

VÝZNAM PŘÍJMU A AKUMULACE THORIA ROSTLINAMI PRO FYTOREMEDIACE

ANETA HRDINOVÁ, ZUZANA LHOTÁKOVÁ
a JANA ALBRECHTOVÁ

*Katedra experimentální biologie rostlin, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Viničná 5, 128 44 Praha 2
jana.albrechtova@natur.cuni.cz*

Došlo 5.10.17, přepracováno 5.10.18, přijato 12.11.18.

Klíčová slova: akumulace, aktinoidy, fytofarmacie, radionuklidy, rostliny, sanace, thorium, rizikové prvky

Obsah

1. Úvod
2. Přirozený výskyt thoria v přírodě a jeho možné využití a zpracování
 - 2.1. Těžba thoria a jeho průmyslové využití
 - 2.2. Potenciál využití thoria v jaderné energetice
3. Znečištění půd thoriem a jejich remediaci
 - 3.1. Fyzikální a chemické sanace půdy
 - 3.2. Bioremediaci
4. Akumulace thoria rostlinami
 - 4.1. Rostliny vhodné pro fytofarmaci
 - 4.2. Faktory ovlivňující akumulaci thoria rostlinami
5. Vliv thoria na fyziologické procesy u rostlin
6. Závěr

1. Úvod

Radionuklidy a jejich vliv na jednotlivé složky životního prostředí jsou dnes aktuálním tématem. V přírodě se nejčastěji můžeme setkat s radionuklidy uranu, thoria nebo draslíku. Do organismů se dostávají převážně prostřednictvím potravního řetězce přes primární producenty – rostliny. Většina dosud publikovaných přehledných prací věnovaných radionuklidům a jejich vlivu na rostliny se soustředila na uran, případně radon nebo radium. Předkládaný text si klade za cíl shrnout současné poznatky o remediaci thoriem znečištěných půd se zaměřením na fytofarmacie. Další část článku je pak věnována akumulaci thoria rostlinami a jeho vlivu na fyziologické procesy rostlin.

2. Přirozený výskyt thoria v přírodě a jeho možné využití a zpracování

Thorium je radioaktivní kov s podobnými vlastnostmi jako uran. V zemské kůře se thorium nejčastěji (až v 99 % případů) vyskytuje jako izotop ^{232}Th s nejdelším poločasem rozpadu (téměř 14 mld. let). V přírodě se pak nalézá ještě dalších pět izotopů thoria s kratším poločasem rozpadu ^{234}Th (24 dní), ^{231}Th (1,06 dní), ^{230}Th (7000 let), ^{228}Th (1,9 let) a ^{227}Th (18,7 dní). Thorium se v prostředí nevyskytuje v elementární podobě, ale ve formě kationtu Th^{+4} ve sloučeninách vázaných v horninách a minerálech. Díky velmi dlouhému poločasu rozpadu jader thoria ^{232}Th se tento prvek nachází hojně v různých oblastech v horninách zemské kůry (v průměrné koncentraci $9,6 \text{ mg kg}^{-1}$, přibližně ve stejné koncentraci jako olovo). Avšak v souvislosti s jeho potenciálem využívání v jaderné energetice^{1,2} můžeme předpokládat, že význam thoria a jeho vstup do životního prostředí bude stoupat.

2.1. Těžba thoria a jeho průmyslové využití

Nejvýznamnějšími zdroji thoria jsou monazitové písky (Ce, La, Nd, Th)PO₄, fosforečnany prvků vzácných zemin a thoria, které mohou obsahovat až 26 % thoria (v průměru obsahují 6–7 % Th). Monazitové písky jsou dnes těženy v Indii, Brazílii, Vietnamu a Malajsií^{3–5} a jsou primárně zpracovávány pro těžbu prvků vzácných zemin. Thorium, vzhledem k dosud menšímu průmyslovému významu, bývá dnes získáváno většinou jako vedlejší produkt při jejich zpracování. Mezi další významné zdroje Th patří některé vzácné minerály, jako je thoranit (ThO₂ – až 88 % Th), thorit (ThSiO₄ – 64,1 % Th) nebo brannerit ((U, Th, Ca, Y, Ce)(Ti, Fe)₂O₆ – až 47 % Th).

Teplotně stabilní oxid thoričitý ThO₂ s vysokou teplotou tání (3300 °C) je důležitý zejména pro výrobu vysoce žáruvzdorných materiálů a různých slitin v těžkém průmyslu⁶. Přidavek ThO₂ se dříve používal ve sklářském průmyslu na výrobu čoček s vyšším indexem lomu a nižším rozptylem světla do fotoaparátů nebo mikroskopů. Z obav z radioaktivních vlastností thoria jsou dnes tyto čočky součástí pouze specializovaných laboratorních přístrojů, se kterými člověk nepřijde do přímého kontaktu⁷.

