

# Biogeochemické cykly

Biogeochemické cykly se dějí jak v rámci ekosystémů, tak v globálním měřítku.

C, H a O – významné prvky/živiny – mají společné cykly – protichůdné síly fotosyntézy a respirace.

Malý atmosférický rezervoár **CO<sub>2</sub>** je ovlivňován člověkem – mikrobi mohou pomoci v boji proti zvyšování koncentrace **CO<sub>2</sub>** se všemi jejími důsledky.

**Cykly** – pohyb a přeměny materiálů biochemickými aktivitami – atmosféra – hydrosféra – litosféra – děje se na globální úrovni a hluboce ovlivňuje geologii i současné prostředí naší planety.

**Fyzikální** transformace - rozpouštění, srážení, volatilizace, fixace

**Chemické** transformace - biosyntéza, biodegradace, oxidoredukční biotransformace

A kombinace obou předešlých skupin

Spolu způsobují translokaci materiálů – z vody do sedimentů, z půdy do atmosféry....

Všechny **živé organismy** se podílí, ale mikrobi, díky své všudypřítomnosti, rozsáhlým metabolickým schopnostem a vysoké enzymatické aktivitě, hrají rozhodující roli.

Cykly poháněny přímo či nepřímo **energií** slunce, nebo redukovaných minerálů – je absorbována, přeměněna, dočasně skladována a nakonec rozptýlena – tedy teče přes systémy. Tok energie je fundamentální pro funkci ekosystémů . Kde přes systémy teče energie, tam se materiály cyklicky přeměňují a mají tendenci v systému zůstat.

**Biogeochemické aktivity** změnily během geologických věků fundamentálně podmínky na Zemi – zásadní byl rozklad abioticky vytvořené organické hmoty na primitivní Zemi časnými heterotrofními formami života a změna původně redukující/redukční atmosféry na oxidativní prvními kyslík produkujícími fototrofy. **Současné** biogeochemické procesy však mají tendenci být cyklické. Z toho plyne dynamická rovnováha mezi různými formami „cyklovaných“ materiálů. Bez toho by nemohla existovat současná fyziologická diverzita života. Ale **ne všechny biogeochemické aktivity připomínají uzavřené cykly**. Materiály mohou být importovány i exportovány z ekosystémů. Některé (fosilní paliva, vápenec) mohou být odstraněny z aktivních mikrobiálních cyklů na mnoho miliónů let. Ekosystémy se liší v účinnosti, kterou **si podrží specifické materiály** jako esenciální živiny. Habitaty schopné podržet živiny (korálové útesy, tropický prales) jsou schopné udržet vysokou intenzitu produktivity i v podmínkách prostředí chudého na živiny. Povrchová vrstva oceánů (epipelagic) i přes vhodné podmínky (dostatek světla a vhodná teplota) má malou schopnost podržet esenciální živiny a má proto nízkou intenzitu primární produkce limitovanou živinami.

Prvky, které jsou esenciálními součástmi živých organismů, nazýváme **biogenní**. Ty se nejčastěji zúčastní biogeochemických cyklů. Protože musí splňovat určitá kritéria co do atomové hmotnosti a chemické reaktivity, nejsou v periodické tabulce distribuovány náhodně, ale jsou v jejích prvních pěti periodách – jejich biologická funkce se dá dopředu předpovědět (ve tom smyslu, že někde v organismu budou potřebné).

**Table 10.1**  
Distribution of biogenic elements within a periodic system

	Period number					
	1	2	3	4	5	
Atomic number and element	1 H	3 Li	11 Na*	19 K*	37 Rb	
		4 Be	12 Mg*	20 Ca*	38 Sr	
				21 Sc	39 Y	
				22 Ti	40 Zr	
				23 V*	41 Nb	
				24 Cr*	42 Mo*	
				25 Mn*	43 Tc	
				26 Fe*	44 Ru	
				27 Co*	45 Rh	
				28 Ni*	46 Pd	
				29 Cu*	47 Ag	
				30 Zn*	48 Cd	
		5 B*	13 Al	31 Ga	49 In	
		6 C	14 Si*	32 Ge	50 Sn*	
		7 N	15 P	33 As	51 Sb	
		8 O	16 S	34 Se*	52 Te	
		9 F*	17 Cl*	35 Br	53 I*	
		2 He	10 Ne	18 Ar	36 Kr	54 Xe

Major biogenic elements are shown with shading; minor and trace elements are marked with an asterisk. Most biogenic elements cluster in the first four periods, with only three trace elements falling into the fifth period. No known biogenic elements occur above atomic weight 53. Therefore, the sixth and seventh period, the lanthanides and actinides, are omitted from this table.

# The Periodic Table

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Intenzita cyklů každého prvku odpovídá zhruba množství tohoto prvku v biomase:  
 Makrobiogenní prvky – C, H, O, N, P, S – intenzivní koloběh/cykly  
 Mikrobiogenní – Mg, K, Na, halogeny – nižší intenzita  
 Stopové prvky – B, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Sn, V, Zn – méně intenzivní cykly

Fe, Mn, Ca, Si – výjimky:

Fe, Mn – intenzivní cykly – oxidoredukční reakce

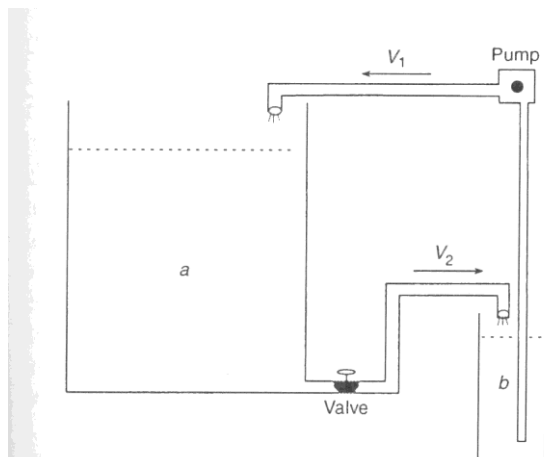
Ca, Si - méně významné v protoplasmě, ale významné ve strukturách endo a exo skeletonu v mikro/makroorganismech – cykly v globálním měřítku – miliardy tun za rok.

I neesenční a toxické prvky mají své cykly.

Rezervoár/pool – v globálním měřítku – stabilní v časovém rámci lidstva – změny v geologických dobách.

Rezervoáry v určitých habitatech – různá velikost.

Velikost je důležitý parametr – zvl. z hlediska narušení cyklů



**Figure 10.1**

Mechanical model of reservoirs and biogeochemical cycling.

$a$  = large reservoir of material;  $b$  = small reservoir of material;

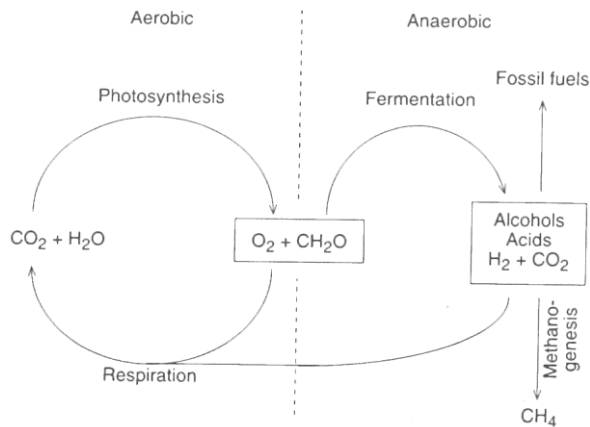
$V_1$  = transfer rate from  $b$  to  $a$ ;  $V_2$  = transfer rate from  $a$  to  $b$ .

When  $V_1 = V_2$ , the system is in equilibrium and the levels in the two reservoirs remain steady.

When  $V_1 \neq V_2$  the levels in the reservoirs will change; this change will occur more rapidly in the smaller reservoir than in the larger reservoir.

The magnitude of the change will be the same but opposite in both reservoirs, but the relative changes will be different.

Cykly studujeme zvlášť, i když jsou ve skutečnosti všechny propojené. Obzvlášť to platí o cyklech C, H, O - procesy fotosyntézy a respirace.



**Figure 10.2**

Interrelation of the biogeochemical cycles of carbon, hydrogen, and oxygen. The figure shows the involvement of oxygen and hydrogen in the aerobic and anaerobic oxidation of organic carbon and in the reduction of  $\text{CO}_2$ . The formula  $\text{CH}_2\text{O}$  represents organic matter on the oxidation level of carbohydrate.

