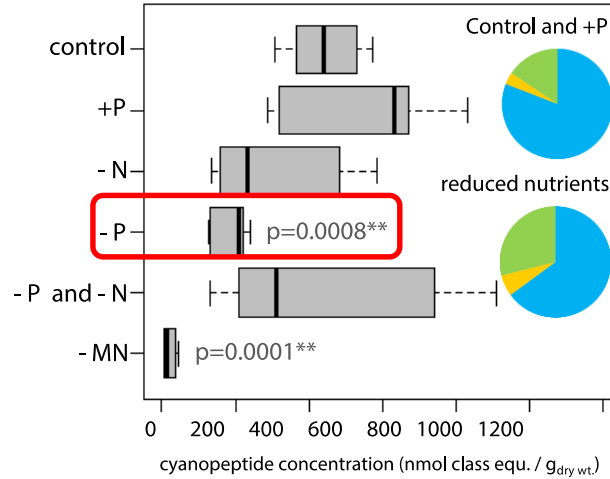
Jak to vypadá ve vodě?

Co je abundantní?

Microcystis aeruginosa PCC7806



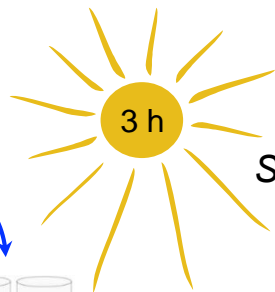
- Cyclamide
- Microcystin
- Cyanopeptolin



- Knihovna zahrnuje > 700 cyanopeptidů
- Microcystiny **nikdy** nebyly detekovány samotné a ne vždy dominovaly
- Dostupnost živin** ovlivňuje profil peptidů a jejich množství

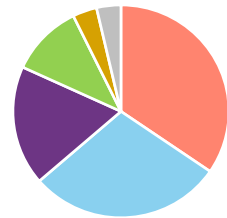
Prioritizace potenciálních cyanotoxinů, které přetrvávají ve vodních zdrojích a můžou se dostat do zařízení na úpravu pitné vody

Co přetrvává?

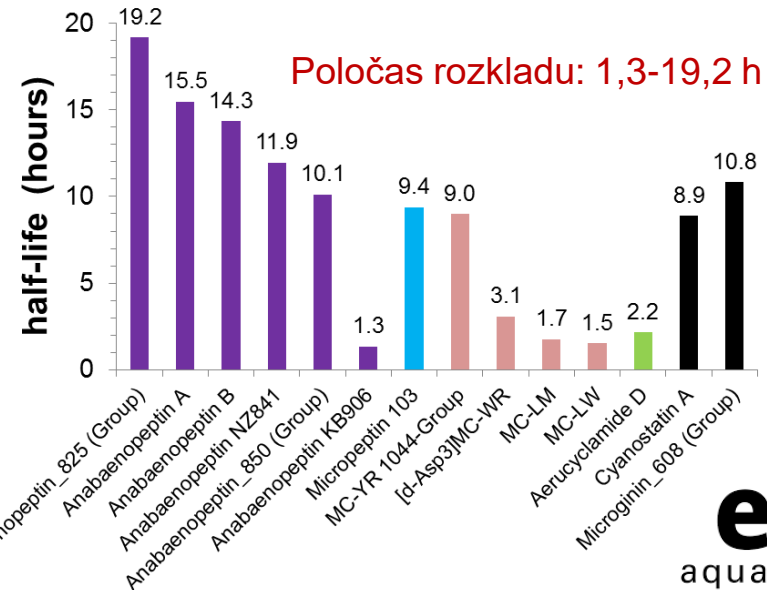


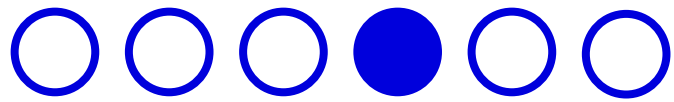
Simulované sluneční světlo

Pouze 14 z 55 cyanopeptidů je fotolabilních



- Anabaenopeptins (6/10)
- Cyanopeptolins (1/16)
- Microcystins (4/19)
- Cyclamides (1/7)
- Aeruginosins (0/2)
- Microginins (2/2)