2.2. Potenciál využití thoria v jaderné energetice

Význam thoria spočívá v jeho možné aplikaci v jaderné energetice, na které se v současnosti intenzivně pracuje zejména v Indii. Thorium je oproti uranu přibližně 3× hojnější a jeho těžba tak rozšiřuje potenciál jaderné energetiky. Aby se radioizotop ^{232}Th mohl využívat v klasických reaktorech, musí být nejprve přeměněn na

nuklid s lichým počtem neutronů. Lze to realizovat pomocí zachytu neutronu za vzniku ^{233}Th a následnými dvěma rozpady beta, po nichž vznikne uran ^{233}U . Dodnes se ovšem hledá dostatečně uspokojivý čistě thoriový palivový cyklus. Využití thoria má kromě lepší dostupnosti v zemské kůře např. i výhody ve významně nižší produkci transuranů, což se projevuje menší nebezpečností vzniklého odpadu. Před plným zavedením thoriového cyklu do praxe je však třeba ještě vyřešit celou řadu metodických a technologických obtíží^{5,8}.

3. Znečištění půd thoriem a jejich remediac

Vlivem antropogenní činnosti dochází k uvolňování iontů thoria ze stabilních sloučenin, ty mohou být vyplavovány do podzemních vod a půdního roztoku a stávají se tak snáze dostupné pro rostliny⁹. Poměrně vysoké množství biologicky dostupného thoria je obsaženo v důlních haldách, zejména pak uranových haldách, které se vyskytují také v ČR (např. okolí Příbrami, obce Rožná nebo Stráž pod Ralskem¹⁰).

Významným antropogenním zdrojem thoria jsou fosforečná hnojiva. Zvyšující se spotřeba nekvalitních fosfatových hnojiv a zpracovávání thoriem obohacených rud tak vede k uvolňování thoria do půdy, čímž se zvyšuje riziko jeho vyšší akumulace rostlinami a prostřednictvím potravního řetězce také vyššího příjmu člověkem¹¹. Existuje několik možností, jak odstranit rizikové prvky včetně thoria z životního prostředí. Mezi nejznámější a stále nejvíce využívané patří technické metody (fyzikální a chemické sanace půdy), k přírodě jsou ale obvykle šetrnější tzv. bioremediace půdy, kdy se využívají živé organismy.

3.1. Fyzikální a chemické sanace půdy

Nejčastější metodou sanace znečištěných půd je jejich vymývání. Hlavní nevýhodou této metody je, že vzniklý roztok obsahující kontaminanty musí být z půdy odčerpán. Proto se většinou jedná o tzv. *ex situ* metody, kdy kontaminovaná půda je odvezena z původního stanoviště, a poté dekontaminována. Metoda vymývání půd se běžně využívá pro sanaci těžkých kovů¹², avšak pro sanaci thoria by zřejmě nebyla příliš účinná vzhledem k nízké rozpustnosti jeho solí ve vodě. Je tedy nutno použít extrakci půdy silnými minerálními kyselinami (např. kyselina sírová nebo fluorovodíková). Pro odstranění thoria z roztoku jsou pak použity elektrochemické technologie úpravy, tzv. elektrokoagulace. Sanace thoria z půd touto metodou je cenově dostupná, ale nejprve se musí ověřit v praxi¹³.

Další metody, které se zabývají dekontaminací thoriem znečištěných substrátů, jsou metody stabilizace a solidifikace. Metoda stabilizace (např. činidly jako jsou citráty, uhličitan nebo fosforečnany¹⁰) spočívá v převedení kontaminantů do stabilních málo rozpustných sloučenin, které nepředstavují téměř žádné riziko pro živé organismy. Výsledkem solidifikace jsou méně rozpustné a mechanicky více odolné struktury. V praxi je využíván roztok obsa-

hující baryt a silikátový cement, který vede téměř k úplné imobilizaci thoria i za nízkého pH (1–3), kdy se thorium běžně v přírodě stává mobilním. Takto zpracované thorium může být uloženo jako radioaktivní materiál a jednou opětovně využito¹⁴. Po použití fyzikálních a chemických metod sanace půdy je půda často nenávratně poškozená a nemůže již být použita k zemědělskému využití.

3.2. Bioremediace

Biologické metody sanace thoria a dalších prvků ze znečištěných substrátů – bioremediace – využívají k akumulaci kontaminantů mikroorganismy (bakterie, kvasinky nebo plísně – mikrobiální remediac), anebo zelené rostliny (fyto remediac). Některé definice termínu fyto remediac ještě rozšiřují na metody využívající aktivitu zelených rostlin a s nimi asociovaných mikroorganismů, půdních doplňků a agronomických technik pro odstranění kontaminantů z životního prostředí¹⁵. Bioremediace substrátů kontaminovaných thoriem je zatím pouze v experimentální fázi a širší využití se bude odvíjet od výsledků těchto experimentů, účinnosti metody a její finanční náročnosti. Při fyto remediacích dochází k tvorbě biomasy s vyšším obsahem polutantu, se kterou se dále pracuje jako s nebezpečným odpadem¹⁰. V porovnání s klasickými způsoby sanace představují biologické metody levný způsob dekontaminace, který předpokládá využívání známých agrotechnických postupů.

Pro fyto remediaci thoriem znečištěných půd přichází v úvahu 1) rhizofiltrace, při které je thorium kořeny živých rostlin akumulováno přímo z vody, 2) fytoextrakce, kdy rostliny přijímají thorium z pevného substrátu, a to se akumuluje ve vysokých koncentracích v nadzemní části rostlin, 3) fyto stabilizace, kdy dochází ke snižování mobility kontaminantů v prostředí, čímž se zabrání jejich vymývání do podzemních vod. Fyto remediacie mají svá omezení, zejména ve velké časové náročnosti spojené s pomalým růstem rostlin, tvorbou omezeného množství biomasy anebo nízkou akumulací kontaminantů v nadzemních částech rostlin, které se na rozdíl od částí podzemních dobře sklizejí. Další nevýhodou fyto remediací je „neschopnost“ rostlin odstranit většinu kontaminujících látek z prostředí tak, aby půda splňovala limity pro zemědělskou půdu^{16,17}.