## Cyklus uhlíku

U všech cyklů je dobré si uvědomit globální rezervoáry – jejich velikost a zda jsou aktivně zapojené v cyklu toho daného prvku.

**Nejaktivnější** část cyklu C – atmosférický  $\text{CO}_2$  – 0,034% atmosféry, nebo také 700 miliard tun C

Rozpuštěný anorganický C ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) – v povrchové mořské vodě - 500 miliard tun C

Obě složky v rovnováze

Plus pomalá výměna s hlubokomořským C – cca 34.500 miliard tun C – vertikální cirkulace mořské vody

Živá biomasa – 450-500 miliard tun

Mrtvá, ale ne fosilní (humus, organické sedimenty) 3700 miliard tun

To vše dohromady jsou aktivně cyklované rezervoáry.

Fosilní paliva – 10.000 miliard tun

Uhlíkaté sedimentární horniny – 20.000 miliard tun

Ale minimální účast na cyklech – ale s průmyslovou revolucí změny!!!

Přirozená intenzita cyklu C v oceánech a na pevnině je blízko stabilnímu stavu, ale lidstvo narušilo rezervoár C ( $\text{CO}_2$ ) v atmosféře – fosilní paliva, lesní biomasa, půdní humus:

Toto lidské přispění by mělo znamenat ještě větší zvýšení koncentrace  $\text{CO}_2$  v atmosféře, ale část vyprodukovaného  $\text{CO}_2$  byla zjevně absorbována mořem a i suchozemskou biomasou.

**Table 10.2**  
Major carbon reservoirs

Reservoir	Amount (billions of metric tons of carbon)
Atmosphere before 1850	560–610
Atmosphere in 1978	692
Oceans and fresh water	
Inorganic	35,000
Dissolved organic	1,000
Land biota	600–900
Soil organic matter	1,500
Sediments	10,000,000
Fossil fuels	10,000

Source: Bolin et al. 1979.

Mikrobi mohou přispět k omezení hrozby zvyšující se koncentrace CO<sub>2</sub> v ovzduší (skleníkový plyn) – teoreticky jde připravit **geneticky modifikované** mikroby ke zvýšenému příjmu CO<sub>2</sub>. Možná by ale šlo o zbytečné úsilí – obrovské plochy tropických oceánů s dostatkem slunečního svitu mají omezenou produktivitu díky nedostatku některých prvků. Například přidání minimálního množství železa může mít obrovský efekt na produkci fotosyntézy (Liebigovy zákony - [Liebig's law of the minimum](#) – růst neregulován celkovým množstvím minerálů/zdrojů, ale těmi, které jsou v minimu – tzv. limitující faktor). A většina vyprodukované biomasy by byla uložena v hlubokomořských sedimentech (a tak odstraněna z koloběhu) na miliony let. Tato hypotéza byla testována v rovníkovém Tichém oceánu, jižně od Galapág. Obsah železa zde byl ve vodě 0,03 nanomolární. 480 kg Fe sulfátu bylo aplikováno na oblast 8 km<sup>2</sup>. Podle satelitních snímků i konvenčních měření mělo přidání železa výrazný, ale krátkodobý vliv. V prvních třech dnech po přidání se fotosyntéza více jak zdvojnásobila, ale nedosáhla desetinásobného zvýšení pozorovaného v přípravných pokusech v lahvích. Zřejmě došlo k rychlému vysrážení a ponoření železa do hlubších vrstev. Velký vliv má špatná rozpustnost třímocného železa v mořské vodě. Čili praktická aplikace je zatím obtížná. Nicméně zvýšená koncentrace CO<sub>2</sub> v ovzduší tu již byla – v **období kříd** byla koncentrace CO<sub>2</sub> možná 6x vyšší než dnes a život vzkvétal. Možnosti kompenzace zvýšenou oblačností a podobně.

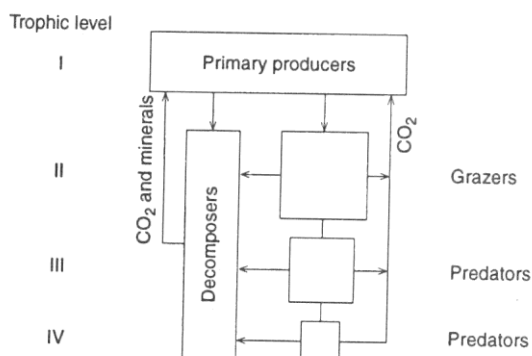
**Zvýšená koncentrace CO<sub>2</sub>** bude mít malý přímý efekt na mikrobiální aktivitu, ale významné nepřímé efekty – zvýšení teploty atd.....

Další příspěvek – **atmosférický metan** – ropné a plynové vrty, produkce ze skládek, dobytek, rýže - metan pohlcuje teplo (sluneční záření) 4-5x víc jak CO<sub>2</sub>

Nicméně předpovědi jsou nejisté – zvýšená **oblačnost** (možný efekt oteplování) může snížit oteplování

Také není jisté, jak se do cyklu zapojí činnost **mikrobů a rostlin** – vyšší spotřeba, nebo naopak produkce?!

# Transfer C přes potravní řetězec



**Figure 10.3**

An idealized food web showing transfers between trophic levels. Organic carbon formed by primary producers is transferred to grazers and predators. Decomposers and respiration of grazers and predators return  $\text{CO}_2$  to primary producers. The diagram shows that the supportable biomass declines at progressively higher trophic levels.

**Autotrofové** – fixace  $\text{CO}_2$  – u mikrobů se jedná o fotosyntetické a chemolitotrofní organismy. Nejdůležitější jsou řasy, sinice a zelené a purpurové fotosyntetické bakterie.

**Chemolitotrofové** přispívají méně.

Základní pro fixaci  $\text{CO}_2$  je Calvinův cyklus., mikrobi mohou také využít systém fosfoenol pyruvát karboxylázy.

**Heterotrofní** mikrobi – jen výměna  $\text{CO}_2$ , někteří chemolitotrofové pro fixaci  $\text{CO}_2$  využívají zmíněný systém fosfoenol pyruvát karboxylázy, nebo pentozo-fosfátový cyklus.

**Primární producenti** sami část nafixovaného prodýchají, zbytek zpracují heterotrofové – nazpět dýcháním.

**Čistá produktivita komunity** – to, co se z nafotosyntetizovaného neprodýchá – akumulující se organická hmota v případě pozitivní produktivity; v případě negativní – musí zde být přísun alochtonní organické hmoty.

Něco jiného je „standing biomass“ – jde o uloženou energii

Určení **intenzity primární produkce** – buď měřením toků kyslíku, nebo  $\text{CO}_2$ ;  $\text{O}_2$  zanedbává produkci anaerobních a chemolitotrofních bakterií.

Primární produkce – vyjadřuje se v množství na  $\text{m}^2$  za rok.

Méně než **0,1% sluneční energie** dopadající na zemský povrch je využito pro fotosyntézu – produkce 150 miliard tun suché hmoty za rok. I v zemědělských ekosystémech je využití jen kolem 1%.

Transfer energie v org. hmotě – v krocích – co krok, to jedna trofická úroveň.

Jen 10-15% biomasy z každé trofické úrovně je přenesena do další úrovně – zbytek/většina se prodýchá, nebo vstoupí do rozkladné (decay) části potravního řetězce.