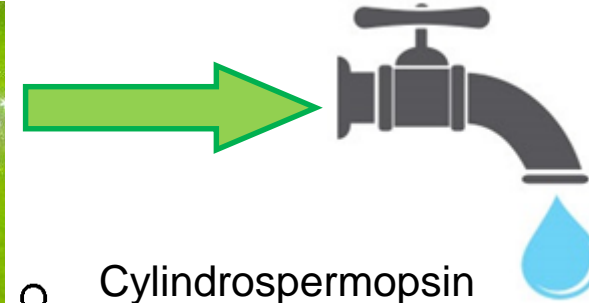


Odstraňování – nové procesy

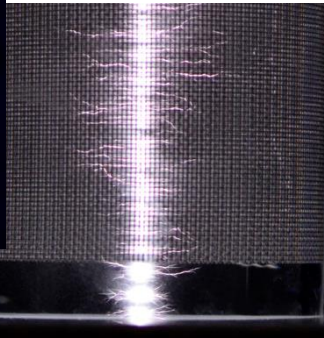
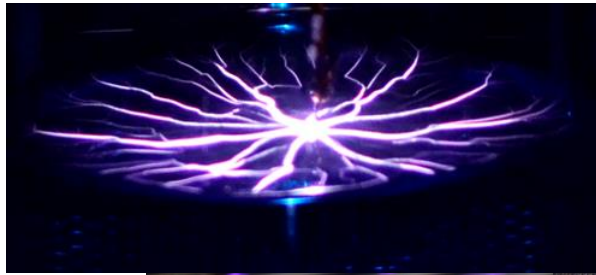
Sinicový květ



Pitná voda

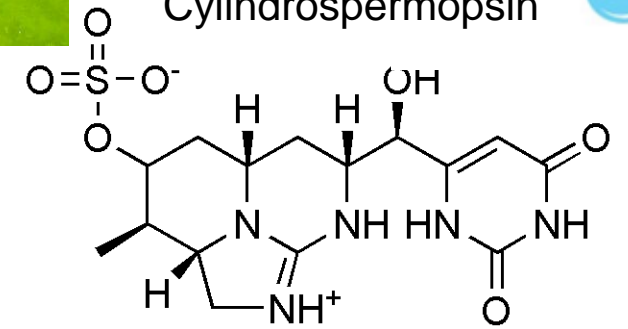


Vybití na povrchu voda/vzduch

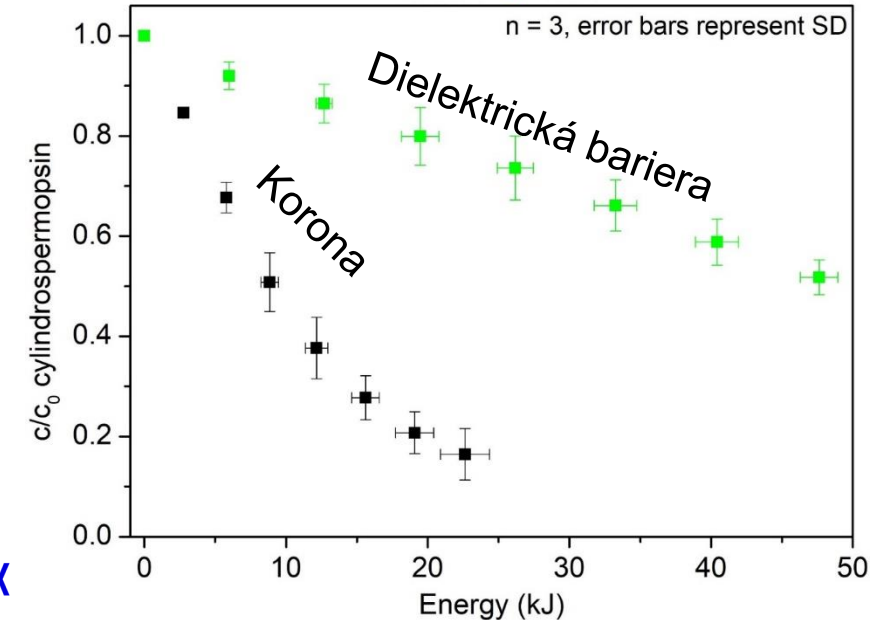


ROS: $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 , ...
RNS: NO_x , $\text{NO}\cdot$, ...
 e^- , photons, ions,
radikály, ...