4. Akumulace thoria rostlinami

Rostliny přijímají živiny a další prvky včetně thoria ve formě iontů z rhizosféry (u mykorrhizních rostlin z mykorrhizosféry). Pro rostliny nemá Th žádnou biologickou funkci, proto ho ke svému růstu a vývoji nepotřebují. V půdě je thorium obsaženo v poměrně vysokém množství, ovšem díky své reaktivitě je vždy vázáno ve formě sloučenin, které se liší svojí dostupností pro rostliny. A právě mobilita prvků v půdě je jednou z klíčových charakteristik určujících jejich absorpci a akumulaci rostlinami^{18,19}. Výzkum zaměřený na působení Th na rostliny

nemá dlouhou historii. Nejstarší studie, která sledovala schopnost různých skupin rostlin akumulovat thorium, pochází z roku 1974 (cit.²⁰). Tato práce konstatovala, že výtrusné rostliny jsou schopné akumulovat kovy včetně thoria ve své stélce ve vyšších množstvích než krytosemenné rostliny. Zpočátku byla věnována pozornost rostlinám přirozeně rostoucím v místech s vyšším výskytem thoria a bylo potvrzeno, že rostliny tento pro člověka toxický prvek přijímají a translokují do nadzemních orgánů. Navazující výzkum z 90. let byl též zaměřen na prostou akumulaci Th např. u vytrvalého tymiánu (*Thymus squarrosus* Fisch.) a jednoletého ječmene (*Hordeum vulgare* L.) rostoucích v blízkosti rudných ložisek obsahující thorium v Turecku²¹. Tymián v porovnání s ječmenem akumuloval vyšší množství thoria, což autoři vysvětlovali délkou životního cyklu obou druhů rostlin. Tento závěr lze aplikovat i na porovnání ječmene s víceletou vikví (*Vicia sativa* L.)¹⁹. Ukázalo se, že rostliny thorium ze substrátu přijímají, avšak mechanismy příjmu nejsou dosud známy. Předpokládá se, že Th je přijímáno v iontové podobě, pravděpodobně membránovými IRT (iron-regulated transporter) transportéry pro železo^{21,22}. Míra akumulace Th v rostlinných orgánech zpravidla klesá se vzdáleností od kořenového systému (kořeny → listy → stonek → plod), jak bylo potvrzeno např. u tabáku virginského (*Nicotiana tabacum* L.; resp. různých jeho kultivarů a transformantů). Předpokládá se, že za nižší translokaci thoria do nadzemních částí rostlin je odpovědná jeho omezená rozpustnost a vysoká afinita k záporně nabitým složkám buněčné stěny²².

Thoriem obohacené půdy se hojně vyskytují v přímořských oblastech jihovýchodní Indie. Vzhledem ke zdejší hustotě osídlení bývají tyto oblasti intenzivně zemědělsky využívány. Výzkum je zde cílen na akumulační schopnosti různých plodin: např. maniok jedlý (*Manihot esculenta* Crantz), kolokázie jedlá (*Colocasia esculenta* (L.) Schott), smldinec křídlatý (*Dioscorea alata* L.). I v tomto případě bylo potvrzeno, že nejvyšší množství thoria obsahovaly kořeny a hlízy. Hlízy sledovaných druhů obsahovaly vyšší koncentrace thoria (až 45 ng g⁻¹), než jsou hodnoty bezpečné pro člověka²³ (UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation²⁴). Také borůvky (*Vaccinium myrtillus* L.) rostoucí v albánských horách v místě s vyšším obsahem Th (42 μg g⁻¹) akumulovaly poměrně vysoké množství tohoto prvku (1,59·10⁻³ μg g⁻¹ Th ve stoncích a 9,1·10⁻² μg g⁻¹ Th v listech). Autoři usoudili, že vyšší mobilitu thoria v substrátu a jeho vyšší translokaci do listů způsobilo nízké pH lesního substrátu²⁵.

V další fázi výzkumu byla pozornost zaměřena na kontrolované nádobové a hydroponické experimenty, které umožňují sledovat vliv jednoho prvku nebo skupiny prvků na rostliny spolu s dalším ošetřením substrátů či záливоk. Nádobové pokusy ve skleníkových podmínkách na 9 druzích rostlin z uranových hald v Číně potvrdily trend snižování radioaktivity od kořenů k nadzemním částem rostlin (přibližně o polovinu). Nejvyšší míra radioaktivity byla naměřena u druhů – jílek mnohokvětých (*Lolium*

multiflorum L. – 8,82 Bq kg⁻¹ Th v kořenech a 0,85 Bq kg⁻¹ Th v nadzemní části) a jetel luční (*Trifolium pratense* L. – 5,9 Bq kg⁻¹ Th v kořenech a 0,70 Bq kg⁻¹ Th v nadzemní části), avšak nebylo jasné, zda všechny radionuklidy byly transportovány ve stejném poměru, v jakém byly obsaženy v substrátu (12 994 Bq kg⁻¹ Ra, 605 Bq kg⁻¹ Th a 3159 Bq kg⁻¹ U). Rostliny thorium akumulovaly v kořenech, ale jeho translokace do nadzemních částí byla nízká, proto tyto rostliny nejsou vhodné pro fytořemediaci thoriem znečištěných lokalit¹².