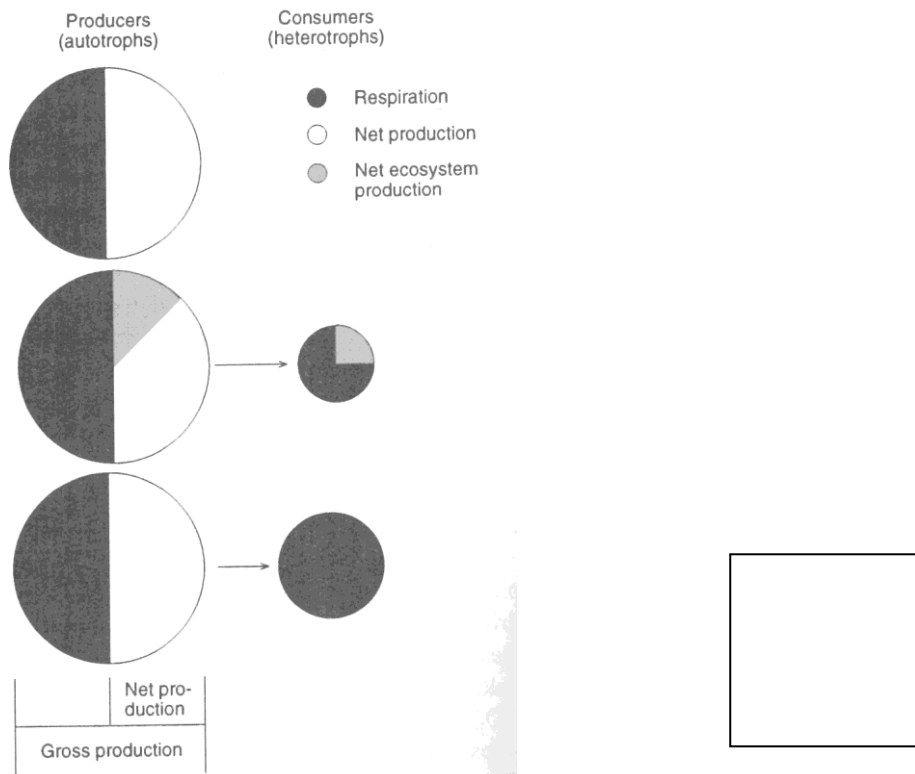


Figure 10.4

Horní – gross/net produkce

Čistá produkce zůstává po respiraci primárních producentů – je k dispozici konzumentům

Střední – heterotrofové nekonzumují veškerou čistou primární produkci – akumulace org. hmoty v ekosystému (je zde čistá produkce ekosystému) – v časných fázích sukcese

Spodní – konzumenti využijí veškerou primární produkci – respirace je v rovnováze s celkovou primární produkcí - klimax

**Table 10.3**

Net primary productivity of some natural and agricultural ecosystems

Description of ecosystem	Net primary productivity (g dry organic matter/m <sup>2</sup> /year)
Tundra	400
Desert	200
Temperate grassland	up to 1500
Temperate deciduous or evergreen forest	1200–1600
Tropical rainforest	up to 2800
Cattail swamp	2500
Freshwater ponds	950–1500
Open ocean	100
Coastal seawater	200
Upwelling area	600
Coral reef	4900
Corn field	1000–6000
Rice paddy	340–1200
Sugarcane field	up to 9400

Source: Woodwell 1970; Heal and Ineson 1984.

**Ve většině terestriálních a mělkovodních systémů** jsou primárními producenty zelené rostliny a dominantní konzumenti herbivoři bezobratlí i obratlovci.

Mikrobiální primární producenti významní jen v extrémních habitatech, kde se nedaří rostlinám.

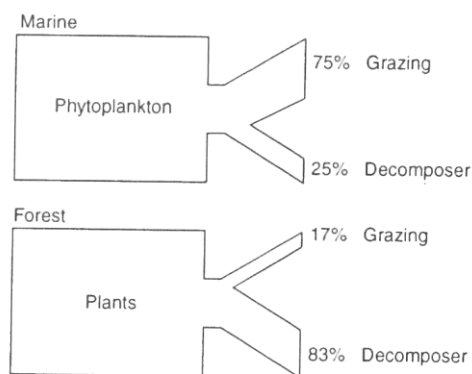
S výjimkou příbřežních oblastí jsou mikrobi zodpovědní za většinu primární produkce **v oceánech** – je to cca 1/2 fotosyntézy na Zemi. V těchto oblastech je také převaha mikrobiálních „grazers“ (protozoa planktonu) - s nimi významní ještě bezobratlí v zooplanktonu.

Nejmenší **plankton** je zodpovědný za většinu primární a sekundární produktivity – nanofytoplankton (menší než 20 μm) tvoří většinu biomasy fytoplanktonu v mořské vodě a pikoplankton (menší než 2 μm) vyprodukuje významnou část biomasy. Obě složky nejlépe uzpůsobené nedostatku základních minerálních živin v oceánech – rostou zde asi velice blízko maximální rychlosti/intenzitě.

Značná část organického uhlíku fixovaná fytoplanktonem vstupuje do pelagického potravinového řetězce jako rozpuštěná a neživá „particulate“ organická hmota – ta zabudována do bakteriální hmoty a ta konzumována fagotrofními microflagelates (100 bakterií na 1 microflagelates) – ti spotřebují 30-50% bakterií za den.

**Rozkladná část (decay) potravinového řetězce** je dominována mikrobiálními formami ve vodním i terestriálním systému – rozklad nedokonale strávené organické hmoty a rozklad mrtvých ale nekonzumovaných rostlin a živočichů.





**Figure 10.5**

Relative proportion of energy entering grazing and decomposer food chains in marine and terrestrial habitats. Dominant producers in marine habitat are phytoplankton; in terrestrial habitat they are plants. A higher proportion of energy goes into the grazing food chain in the marine habitat; in the terrestrial habitat a higher proportion enters the decomposer food chain. (Source: Odum 1962. Reprinted courtesy of Ecological Society of America.)

Lesy a slániska – rozkladná část - až 80-90% celkového toku energie  
 Vodní ekosystémy - grazers/konzumenti spotřebují většinu primární produkce

## Cyklus uhlíku v rámci habitatu

Degradace a recyklace organické hmoty je ve většině habitatů uskutečňována heterotrofními makro- a mikroorganismy. Mikrobiální aktivity jsou klíčové jak z hlediska kvantity, tak i kvality jejich podílu. Za **aerobních podmínek** makro a mikroorganismy se společně podílí na biodegradaci jednoduchých organických látek a některých polymerů, ale za **anaerobních** podmínek jsou mikroorganismy nezastupitelné (unikátní). Jsou také zodpovědné za recyklaci nejrozšířenějších, ale obtížně rozložitelných polymerů – celulózy a ligninu. Také ale humusových materiálů, uhlovodíků a mnoha syntetických látek produkovaných lidstvem.

Nejvíce transformací C se děje za aerobních podmínek – biodegradace C-H a ligninu; na druhé straně například metanogeneze – jen za anaerobních podmínek. Z toho plyne vytváření biogeochemických zón (zonálnosti) v habitatech.

**Respiratorní metabolismus** dá více energie ve srovnání s **fermentativním**, který vyžaduje konzumaci většího množství organické hmoty k podpoře stejné biomasy jako respirace. Kompletní respirace končí CO<sub>2</sub>, u fermentace se navíc akumulují nízkomolekulární alkoholy a organické kyseliny. V tomto bodě existuje více cest, kudy se bude metabolismus ubírat. Anaerobní podmínky se mohou změnit v aerobní (vyschnutí zaplavené půdy) – pak další využití aerobně. Anaerobní produkty mohou z prostředí difundovat a být posléze využity (vstřebání kyselin do krve přežvýkavce). Nebo další využití v původním prostředí – současná redukce nitrátů nebo sulfátů.

## Methanogeneze a metylootrofie

**Metanogeni** – unikátní skupina archeí – v anaerobním prostředí při redox potenciálu -350 až -450mV- CO<sub>2</sub> využíván jako akceptor elektronů; redukují CO<sub>2</sub> za použití H<sub>2</sub> z fermentačních procesů. CO<sub>2</sub> – jediný zdroj C – chemolitotrofové. Mohou také využít karbonátovou formu CO<sub>2</sub> – tedy HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Konverze CO<sub>2</sub> na metan proběhne za účasti mnoha neobvyklých **koenzymů**. Přeměna CO<sub>2</sub> na buněčný materiál – nevyužívá ribulózodifosfátovou dráhu (jako ostatní chemolitotrofové), ale dráhu acetyl-CoA syntázy. Někteří metanotrofové využívají i metanol, acetát a metylaminy. Subtropické asociace metanotrofů s jinými anaeroby – mohou využívat i další látky – jsou závislé na produkci těchto látek jinými mikroby.

Plynný metan – koncová redukováná uhlíkatá sloučenina – bez vhodného místa pro uplatnění elektronů (electron sink) nemůže být dál metabolizován.

Metan – umí ho metabolizovat jen specializovaná skupina organismů – **methylootrofové**.