Cylindrospermopsin



■ corona ■ DBD

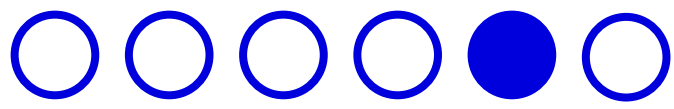


Vybití v podobě korony ve vodě



Vybití na dielektrické bariéře (vzduch okolo kapiček vody)





Co je toxické?



Bettina Gro Sørensen



Kontinuální frakcionace, biotestování a identifikace skrze LC-HRMS (v procesu)

Aktivita

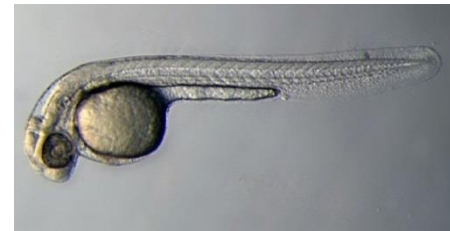


Solidago canadensis extrakt (18 g d.w. · L⁻¹)

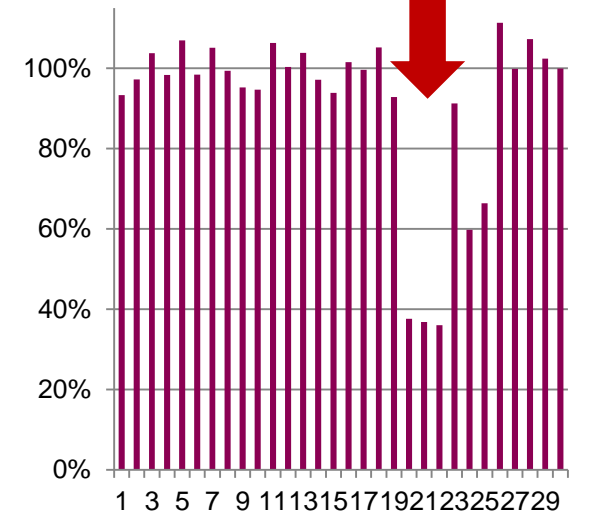
In vitro



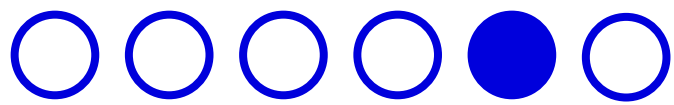
In vivo



Viability (FOC)



GeneBLazer ERα
(assay s reportérovým genem)



Co je toxické?

Nervová tkáň

Plíce

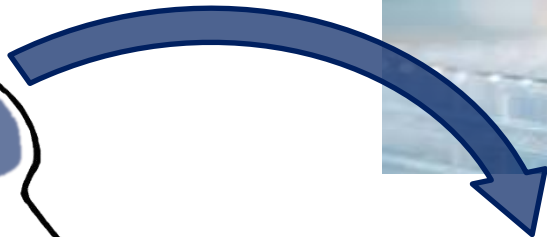
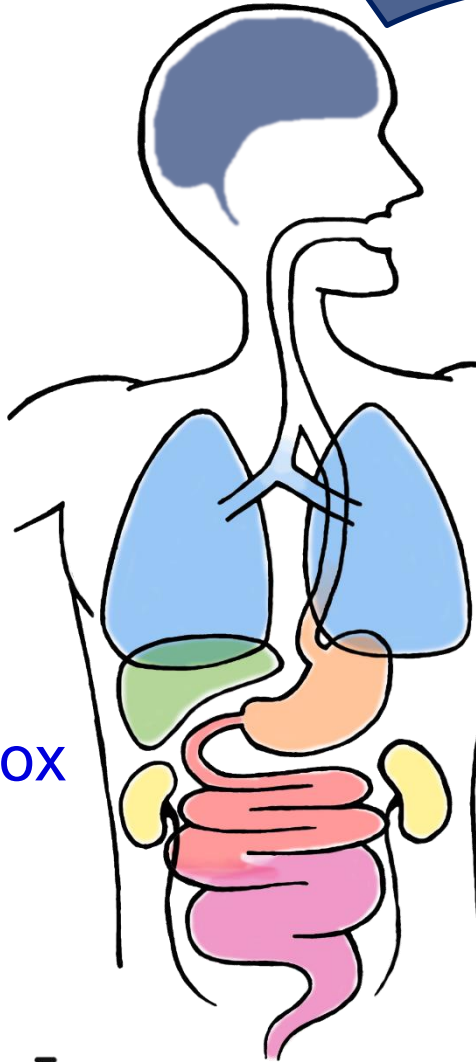
Sliznice