Hydroponické pokusy pak umožnily sledovat vliv přítomnosti různého množství thoria v médiu na celkovou koncentraci thoria a vybraných živin v biomase klíčnicích rostlin pšenice (*Triticum aestivum* L.). Celková koncentrace thoria v rostlinách po 6 dnech pozitivně korelovala s množstvím thoria v médiu. U rostlin, které klíčily v přítomnosti Th, ale docházelo ke snížení celkového obsahu Ca²⁺ a Fe v kořenech i v listech, přestože translokace Th z kořene do listů se v porovnání s kontrolními rostlinami, které rostly v půdě bez ovlivnění, významně nezměnila. Naopak celkový obsah Na⁺ se v přítomnosti thoria významně zvyšoval a to zejména v listech a vedl ke snižování poměru obsahu K/Na v buňkách. Poměr K/Na je považován za důležitý rys fyziologického stavu rostlin a jeho snižování může způsobit oxidativní stres²⁶. Distribuce thoria na úrovni buněk listů a kořene byla sledována u brukve sítinovitě (*Brassica juncea* (L.) Czern.) z hydroponické kultivace obsahující 0,5 mM Th. Thorium bylo přednostně akumulováno v buněčných stěnách, méně ho bylo vázáno na buněčných membránách, ve vakuolách a cytosolu a nejmenší množství thoria pak bylo v buněčných organelách²⁷.

Dále byla srovnávána rozdílná akumulace thoria rostlinami pěstovanými v různých hydroponických kultivacích a v půdě. Míra akumulace Th v biomase rostlin pšenice rostoucích ve vodě a vodných roztocích byla následující: nejvyšší akumulace Th u rostlin rostoucích ve 2× destilované vodě, nižší ve vodě z vodovodního kohoutku a nejnižší v živném médiu. U rostlin pěstovaných v půdě byla akumulace thoria v porovnání s ostatními kultivacemi nejnižší, jelikož docházelo k jeho adsorpci na půdní částice. Tento rozdíl v akumulaci Th v závislosti na způsobu pěstování se projevil pouze v akumulaci thoria v kořenech, avšak v nadzemních částech rostlin nebyly zjištěny žádné významné rozdíly²⁸.

V návaznosti na výše citované poznatky se autoři rozhodli sledovat schopnost akumulace thoria a dalších prvků v polních podmínkách. Rostliny pšenice rostoucí na poli v přítomnosti Th akumulovaly více K⁺ nebo Zn²⁺ a naopak méně Na⁺ v porovnání s rostlinami rostoucích v hydroponických podmínkách. Tento rozdíl je zřejmě dán sorpční schopností půdy, kdy ionty Th⁴⁺ vytěsňují jiné prvky z jejich vazeb, které se tak stávají biologicky dostupnější. Akumulace Zn²⁺ a K⁺ iontů je pro rostliny snazší a může vést ke zpomalení příjmu dalších prvků jako je Na⁺. Významný vliv na dostupnost prvků pro rostliny mohla mít také aktivita půdních mikroorganismů, která se po zálivce thoriem a uranem zvýšila^{26,28,29}.

Shangteeva ve své práci³⁰ poukázala na dva problémy do té doby publikovaných skleníkových a především laboratorních hydroponických experimentů. Prvním jsou relativně vysoké koncentrace Th v experimentech, které neodpovídají koncentracím tohoto prvku běžně se vyskytujícím v přírodě. Druhým problémem je, že většina pokusů byla prováděna ve skleníkových podmínkách, kdy rostliny rostly buď v živném médiu, nebo jím byly zalévány do tuhého substrátu, který díky vysoké reaktivitě thoriových kationtů může thorium do určité míry imobilizovat. Již ve své dřívější studii²⁹ autorka ukázala, že reakce rostlin pšenice rostoucích v hydroponických kultivacích obohacených o thorium se liší jeho zvýšenou akumulací v biomase v porovnání s reakcí rostlin pšenice rostoucích v substrátu zaléváním zálivkou obohacenou o Th. Hydroponické pokusy určitě mají svůj význam v základním výzkumu pro správné pochopení role rizikových prvků včetně thoria ve fyziologických procesech rostlin. Nicméně pro praktické využití fytoremediace je nezbytné provádět polní simulace.

4.1. Rostliny vhodné pro fytoremediaci

Pro možnou fytoremediaci byly hledány rostlinné druhy, které akumulují vysoká množství thoria, tzv. hyperakumulátory, které jsou obvykle definovány jako rostliny akumulující ve svých nadzemních částech koncentrace kovů, až 100× vyšší než jsou koncentrace stanovené v běžných neakumulujících druhích rostlin¹⁵. Rozšiřující definice počítá se stanovením fytoremedičního faktoru, který je definován jako podíl součinu celkové koncentrace prvku v nadzemní části rostliny a celkové biomasy nadzemních částí rostlin k celkové koncentraci prvku v hlouštině. Abychom rostlinu mohli považovat za hyperakumulátora daného prvku, musí být hodnota fytoremedičního faktoru vyšší než 1 (cit.³¹).