Obligátní využívají jen metan, metanol, format, CO a pár dalších redukovaných jednouhlíkatých sloučenin. Metylootrofové – v sedimentech v přechodné zóně mezi produkcí metanu a redukcí sulfátů. Část metanu do atmosféry – současná koncentrace 1,7ppm stoupá ročně o 1%.

## Acetogeneze

Fakultativní chemoautotrofní anaerobové – redukce CO<sub>2</sub> s H<sub>2</sub> na acetát místo metanu. Menší energetický výtěžek. Využívají i CO, formát, metanol.

## Cyklus CO

Mikrobi zapojeni v cyklu přímo i nepřímo.

Roční produkce CO – 3-4 miliardy tun – fotochemická oxidace metanu a jiných CH sl. v atmosféře; stopy produkovány mikroby a zvířaty při respiraci rozkladem hemových sloučenin. Dalším zdrojem je obskurní fotochemická boční reakce při fotosyntéze. Sinice a řasy spolu s fotooxidací rozpuštěné organické hmoty produkují ročně v oceánech cca 0,1 miliardy tun, podobně přispějí rostliny a půda. Antropogenní příspěvek – z fosilních paliv a pálení biomasy – 1,6 mld tun. Doby obratu CO v atmosféře je 0,1 – 0,4 roku.

Destrukce CO – fotochemické reakce na CO<sub>2</sub>. Významný podíl na destrukci CO mají oceány a půda – zvláště půda představuje významný sink pro CO (oceány naopak jsou producenti).

## Limity mikrobiální recyklace/oběhu C

**Schopnosti mikrobů nemají limity, ale** nepříznivé podmínky prostředí (nedostatek O, kyselost, vysoká koncentrace fenolů a tanninů) mohou zabránit degradaci některých typů přirozených substrátů - některé půdy, rašeliny, některé vodní sedimenty. Výsledkem jsou fosilní paliva a odstranění C z oběhu; tvorba huminových látek je meziproduktem mezi oběhem a depozicí fosilních paliv. Huminové látky v půdě – staré 20 až 2000 let, rašeliniště ještě starší.

Významný je vliv molekulární struktury sloučeniny – DDT, PCBs – rezistentní – akumulace v biosféře.

# Mikrobiální degradace polysacharidů

Biodegradace rostlinných polymerů v terestriálních ekosystémech je významný proces. Rostliny – zásadní přísun organického C do půdy – půdní mikrobi – transformace jejich strukturálních polymerů. – CO<sub>2</sub> zpět do atmosféry, tvorba huminových materiálů i jednodušších organických molekul pro další populace.

Podobně mikrobi v zaživacím traktu býložravců.

Recyklované polymery – celulóza, hemicelulóza a chitin.

**Celulóza** – v půdě rozklad pomocí hub (*Aspergillus*, *Fusarium*, *Phoma*, *Trichoderma*), bakterií (*Cytophaga*, *Vibrio*, *Polyangium*, *Cellulomonas*, *Streptomyces*, *Nocardia*).

Pod pH5,5,- převládá degradace vláknitými houbami, pH5,7-6,2 různé houby a *Cytophaga*, při neutrální reakci *Vibrio* a opět houby.

Degradace celulózy za aerobních i anaerobních podmínek:

Aerobně – houby a aerobní a fakultativně anaerobní bakterie – výsledkem je CO<sub>2</sub>, voda a biomasa.

Anaerobně – *Clostridium* - - nízkomolekulární mastné kyseliny CO<sub>2</sub>, voda a biomasa. Houby se podílí málo.

Degradace za zvýšené teploty – *Clostridium thermocellum*.

**Cellulázy**: C<sub>1</sub> enzym, C<sub>x</sub> nebo beta-1,4-glucanase a beta-glucosidase – úplný rozklad vyžaduje účast všech tří enzymů.

C<sub>1</sub> enzym – především na přirozené/nenarušené celulóze

C<sub>x</sub> enzym naopak jen částečně narušenou celulózu

- dva typy reakce – endo-beta-glucanase – náhodné štěpení uvnitř molekuly – vzniká cellobioza a různé oligomery
- exo-beta-glucanase – atakuje řetězec blízko krajů- vzniká cellobioza.

Beta-glucosidase – degraduje cellobiozu a různé oligomery – vzniká glukóza.

**Hemicelulózy** - - nejsou podobné celulóze, jde o polysacharidy složené z různě uspořádaných pentóz (xylosa, arabinosa), hexoz (manose,, glukose, galaktose) a/nebo uronových kyselin – glukuronova, galakturonova.

Degradace houbami a bakteriemi – např. *Bacillus*, actinobacterie,...

Vosky, škrob, pektiny – také degradovány

**Chitin** – houby, arthropoda – vyprodukují mnoho milionů tun ročně ve vodních i terestriálních systémech.

Chitinázy – štěpení z redukovaného konce, nebo náhodně – výsledkem diacetylchitobioza – ta hydrolyzována na N-acetylglukozamin.

Nebo je chitin nejprve deacetylován na chitosan a ten depolymerizován na chitobiozu.

Glukozamidázy dokončí degradaci na glukózamin.

Chitin je degradován mnoha bakteriemi, houbami, ale i bezobratlí i obratlovci produkují chitinasy (na rozdíl od degradace celulózy).

**Agar** – degradace pár druhů bakterií – *Agrobacterium*, *Flavobacterium*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Vibrio*.

## Degradace ligninu

Je ho ve vyšších rostlinách téměř stejné množství jako celulózy a hemicelulózy. Je ve dřevě, ale i stoncích trav spolu s celulózu a hemicelulózu – dodává pevnost a ochraňuje polysacharidy svou odolností k biodegradaci.

Má **aromatickou strukturu** – jednotky fenylypropanu spojené vazbami C-C a C-O-C do vysoce komplexní 3D struktury; polymerizace se neděje na povrchu enzymu, ale oxidázy a peroxidázy produkují reaktivní quinon-methid radikály, které polymerizují spontánně – čili lignin není opticky aktivní a náhodnost jeho polymerizace zapříčiňuje problematickou degradaci. Tím se blíží degradaci humusu, ta ale ještě obtížnější.

Rychlost biodegradace podstatně nižší než u celulózy nebo hemicelulózy.

**Intaktní lignin** není degradován anaerobně, jen fragmenty produkované alkalickou degradací ligninu již mohou být degradovány anaerobně.

Dřevokazné houby se dají rozdělit na dvě skupiny podle toho, zda degradují jen celulózu, nebo celulózu a lignin:

- 1) celulólytický rozklad dřeva – červená nebo hnědá hniloba – načervenalé dřevo hnědne uvolňovaným ligninem – stává se křehké, lámavé, ubývá na váze i objemu
- 2) ligninolytický rozklad dřeva – houby mají celulólytické i ligninolytické enzymy – dřevo je světlé (bílá hniloba), ztrácí na hmotnosti, ale ne na objemu – houby způsobují bílou hnilobu, nebo také lignovorní.

Intaktní dřevo atakováno nejprve „brown-rot“ a „white-rot“ (*Armillaria*; hlíva) houbami – basidiomycetes. Brown-rot fungi nějak (nevíme jak) obejdou ochranu ligninem a degradují celulózu a hemicelulózu – dřevo se rozpadne na hnědý prášek – lignin.

White-rot houby – degradují přednostně lignin – zanechají měkké vláknité zbytky celulózy. Oboje houby jsou taxonomicky příbuzné a pracují buď společně, nebo po sobě.

Depolymerizace ligninu – fenoly, aromatické kyseliny, aromatické alkoholy a některé z nich pak degradovány na CO<sub>2</sub> a vodu, jiné přetvořeny na humus. Humus vzniká ale i z dalších organických látek.

## Vodní prostředí

Autochtonní materiál (řasy, bakterie) – je ho méně a je jednodušší ve srovnání s terestriálními systémy. Je v něm i více dusíku.

V moři je max. 1mg organického C/litr

## Cyklus vodíku

Největší **rezervoár** H je voda – cyklus fotosyntézou a respirací – ale pomalý koloběh (rezervoár vody je obrovský).

Voda v krystalové mřížce minerálů není v aktivních cyklech; podobně voda v ledovcích na pólech. Také hodně H je ve fosilních plynných a tekutých CH.

H v organické hmotě – málo, ale rychlá recyklace.