Játra

Ledviny

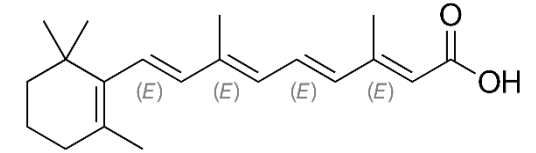
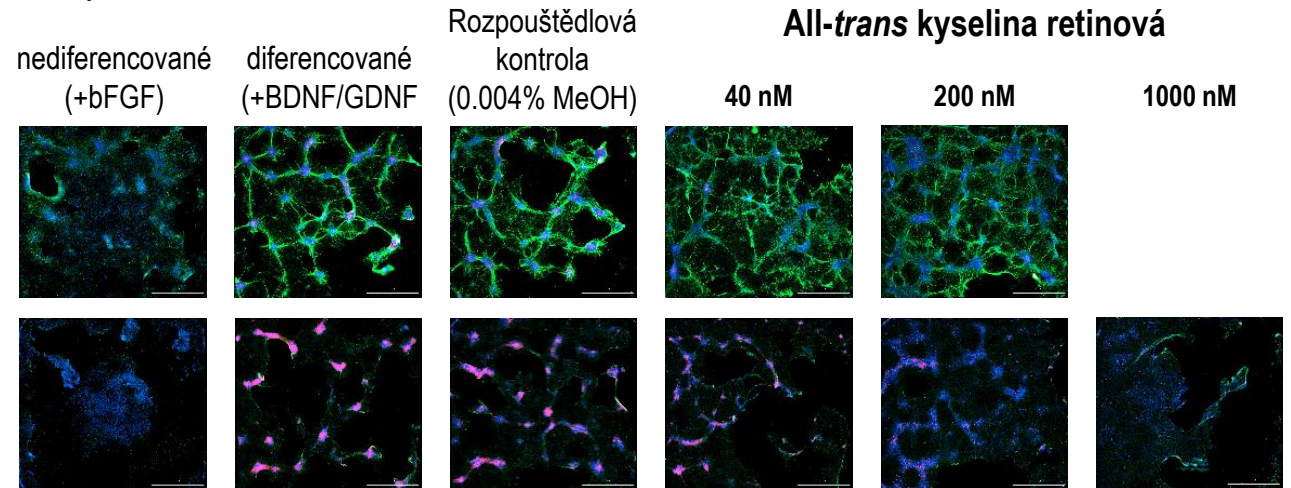
Detox

Trávicí trakt



jádra/
TUBB3/
SYN

jádra/
nestin/
TH



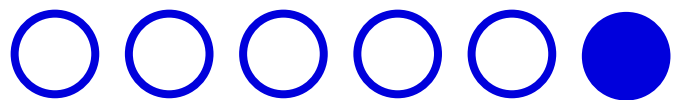
All-trans kyselina retinová

40 nM 200 nM 1000 nM

SNÍŽENÁ TVORBA NERVOVÉ SÍTĚ V ZÁVISLOSTI NA DÁVCE



Sinicový květ, ČR



Jak to vypadá ve vodě?