Fytoremediční schopnost byla např. sledována u 5 druhů stromů: trnovník akát (*Robinia pseudoacacia* L.), topol bílý a topol šedý (*Populus alba* L. a *P. canescens* L.), dub pýřitý (*Quercus pubescens* Willd.) a hlošina úzkolistá (*Elaeagnus angustifolia* L.), které byly vysázeny v rekultivovaných oblastech po těžbě uranu. Množství thoria bylo stanovováno v listech a v půdě. Koncentrace thoria v půdě byla přibližně 4× vyšší v porovnání s koncentrací uranu a dosahovala hodnot 8,72 $\mu\text{g g}^{-1}$ v hloubce 0–10 cm a v hloubce 60–90 cm již hodnot 11,76 $\mu\text{g g}^{-1}$. Koncentrace thoria v listech ale byla v porovnání s uranem několikanásobně nižší (10–130× nižší), což naznačuje poměrně nízkou schopnost těchto dřevin translokovat thorium do nadzemních částí. Ze sledovaných druhů dosahovaly nejvyšších hodnot akumulace thoria topol bílý (73 $\mu\text{g g}^{-1}$) a topol šedý (37,9 $\mu\text{g g}^{-1}$). Tyto dřeviny se dle autorů jeví jako vhodné pro fytoremediaci thoriem znečištěných míst, přesto je nemůžeme považovat za hyperakumulátory³². Při hledání hyperakumulátorů je často věnována pozornost rostlinám, které běžně rostou v lokalitách se zvýšeným obsahem daného prvku. Ze sledovaných druhů volně rostoucích léčivých bylin akumulovaly Th v kořenech nejvíce jablečník obecný

(*Marrubium vulgare* L. – 3,6 Bq g^{-1} Th), aloisie citrónová (*Lippia citriodora* L. – 3,4 Bq g^{-1} Th) a harmala mnohokvětá (*Peganum harmala* L. – 3,15 Bq g^{-1} Th). Naměřené hodnoty radioaktivity thoria v nadzemních částech ale byly přibližně 10× nižší v porovnání s hodnotami v kořenech³³. Podobně odula malabarská (*Melastoma malabathricum* L.) rostoucí v malajských průmyslových oblastech akumuluje pouze nízká množství thoria³⁴. Vzhledem k nízké akumulaci a translokaci Th do nadzemních částí rostlin se nakonec ukázalo, že zmíněné druhy nejsou vhodné pro fytoremediaci thoriem znečištěných půd. Z druhů přirozeně rostoucích v prostředí se zvýšenou koncentrací Th (329 mg g^{-1} Th) v mokřadech Savannah River v Jižní Karolině se jako nejnadějnější druh pro fytoremediaci jeví kapradina *Woodwardia areolata* (L.) T. Moore, která akumulovala průměrně 6,4 mg g^{-1} Th. Omezení využití tohoto druhu spočívá v jeho nízko vlhkém prostředí a polostíně, jelikož haldy bývají spíše slunečné a suché³⁵.

Pro rhizofiltraci znečištěné vody představují alternativu vodní rostliny, které vytvářejí poměrně vysoká množství biomasy. Tato schopnost byla sledována u druhů okřehek menší (*Lemna minor* L.) a okřehek hrbatý (*L. gibba* L.), které rostly v odkalištích po těžbě těžkých kovů s přirozeným vyšším obsahem thoria. *L. gibba* po 8 dnech akumulovala 0,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Th a *L. minor* 0,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Th (cit.³⁶).

Velmi nadějně se jeví schopnost akumulace thoria rostlinami rákosu obecného (*Phragmites australis* (Cav.) Steud.), které při pěstování na odkalištích akumulovaly přibližně 103 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Th, nejvíce ze všech dosud studovaných rostlin. U rákosu byl stanovován také fytoremediční faktor, který dosahoval 8,68, proto tuto rostlinu můžeme považovat za hyperakumulátor Th (cit.³¹). Problémem stále zůstává pomalý růst této rostliny a vodní prostředí, které omezuje univerzální fytoremediční využití pro thoriem znečištěné oblasti²².

4.2. Faktory ovlivňující akumulaci thoria rostlinami

Míru akumulace thoria v rostlinách v kořenech (rhizofiltrace) nebo translokaci thoria do nadzemních částí rostlin (fytoextrakce) lze ovlivnit různými modifikacemi vlastností substrátu či média, jako je pH, přítomnost fosforu nebo železa nebo u mykotrofních rostlin absencí mykorhizních hub^{11,22,27}. Velký vliv na mobilitu thoria má pH substrátu (tab. I): nízké pH vede k uvolňování thoria z jeho sloučenin ve vodném prostředí (při pH 3 je 63,36 % thoria přítomno ve formě kationtu Th^{4+} dostupného pro rostliny), zatímco se zvyšujícím se pH dochází k přeměně na hydroxidy thoria, které jsou pro rostlinu nedostupné^{18,21,37}. Také v půdním prostředí bude dostupnost thoria ovlivněna hodnotou pH půdního roztoku. Zároveň ale bude docházet k vytváření nerozpustných sloučenin (např. s fosforečnany nebo uhličitany) za vzniku dalších forem nedostupných pro rostliny (např. $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$), čímž se významně sníží množství thoria dostupného pro rostliny (v uhličitánovém 200 μM Th MS médiu bylo při pH 4 pouze 5,53 % Th přítomno v kationové formě Th^{4+} , která