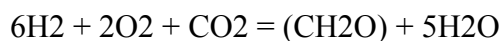
**Volný H<sub>2</sub>** je produkován biologicky anaerobní fermentací, také vedlejší produkt u fotosyntézy spojené s fixací dusíku u sinic a rhizobií. Většina vyprodukovaného H<sub>2</sub> je využita anaerobně k redukci NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup> k produkci CH<sub>4</sub>.

Když H<sub>2</sub> stoupá přes okysličenou zónu půdy nebo sedimentů, je oxidativně metabolizován na H<sub>2</sub>O a jen malá část - 7 mil tun – unikne do atmosféry.

Oceány vyprodukují cca 4 mil tun za rok, půdy představuje sink-konzumenta H<sub>2</sub>.

**Produkce H<sub>2</sub> člověkem** – spalování fosilních paliv a biomasy a ve výfukových plynech (40 mil tun). Další vodík produkován v atmosféře – fotochemicky dekompozicí metanu (také 40 mil tun). Vodík z horních vrstev atmosféry se ztrácí do vesmíru (gravitace ho neudrží).

Aerobní využití H<sub>2</sub> – fakultativní chemolitotrofní „vodíkové“ bakterie – nejúčinnější – *Alcaligenes* – za využití membránových hydrogeniu i rozpustných NAD hydrogeniu. *Pseudomonas, Paracoccus, Xanthobacter, Nocardia, Azotobacter* – jen ty membranové hydrogenázy – tedy rostou na vodíku pomaleji.



CH<sub>2</sub>O – biomasa (buněčný materiál)

Fotosyntéza a respirace – obvykle neprodukují/nekonzumují H<sub>2</sub>.

U sinic a rhizobií oddělení fotosyntézy od fixace N<sub>2</sub> vyústí v produkci H<sub>2</sub>. U sinic toto asi jen za laboratorních podmínek, ale u rhizobií jde o významnou produkci H<sub>2</sub> v polních podmínkách – energetická ztráta – šlechtění rhizobií.

Mezidruhový transfer H<sub>2</sub> – např. mezi fermentativními a metanogenními složkami *Methanobacillus omelianskii*.

## Cyklus kyslíku

Ustanovení **oxidativní atmosféry** – nejvýznamnější biogeochemická přeměna na naší planetě. Kyslík z fotosyntézy nejen vytvořil naši atmosféru, ale také **okysličil** mnoho redukovaných minerálů – Fe a sulfidy. **Kyslík uložený** v železitých sloučeninách a v rozpuštěných a sedimentárních sulfidech mnohokrát převyšuje ten v atmosféře. Tyto minerální rezervoáry včetně uhličitánů se podílejí na koloběhu kyslíku do určité míry, ale díky jejich obrovským zásobám je jejich obrat zanedbatelný. **Nejaktivnější** je atmosferický a rozpuštěný kyslík, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Nitráty – malý, ale rychle recyklovaný rezervoár. Podobně kyslík v živé a mrtvé organické hmotě.

**Geologické „záznamy“** jasně ukazují, že oxidované sedimenty se objevují až před 1,5-1,8 miliardami let – fotosyntéza.

O<sub>2</sub> produkováný fotosyntézou je z atmosféry odstraňován respirací – produkce CO<sub>2</sub> a rekonstituce vody štěpené při fotosyntéze.

**Přítomnost/absence O<sub>2</sub>** v prostředí rozhoduje o metabolických procesech, které zde probíhají.

Energetický zisk aerobní a anaerobní degradace glukózy – 686 kcal-50 kcal. – přednostně aerobní procesy.

Někde **mikrobiální spotřeba O<sub>2</sub>** může vytvořit anaerobní podmínky – zde pak kyslík jen v organické hmotě – vodní sedimenty a zaplavené půdy – redukce nitrátů sulfátů, sloučenin železa, oxidovaného manganu; po jejich vyčerpání – fermentativní metabolismus a metanogeneze.

Kyslík se do anaerobního prostředí dostane difúzí (někdy zprostředkovanou živočichy – žížaly) nebo fotosyntézou – rostliny, sinice, řasy.

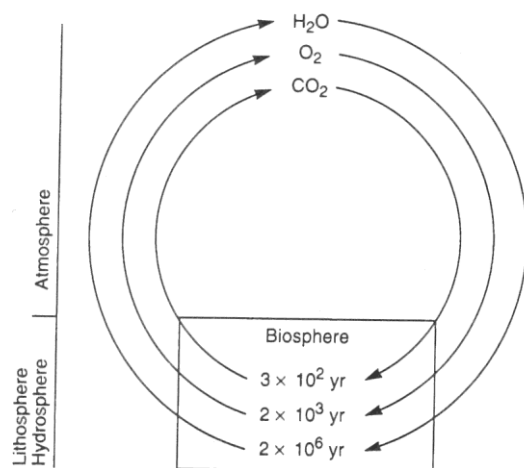
Spalování fosilních paliv – nemůže ohrozit obsah kyslíku v atmosféře – spálení všech zásob – pokles jen o 3%.

Cykly/obrat CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O ve fotosyntéze/respiraci je velice vyvážený, ale rychlost obratu je díky různé velikosti rezervoárů rozdílná :

CO<sub>2</sub> – každá molekula je asimilována 1x za 300 let

O<sub>2</sub> – respirována +x za 2000 let

H<sub>2</sub>O – je rozložena ve fotosyntéze 1x za 2 mil. let



**Figure 10.9**

Turnover rates of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, by biogeochemical cycling showing probability of any given molecule of each being biologically processed. The smaller reservoir of CO<sub>2</sub> is more frequently cycled than the larger pools of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The oceans represent the largest actively cycled H<sub>2</sub>O reservoir. Even though all three molecules are used in the same processes of photosynthesis and respiration, their cycling times differ. Perturbation of cycling is most likely to affect the relatively small pool of CO<sub>2</sub>. (Source: Woodwell 1970, The Energy Cycle of the Biosphere. Reprinted by permission, copyright 1970, Scientific American Inc. All rights reserved.)

## Cyklus dusíku

N - -3 v amoniaku

+5 v nitrátech (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Nachází se v AK, NK, aminocukrech a jejich polymerech.

V atmosféře 79%,  $3,8 \times 10^{15}$  tun.

$1,4 \times 10^{16}$  v magmatických a sedimentárních horninách – zde ale téměř nepřístupný, nevýměnný amoniak. Fyzikálně chemické i biologické větrání příliš pomalé, aby ovlivnilo cykly.

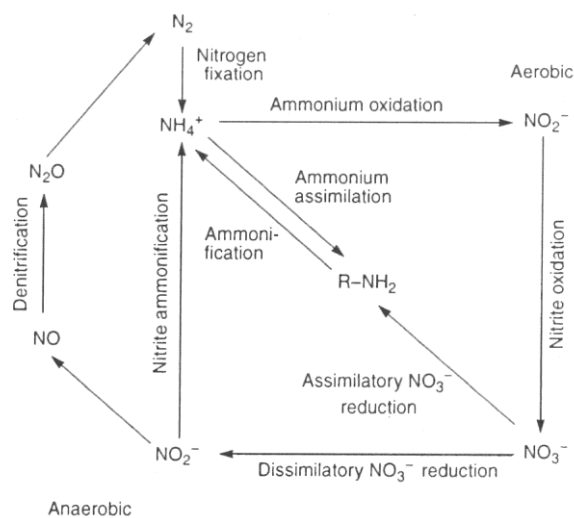
Jediné přirozené akumulace N – na pobřeží Chile – rozkladem guana – je zde sucho a tak nedochází k vymývání dusičnanů.

**Anorganický N** – amoniak, nitrity a nitráty – vysoce rozpustné soli – malý a aktivně recyklovaný rezervoár.

**Živá a mrtvá organická hmota** - malý aktivně recyklovaný rezervoár N. V mírném klimatu půdní org. hmota, humus, představuje významný a relativně stálý rezervoár N. N z humusu - pomalou mineralizací - v řádu desítek let a století. V tropickém klimatu - rychlá mineralizace org. hmoty - akumulace litter a humusu je omezená.