Řeka Llobregat (2019)

- 4 lokality před úpravnou pitné vody
- 1 odběr za úpravnou pitné vody

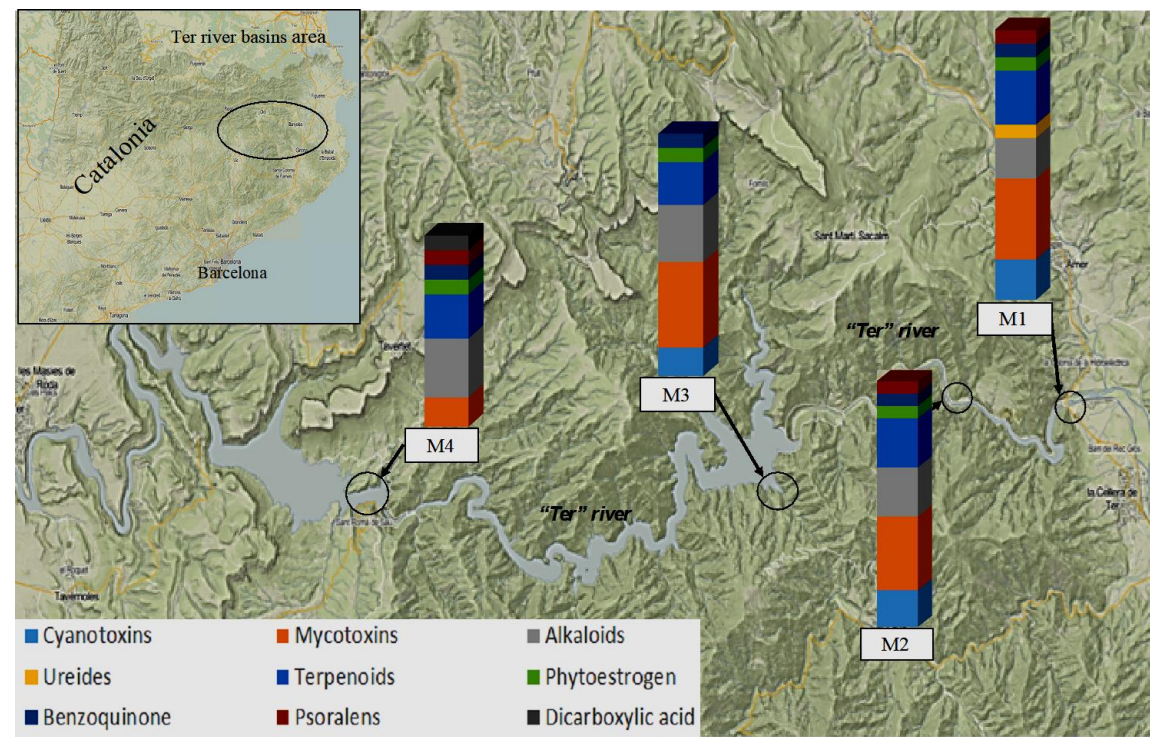


Sinicové toxiny ↓

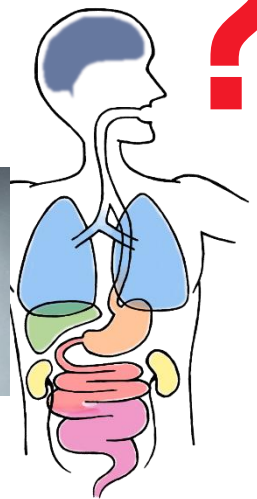
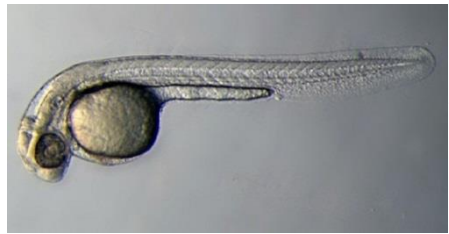
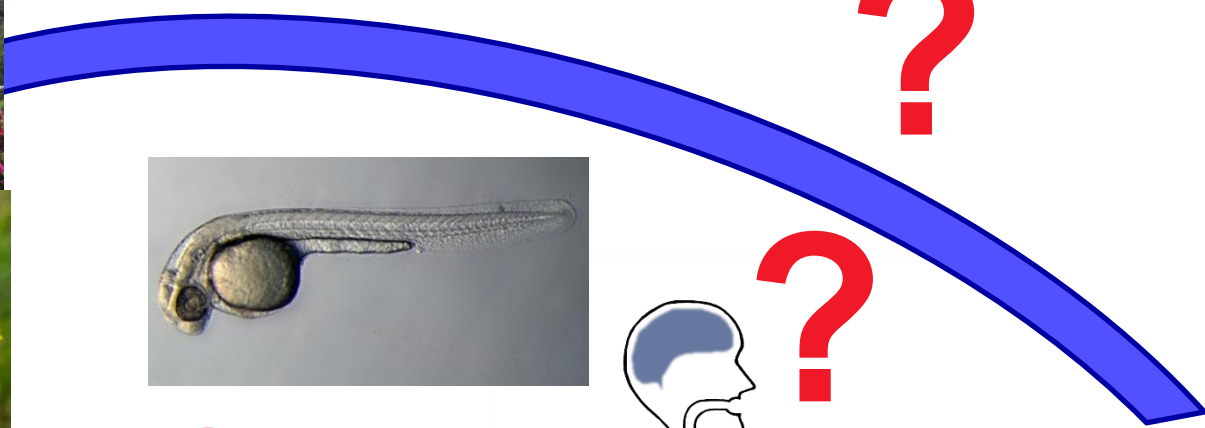
Všechny residuální toxiny jsou kompletně eliminovány během procesu úpravy pitné vody

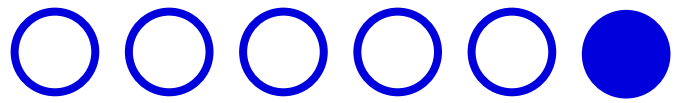
Řeka Ter (2017)

- Screening 4 lokalit, březen – září



Takže...?





Takže!

- **Emergentní látky** – persistentní, mobilní, toxické!
- **Endokrinně** aktivní látky
- Vysoce abundantní & obtížně omezenelné – vyskytují se přirozeně
- Příspěvek k toxicitě **směsí** neznámý → velký nedostatek informací

- Holistický přístup k monitorování a hodnocení bezpečnosti vod

Výzvy?

- Úbytek vody – změna klimatu!
- Recyklace vody
- Bezpečnost pitné vody včetně domácích studen/ soukromých vrtů

Dekuji ze Vaši pozornost!

NaToxAq konsorcium

Hans-Christian B. Hansen

Thomas Bucheli

Klára Hilscherová

Carmel Ramwell

...+ všem studentům