Tabulka I

Zastoupení různých forem Th (procenta celkového obsahu thoria) při pH 3–7 ve vodném roztoku. Převzato a upraveno dle Wang a spol.²¹

Forma	pH 3,0	pH 3,5	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0	pH 7,0
Th ⁴⁺	63,36 %	29,43 %	7,01 %	0,11 %		
Th(OH) ³⁺	31,35 %	46,06 %	34,68 %	5,61 %	0,59 %	0,06 %
Th(OH) ₂ ²⁺	5,27 %	24,48 %	58,29 %	94,28 %	99,41 %	99,94 %
Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺	0,02 %	0,03 %	0,02 %			

je dostupná pro rostliny, při pH 5 již nebylo žádné thorium přítomno ve formě dostupné pro rostliny). Závislost dostupnosti thoria na pH potvrdily nádobové pokusy, kdy rostliny ječmene (*Hordeum vulgare* L.) a vikve (*Vicia sativa* L.) obsahovaly v zásadité půdě (pH 8,1) v nadzemní části menší množství thoria (ječmen – 6,2 ppm Th, vikev – 7,6 ppm Th), zatímco v kyselých půdách (pH 5,08) se koncentrace Th v nadzemní části téměř zdvojnásobila (ječmen – 10,2 ppm Th, vikev – 11,2 ppm Th)^{19,21}. Změnu pH substrátu mohou ovlivňovat samotné rostliny exudací nízkomolekulárních organických kyselin (citronová, šťavelová nebo vinná kyselina). Tyto kyseliny rostliny vylučují kořeny do půdy, aby zpřístupnily prvky, kterých mají nedostatek, ale zároveň s nimi zpřístupňují i prvky neesenciální a toxické^{21,22}. U rostlin tabáku virginského podpořilo obohacení hydroponického média nízkomolekulárními organickými kyselinami vyšší akumulaci thoria v kořenech, zároveň posílilo trend vyšší translokace thoria do nadzemních částí rostlin²². Podobně u brukve sitinové vedl přidavek organických kyselin do hydroponického média ke zvýšené translokaci thoria do nadzemních částí rostlin, naopak akumulace thoria v kořenech byla potlačena²¹. Tyto výsledky naznačují, že nízkomolekulární organické kyseliny mohou ovlivnit translokaci thoria do nadzemních částí rostlin a bylo by možné je využít jako podpůrný prostředek přidávaný rostlinám určeným k fyto-remediacím thoriem znečištěných půd.

Vliv na akumulaci thoria rostlinami má i přítomnost fosforečnanů a sloučenin železa v půdě. Fosfáty vytvářejí s thoriem nerozpustné komplexy a snižují příjem a translokaci thoria do nadzemních částí rostlin³⁷. Experimentálně to bylo potvrzeno u tabáku virginského²² a brukve sitinové^{21,27}, které za přítomnosti fosforečnanů reagovaly snížením akumulace thoria, zatímco rostliny rostoucí v deficienci fosforu akumulovaly thorium téměř 100× více. Přítomnost fosfátů v médiu vedla ke srážení thoria za vzniku nerozpustného fosforečnanu thoričitého³⁷. Omezení účinnosti fyto-remediací na substráty chudé na fosfát může přinášet i problém fosfátové deficiencie pro využívané rostliny. Podobně deficiencie železa v substrátu vedla ke zvýšenému příjmu a translokaci thoria do nadzemních částí rostlin^{21,22,27}. Za vyšší akumulaci thoria v nepřítomnosti železa stojí pravděpodobně mechanismus jeho příjmu rostlinami pomocí IRT transportérů umístěnými v plazmatické membráně kořene, které mají nejvyšší afinitu k železnatým iontům^{21,22}.

Příjem thoria rostlinami může být ovlivněn aktivitou půdních organismů, např. mykorhizních hub. Arbuskulární mykorhiza může snížit příjem thoria do kořene a následnou translokaci do nadzemní části, jak bylo prokázáno v případě tolce srpovité (*Medicago truncata* Gaertn.) rostoucí v půdě obohacené o thorium (270 mg kg⁻¹ Th). Přítomnost arbuskulárních hub v kontaminované půdě vedla ke snížené akumulaci a translokaci thoria a dalších kovů (Al, U) do nadzemních částí rostlin. Tyto výsledky ukázaly, že mykorhiza vedla ke snížení absorpce kovů a také ke snížení jejich translokace z kořene do prýtu¹¹. Nicméně vliv mykorhizy na celou řadu fyziologických procesů u rostlin může být druhově specifický pro různé rostlinné druhy a kultivary, pro použití v praxi je tedy nejprve nutné najít optimální kombinaci pěstebního systému půda-rostlina-mykorhizní houba³⁸.