Rostliny, živočichové a většina mikrobů vyžaduje kombinované zdroje N; schopnost fixace atmosférického  $N_2$  - jen některé bakterie a archea a symbiotické asociace. Mnoho prostředí je závislých na produkci organického C rostlinami jako zdroji energie, ale všechna prostředí závislá buď na bakteriální fixaci  $N_2$ , nebo na přísunu N hnojivy získanými Haber\_Boschovým procesem.

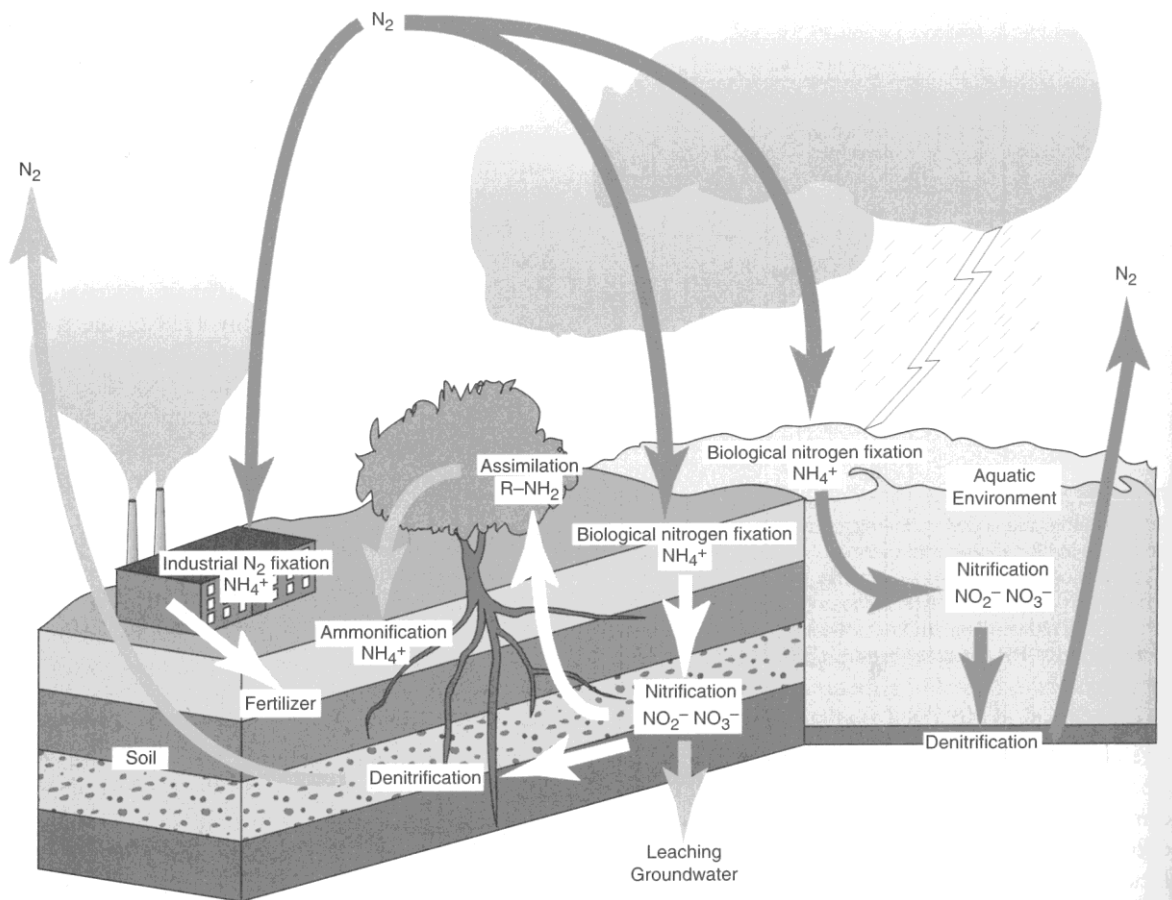
Biogeochemická (re)cyklace N je vysoce závislá na mikrobech - obr. 11.1



**Figure 11.1**

The nitrogen cycle showing chemical forms and key processes in biogeochemical cycling of nitrogen. The lower left portion of the cycle represents anaerobic, the upper right portion aerobic processes. The critical steps of nitrogen fixation, nitrification, and denitrification are all mediated by bacteria.  $R-NH_2$  represents amino groups in cell protein.

Jde o pohyb dusíku z atmosféry přes terestriální a akvatická prostředí - obr,11.2 - na něm záleží produktivita daného prostředí.

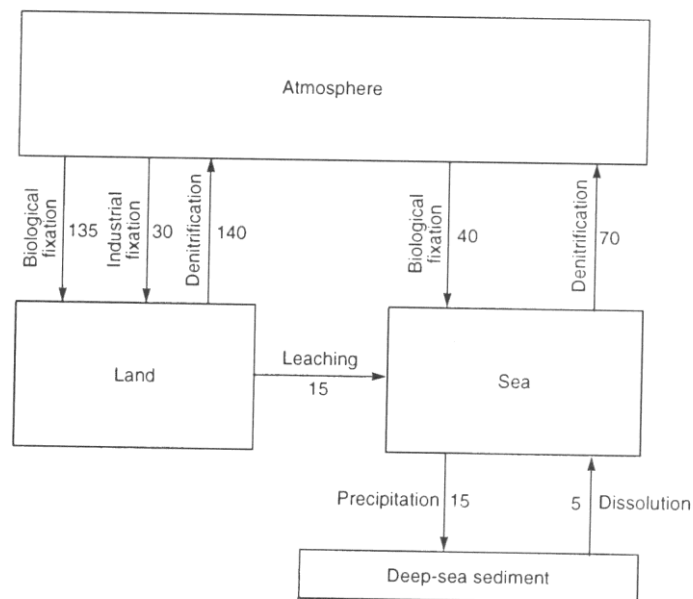


**Figure 11.2**

The individual processes of the nitrogen cycle in different zones within soil and aquatic habitats. Biological nitrogen fixation, anthropogenic inputs of industrially produced nitrogen fertilizer, and nitrogen oxides formed in reactions associated with lightning move nitrogen from the atmosphere to the soil and water. Nitrification alters the ionic charge of the fixed forms of nitrogen so that leaching occurs in soils. Denitrification in anaerobic soils and sediments returns molecular nitrogen to the atmosphere.

Obr. 11.3 - přibližná množství N pohybujícího se v biosféře.





**Figure 11.3**

General scheme for transfer of nitrogen between the atmosphere and marine and terrestrial environments indicating some transfer rates (numbers are millions of metric tons/year) and interconversions within the terrestrial and aquatic reservoirs. As minor transfer processes are omitted, a complete balance is not achieved. (Source: Burns and Hardy 1975. Reprinted by permission. copyright Springer-Verlag)

Fixace N<sub>2</sub> na souši (135 mil tun) vysoce převyšuje fixaci v oceánech (40 mil.tun). Antropogenní input - syntetická hnojiva - 30mil tun, spalování 19 mil tun, fixace leguminózami a jinými plodinami - 44 mil tun - to se blíží celkové fixaci travních porostů (45mil tun), lesů (40mil tun) a ostatních terestriálních oblastí - 10mil tun a mořskému prostředí - 40mil tun.

Abioticky fixovaný N (vulkanická aktivita, ionizující záření, elektrické výboje) - 10-20% biologické fixace.

Mikroorganismy také zodpovědní za návrat molekulárního dusíku do atmosféry - denitrifikace, a za transformace, které ovlivňují mobilitu a přístupnost fixovaného N organismům lito- a ekosféry.

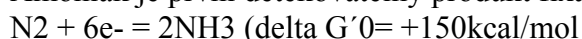
Před vstupem lidstva do cyklů N<sub>2</sub>fixace a denitrifikace byly v rovnováze. Teď to dál nejde.

## Fixace molekulárního N

Enzym nitrogenáza - dva koproteiny - jeden obsahuje Mo + Fe a druhý jen Fe. Vysoká citlivost ke O<sub>2</sub>.

K fixaci je ale zapotřebí i ATP, redukovaný ferredoxin a asi i další cytochromy a koenzymy.

Amoniak je první detekovatelný produkt fixace:



Amoniak je asimilován do AK - ty polymerizovány do proteinů.

Fixace prováděna mnoha volně žijícími rody.