Články jsou
na cestě!



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



St.Galler Stadtwerke

eawag
aquatic research

USGS
science for a changing world

UCC
UNIVERSITY
COLLEGE

VCS Denmark

HELMHOLTZ
ZENTRUM FÜR
UMWELTFORSCHUNG
UFZ

UNIVERSITY OF
COPENHAGEN

Agroscope

**Aigües de
Barcelona**

YorkshireWater

**Stockholm
University**

INP
FROM IDEA TO PROTOTYPE

HOFOR

fera

VEOLIA

Agilent Technologies



Natural Toxins: Environmental Fate and
Safe Water Supply,
Brno, 10 - 12 June 2020

ABSTRACT SUBMISSION

Souhrn

- **Emergentní látky** – persistentní, mobilní, toxické!
- **Endokrinně** aktivní látky
- Vysoce abundantní & obtížně omezenelné – vyskytují se přirozeně
- Příspěvek k toxicitě **směsí** neznámý → velký nedostatek informací

- Holistický přístup k monitorování a hodnocení bezpečnosti vod

Výzvy?

- Úbytek vody – změna klimatu!
- Recyklace vody
- Bezpečnost pitné vody včetně domácích studen/ soukromých vrtů



Všechny hmotnostní spektra s vysokým rozlišením jsou dostupné na MassBank!
<https://massbank.eu/MassBank/>