5. Vliv thoria na fyziologické procesy u rostlin

Thorium není pro rostliny esenciální prvek, proto je třeba poznat, nakolik je pro ně toxické, či zda může mít naopak benefiční efekt na rostlinné fyziologické procesy. Na tuto problematiku byly dosud zaměřeny pouze čtyři práce, znalosti o vlivu thoria na rostliny jsou tedy dosud útržkovité. V případě okurky (*Cucumis sativus* L.) a pepřovníku (*Piper nigrum* L.) se ukázalo, že nízké množství thoria (263 mg kg⁻¹ Th) v půdě zlepšilo fyziologický stav rostlin a vedlo k vyšší tvorbě plodů u obou sledovaných druhů oproti rostlinám rostoucím v půdě bez Th. Mírně stresové podmínky tak vedly k posílení rostlin, čehož by se dalo v budoucnu využít v zemědělství (např. při používání levných fosfátových hnojiv v zemích třetího světa). Tento trend bývá nazýván efekt hormeze, který spočívá v tom, že mírná zátěž může působit pozitivně na organismus. Pro jeho potenciální použití v zemědělství bychom však nejprve museli znát míru translokace thoria do plodů obou druhů rostlin. Je totiž možné očekávat druhovou a genotypovou specifitu v odezvě na přítomnost Th v pěstebním substrátu. Thorium by se tak mohlo dostat až do plodů a představovat tak nebezpečí pro člověka³⁹. Naopak u pomořanky přímořské (*Cakile maritima* Scop.), starčeku modravého (*Senecio glaucum* L.) a šťovíku (*Rumex pictus* Forssk.) rostoucí množství thoria v substrátu vedlo ke snížení rychlosti asimilace, rychlosti růstu, obsahu sušiny a velikosti specifické listové plochy

a snížení množství reprodukčních orgánů. Thorium se tedy projevilo jako stresový faktor⁴⁰. To ostatně potvrzují také deformace buněčných stěn a poškození mitochondrií v kořenech brukve sítinovité, která rostla v hydroponickém médiu obsahujícím 0,5 mM Th(NO₃)₄·H₂O (cit.²⁷). Poslední studie pak prokázala negativní vliv na reprodukční schopnost borovice lesní (*Pinus sylvestris* L.) rostoucí v substrátu s 12× vyšší koncentrací thoria a uranu oproti lokalitě kontrolní. Stromy ovlivněné vyšší koncentrací obou radionuklidů vykazovaly v porovnání s kontrolními stromy nižší vzrůst, snížení životaschopnosti semenáčů (až na 12 % po prvních 30 dnech) a zvýšené množství jalových semen v šiškách (až 60 % oproti 10 % u kontroly)⁹. Na základě těchto prací lze uzavřít, že thorium funguje spíše jako stresový faktor s různými méně specifickými účinky na růst rostlin i na jejich reprodukci.

6. Závěr

Thorium dosud není prvek, který by byl intenzivně antropogenně využíván, ale má potenciál pro jadernou energetiku. Očekáváme, že v průběhu nadcházejících desetiletí bude docházet ke kontaminacím půd pro rostliny dostupnými formami antropogenně uvolněného thoria, a to zejména v rozvojových zemích. Vzhledem k historii těžby uranu se však problém kontaminace thoriem týká i Česka. Proto je důležité prohlubovat znalosti o metodách dekontaminace prostředí včetně fyto-remediačních technik. Dosavadní práce o vztahu rostlin a thoria se zaměřily na jeho akumulaci kořenovým systémem nebo na schopnost translokace thoria do nadzemních orgánů rostlin za účelem fytoextrakce. Ve většině studií bylo prokázáno, že akumulace thoria se výrazně snižuje od kořenů k nadzemním částem rostlin. Současný výzkum se zaměřuje na studium modifikací média (např. změnou pH substrátu, přidávkem organických kyselin do substrátu, deficiencí fosfátů či železa, či přítomností mykorhizy), které mohou modulovat akumulaci a translokaci thoria do nadzemních částí rostlin, a tak zvýšit potenciál určitých druhů rostlin a jejich kultivarů pro fyto-remediace thoriem kontaminovaných prostředí. Dosud se nepodařilo nalézt rostlinný druh, který by mohl být spolehlivě využit jako hyperakumulátor thoria. Je zřejmé, že o vlivu thoria na rostliny máme zatím pouze omezené znalosti, které je třeba dále prohlubovat.

Práce byla sepsána s finanční podporou projektu NPUI LO1417 od MŠMT. Děkujeme Dr. Petru Soudkovi z Ústavu experimentální botaniky AV ČR za cenné připomínky k textu, Dr. Vladimíru Wagnerovi z Ústavu jaderné fyziky AV ČR za cenné připomínky k podkapitole o thoriové jaderné energetice.