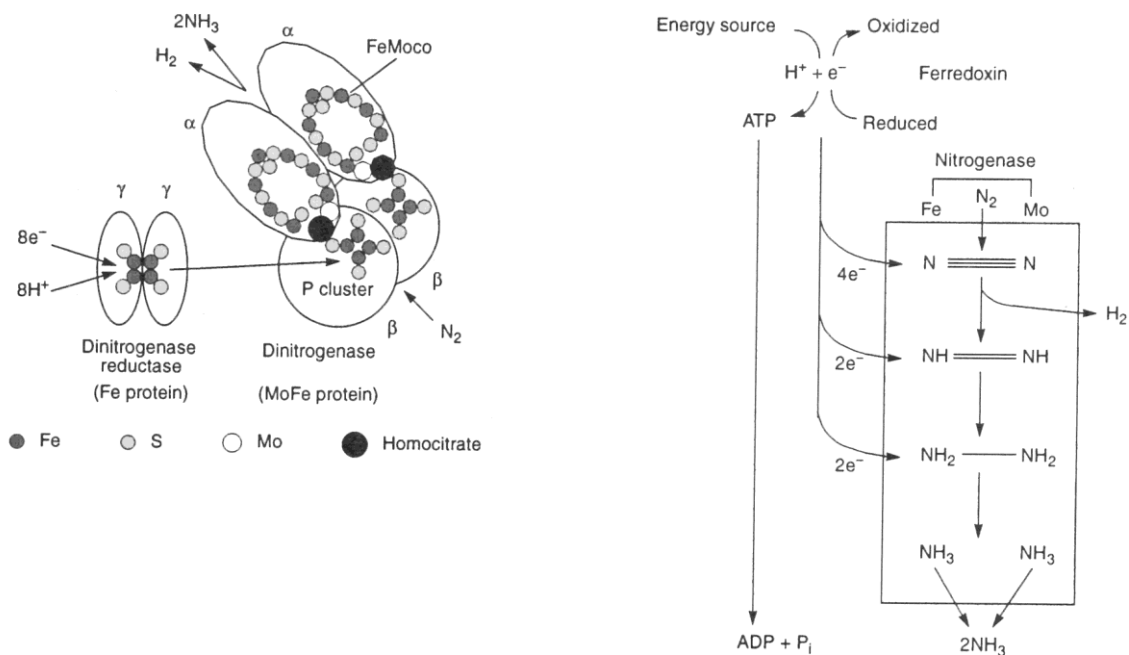
*nif* geny – viz přednáška mikrobi a rostliny – složitá regulace

V terestriálních ekosystémech fixace N<sub>2</sub> představuje nejvyšší příspěvek kombinovaného dusíku. Symbiotická fixace 2-3 řády vyšší, než u volně žijících.

Vojtěška/*Rhizobium* – 300kg/ha a rok

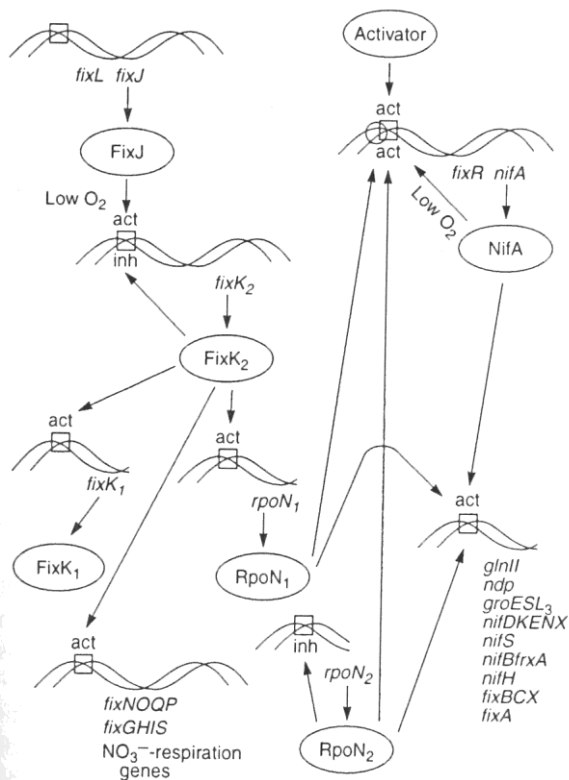
*Azotobacter* – 0,5-205 kg/ha a rok

Průběh fixace se obtížně studuje – není tu vhodný radioaktivní izotop – přínosem byla acetylenová metoda – nitrogenáza je schopná místo dusíku redukovat acetylen na etylen a ten se dá přesně stanovit plynovou chromatografií; nitrogenáza má k acetylénu dokonce vyšší afinitu než k dusíku – čili při uplatnění této metody není třeba odstranit dusík. Stanoví se tedy množství vznikajícího etylénu a přepočítá se to faktorem 1:3 na moly fixovaného N<sub>2</sub>.



**Figure 11.4**

The nitrogenase enzyme system catalyzes the reduction of molecular nitrogen to ammonia. This enzyme system is a complex of dinitrogenase reductase (Fe protein) and dinitrogenase (MoFe protein). Electrons are initially transferred to the dinitrogenase reductase ( $\text{Fe}_4\text{S}_4$  center). They are then transferred to the P clusters ( $\text{Fe}_4\text{S}_4$ ) of the dinitrogenase protein. The P clusters pass the electrons to the iron-molybdenum cofactors (FeMoco;  $\text{Fe}_7\text{S}_9\text{Mo}$ -homocitrate) of the dinitrogenase and then on to the  $\text{N}_2$ .  $\text{H}_2$  is also evolved in this reaction. Nitrogen fixation brought about by nitrogenase-producing bacteria converts atmospheric nitrogen to fixed forms of nitrogen ( $\text{NH}_3$ , which at physiological pH occurs as  $\text{NH}_4^+$ ) that can be used by other microorganisms, plants, and animals.



**Figure 11.5**

Diagram showing the genetic regulation of nitrogen-fixation genes in *Bradyrhizobium japonicum*. This regulatory system, like the entire genetic basis for symbiotic nitrogen fixation, is very complex. Changing sigma units that activate promoters between  $\sigma^{54}$  and other  $\sigma$  factors facilitates switching which genes are turned on and which are turned off through control of the respective promoters. The regulation of the *nif* genes that control and code for the production of nitrogenase, as well as various other genes such as the *fix* genes that appear to help control oxygen levels so that expressed nitrogenase is functional, are especially important. *FixJ* and *NifA* are critical in the regulatory system of symbiotic nitrogen fixation. Both *fixJ* and *nifA* are responsive to low concentrations of oxygen. Abbreviations used in this figure include: act = activator; inh = inhibitor; open box = non- $\sigma^{54}$ -dependent promoter; open circle =  $\sigma^{54}$ -dependent promoter. (Source: Fischer 1994)

Mnoho druhů bakterií je za vhodných podmínek schopno fixovat N<sub>2</sub> – významný je redox potenciál; aerobní fixační – fixují, když je koncentrace O<sub>2</sub> pod atmosférickou koncentrací – podloží půd, sedimenty.

Fixační:

*Azotobacter*, *Beijerinckia*, *Chromatium*, *Rhodospseudomonas*, *Rhodospirillum*, *Rhodomicrobium*, *Chlorobium*, *Azospirillum*, *Desulfovibrio*, *Desulfomaculum*, *Klebsiella*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Azospirillum*, *Pseudomonas*, *Vibrio*, *Thiobacillus*; také aktinobakterie – volně žijící a symbiotičtí fixační

V rhizosféře mohou více fixovat i volně žijící fixační

Akvatické prostředí - - především sinice.

Mnohé mají heterocyty - *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Hostia*, *Gloetrichia*, *Cylindrospermum*, *Calothrix*, *Scytonema*, *Tolypothrix*. – nemají v nich fotosystém II

Jiné, jako *Oscillatoria*, *Trichodesmium*, *Microcoleus*, *Lyngbya* – neznáme dobře systém ochrany proti O<sub>2</sub> – někdy časová separate fotosyntézy a fixace; nebo vytváří agregáty, kde fotosyntetizují vnější buňky, vnitřní fixují – pak výměna živin.

Intenzita fixace u sinic 1-2 řády vašší než u volně žijících půdních fixátorů – rýžová púole – až 150 kg N/ha a rok.

*Azolla* – *Anabaena*

Fixace dusíku v zažívacím traktu termitů

## Amonifikace

Dělá ji mnoho rostlin, živočichů a mikrobů – převod organického N na amoniak.