LITERATURA

- IAEA: *Climate chase and nuclear power*. IAEA CCANP-13, Vienna 2013.
- Ashley S. F., Fenner R. A., Nuttall W. J., Parks G. T.: *Energy Convers. Manag.* 101, 136 (2015).
- Suchara I., Sucharová J., Holá M.: *Acta Pruhonica* 87,80 (2007).
- Ragheb M.: <http://mragheb.com>, staženo 2.1.2016.
- <http://www.world-nuclear.org>, staženo 5.2.2017.
- Patnaik P., v knize: *Handbook of inorganic chemicals*, str. 927. McGraw-Hill Book Company, New York 2003.
- Saxena A. K., Vagiswari A., Manjula M.: *Indian J. Hist. Sci.* 26, 219 (1991).
- Wagner V.: <http://www.osel.cz/4365-rychle-jaderne-reaktory-a-vyuziti-thoria-v-indii.html>, staženo 5.2.2017.
- Evseeva T. I., Geraskin S. A., Belykh E. S., Maistrenko T. A., Brown J. E.: *Russ. J. Ecol.* 42, 382 (2011).
- Petrová Š., Soudek P., Vaněk T.: *Chem. Listy* 107, 283 (2013).
- Roos P., Jakobsen I.: *J. Environ. Radioact.* 99, 811 (2008).
- Chen S. B., Zhu Y. U., Hu Q. H.: *J. Environ. Radioact.* 82, 223 (2005).
- Kamaraj R., Vasudevan S.: *Res. Chem. Intermed.* 42, 4077 (2016).
- Falciglia P. P., Romano S., Vagliasindi F. G. A.: *J. Geochem. Explor.* 174, 140 (2017).
- Soudek P., Petrová Š., Benešová D., Kotyza J., Vaněk T.: *Chem. Listy* 102, 346 (2008).
- Kučerová P., Macková M., Macek T.: *Chem. Listy* 93, 19 (1999).
- Sharma P., Pandey S.: *Int. J. Environ. Biorem. Biodegrad.* 2, 178 (2014).
- Zararsiz A., Kirmaz R., Önertoy S., Arıkan P.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 221, 173 (1997).
- Zararsiz A., Kirmaz R., Arıkan P.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 222, 257 (1997).
- Horowitz C. T., Schock H. H., Horowitz-Kisimova L. A.: *Plant Soil* 40, 397 (1974).
- Wang D., Zhou S., Liu L., Du L., Wang J., Huang Z., Ma L., Ding S., Zhang D., Wang R., Jin Y., Xia C.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 6941 (2015).
- Soudek P., Petrová Š., Vaňková R., Mihaljevič M., Vaněk T.: *Chemosphere* 92, 1090 (2013).
- Sathyapriya R. S., Nair S., Kamesh V., Prabhath R. K., Nair M., Acharya R., Rao D. D.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 294, 387 (2012).
- <http://www.unscear.org>, staženo 15.5.2018.
- Morton L. S., Evans C. V., Estes G. O.: *J. Environ. Qual.* 31, 162 (2002).
- Shtangeeva I., Ayrault S., Jain J.: *J. Environ. Radioact.* 81, 283 (2005).
- Zhou S., Kai H., Zha Z., Fang Z., Wang D., Du L., Zhang D., Feng X., Jin Y., Xia C.: *J. Environ. Radioact.* 157, 60 (2016).
- Shtangeeva I., Ayrault S.: *Water, Air, Soil Pollut.* 154, 19 (2004).
- Shtangeeva I., Lin X., Tuerler A., Rudneva E., Surin V., Henkelmann R.: *For. Snow Landsc. Res.* 80, 181 (2006).

30. Shtangeeva I.: *J. Environ. Radioact.* 101, 458 (2010).
31. Li G., Hu N., Ding D., Zheng J., Liu Y., Wang Y., Nie X.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 86, 646 (2011).
32. Mihucz V. G., Varga Z., Tatár E., Vigári I., van Grieken R., Koleszár Z., Záray G.: *Microchem. J.*: 90, 44 (2008).
33. Oufni L., Taj S., Manaut B., Eddouks M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 287, 403 (2011).
34. Saat A., Kampani A. S., Karmi W. A. N., Talib N. H. M., Wood A. K., Hamzah Z., v knize: *The Nuclear Science, Technology, and Engineering* (Mohamed A. A., Idris F. M., Hamzah K., Hasan A. B., ed.), str. 1659. AIP Conference Proceedings, Skudai 2015.
35. Knox A. S., Kaplan D. I., Hinton T. G.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 277, 169 (2008).
36. Sasmaz M., Obek E., Sasmaz A.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 97, 832 (2016).
37. Guo P., Jia X., Duan T., Xu J., Chen H.: *J. Environ. Radioact.* 101, 767 (2010).
38. Vosátka M., Látr A., Gianinazzi S., Albrechtová J.: *Symbiosis* 58, 29 (2012).
39. Ůnak T., Yildirim Y., Tokucu G., Ůnak G., Ůcal J., Konyali D., Kilic S.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 273, 763 (2007).
40. Hegazy A.K., Emam M.H.: *Int. J. Phytorem.* 13, 140 (2011).

A. Hrdinová, Z. Lhotáková, and J. Albrechtová
(Department of Experimental Plant Biology, Faculty of Science, Charles University): **Significance of Thorium Uptake by Plants for Phytoremediation**

Thorium is a radioactive metal with potential use in nuclear energetics. It can be released to environment through mining activities and the use of low-quality phosphate fertilizers in agriculture. Currently, thorium has been removed from Th-contaminated environments by chemical or physical remediation. A more ecological approach for remediation of Th-contaminated areas can use plants, so called phytoremediation. The most important way of phytoremediation is currently phytoextraction when plants extract thorium from soil and translocate it to shoots, which are then harvested. Up to now, the majority of studies have been focused on Th accumulation in plants. However, hyperaccumulator of thorium has not been discovered yet. Thorium accumulation by plants can be increased by certain cultivation media modifications, such as lowering pH, presence of organic acid and phosphate or iron deficiencies. Arbuscular mycorrhiza decreases phytoextraction of thorium by mycotrophic plants. Up to now, only very little is known about physiological effects of thorium on plants.

Keywords: accumulation, actinoids, phytoremediation, radionuclids, remediation, plants, thorium, risk elements

Acknowledgements

This work was supported by grant NPUI LO1417 from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.