Významný proces pro kontinuální produktivity ekosystémů.

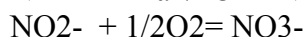
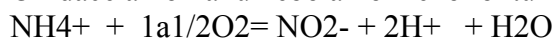
V kyselých a neutrálních podmínkách – amoniak existuje jako amonný iont. V alkalických podmínkách může být část uvolněna do atmosféry – může se pak (spolu s dalšími formami dusíku) opět vrátit se srážkami – 38-85 milionů tun/rok.

Amonný iont asimilován mnoha rostlinami a mikroby – do AK a dalších sloučenin - často cestou glutamine synthetase/glutamate synthese nebo přímou amonací alfa-keto-karboxilové kyseliny na AK.

Dusíkaté organické sloučeniny vyprodukované jedním organismem mohou být přijmány jinými organismy.

## Nitrifikace

Oxidace amoniaku nebo amonného iontu na nitrity a pak nitráty:



Nitrifikaci provádí omezené množství autotrofních bakterií – oba kroky jsou oddělené, dělají je jiné skupiny mikrobů – nicméně oba procesy jsou těsně propojené a nedochází k akumulaci nitritů. Oba procesy uvolňují energii; nitrifikační bakterie jsou chemolitotrofové a využívají energii z nitrifikace na asimilaci CO<sub>2</sub>.

Oxidace je proces skládající se z více kroků – v prvním kroku je atom atmosferického kyslíku zabudován do hydroxiaminu; ve druhé kroku je přidán kyslík z vody za vzniku nitritu a vodíku. Dva atomy vodíku z vody jsou zpětně převedeny na vodu terminální oxidázou za využití atmosferického kyslíku – vznikající nitát sniží pH prostředí.

Ačkoliv je závislý na kyslíku, další krok nitrifikace pro tvorbu nitrátů získává kyslík z vody.

Molekulární kyslík slouží jen jako elektronový akceptor.

Proces nitrifikace je aerobní.

Oxidace nitritů – jen jeden krok - dá málo energie – 100 molů nitritů musí být oxidováno na fixaci 1 molu CO<sub>2</sub>; na totéž stačí 35 molů amoniaku.

V půdě je dominantním rodem provádějícím oxidaci amoniaku na nitrity *Nitrosomonas* a oxidaci nitritů na nitráty provádí *Nitrobacter*.

Další bakterie provádějící nitrificaci: *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*, *Nitrosovibrio*.

Nitratace: *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*,  
*Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrococcus* *Nitrosomonas* *Nitrosococcus* – mořské prostředí.

*Nitrobacter* *Nitrosomonas* *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* – půdní prostředí.

I další mikroorganismy včetně heterotrofních bakterií a hub jsou schopny v omezené míře oxidovat dusíkaté sloučeniny – ale přímou asi nevýznamný.

Nitrifikace významná v půdách – přeměna amoniaku na nitráty – změna náboje z pozitivního na negativní – pozitivně nabitý amonný iont je vázán na negativně nabité jílové minerály, ale negativně nabité nitráty volné – mohou být vymyté – ztráty a ekologické důsledky.

## Redukce nitrátů a denitrifikace

Nitrát může být zabudován mnoha organismy do organických látek za využití asimilační nitrátové redukce – dělá to mnoho mikrobů (bakterie, houby, řasy).

Mnoho enzymových systémů včetně nitrát a nitrit reduktázy – vznikne amoniak a ten do AK. Normální koncentrace O<sub>2</sub> neinhibuje reakci.

Za nepřítomnosti kyslíku – nitráty mohou sloužit jako terminální akceptory elektronů – respirace nitrátů, disimilační redukce nitrátů; nitráty jsou přeměněny na celou řadu redukovaných sloučenin a zároveň je oxidována organická hmota – mnohem větší zisk energie než fermentace.

Existují dva typy disimilační redukce nitrátů:

Fakultativní anaerobové – *Alcaligenes*, *Escherichia*, *Aeromonas*, *Enterobacter*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Spirillum*, *Staphylococcus*, *Vibrio* – redukují nitráty za anaerobních podmínek na nitrity, ty exkretovány, případně někteří mikrobi je mohou redukovat na amoniak (amonifikace nitrátů) . Tyto organismy neprodukují plynné dusíkaté produkty – tedy nejde o denitrifikaci. Amonifikace nitrátů je významná ve stojaté vodě, čistírnách odpadních vod a v některých sedimentech, Na rozdíl od asimilační redukce nitrátů, není disimilační redukce nitrátů inhibována amoniakem; takže amoniak může být exkretován ve větším rozsahu. Ve srovnání s denitrifikací ale jde z ekologického hlediska o méně významný proces pro redukční odstranění nitritů a nitrátů.

Nenitrifikující organismy redukující nitráty, jako je *Paracoccus denitrificans* a *Thiobacillus denitrificans*, a různé pseudomonády mají komplexnější cestu redukce:

Nitrát- nitrit – nitric oxid (NO) – Nitrou oxid (N<sub>2</sub>O) – N<sub>2</sub>:

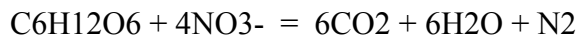
NO<sub>3</sub>- ..... NO<sub>2</sub>- ..... NO .....N<sub>2</sub>O.....N<sub>2</sub>

V půdě: *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Azospirillum*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Propionbacterium*.

Obvykle je produkována směs N<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>O – v prostředí pak chybí sloučeniny dusíku.

Čím nižší pH, tím více N<sub>2</sub>O se vytváří; když je dostatek/přebytek redukčních látek, vytváří se více N<sub>2</sub>.

Společně s denitrifikací je oxidována organická hmota:



Denitrifikace – obvykle za striktně anaerobních podmínek (nebo alespoň omezené přítomnosti kyslíku), nebo v anoxigenních mikrohabitátech..

Denitrifikace a nitrifikace v půdě často těsně vedle sebe – významná část NO<sub>3</sub><sup>-</sup> vytvořená nitrifikací difunduje do anaerobní denitrifikační zóny, kde je redukována na N<sub>2</sub>.  
Některé organismy denitrifikují jen za anaerobních podmínek (*Paracoccus denitrificans*), jiné respirují nitráty i za přítomnosti kyslíku (*Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Moraxella*, *Arthrobacter*) – proč (jakou to má výhodu) není jasné.

Cyklus N a jeho regulace je velice významná v zemědělských oblastech z hlediska zajištění zemědělské produkce i udržení kvality pitné vody. Přístupnost fixované formy N v půdě je dána rovnováhou mezi mikrobiální fixací N a denitrifikací, aplikací dusíkatých hnojiv a odčerpáním dusíku zemědělskými plodinami. Správná aplikace N hnojiv musí vzít v úvahu rozpustnost a „vyluhovací“ charakteristiky použitého hnojiva a intenzitu mikrobiálních biogeochemických aktivit. Aby se zabránilo ztrátám, N hnojiva jsou aplikována jako amonná sůl, nebo močovina.

Tradičně se užívalo střídání zemědělských plodin k zabránění vyčerpání půdního dusíku a snížení nákladů na hnojení. Proto se pěstují leguminózy (v našich podmínkách jeteloviny-jetel, vojtěška) – symbiotická fixace dusíku. Po zaořání obohatí půdu o dusík.

Vojtěška - 100-280 kgN/ha

Jetel červený – 75-175 kg/ha

Vikev – 60-140 kg/ha

Soja (USA) -60-100 kg/ha

Fixace dusíku může být za určitých podmínek zvýšena inokulací vhodným kmenem rhizobií, také je na půdách deficitních na molybden vhodné přidat tento prvek.

Byly prováděny pokusy získat dusík fixující obiloviny – ale dosud se to nepodařilo – komplexní regulace fixace – tu je nejprve potřebné ZCELA pochopit a pak snad by výzkum mohl být úspěšný.

Přílišné hnojení může vést k vážným environmentálním problémům. Chemolitotrofní nitrifikátoři mohou přeměňovat amonný iont hnojiv příliš rychle na nitrity a nitráty, ty se mohou vymývat – ztráty hnojiva a obohacení spodních vod dusíkem. Nitrity mohou ve spodních vodách reagovat s aminosloučeninami za tvorby nitrosaminu – ten je silně karcinogenní. Také nitráty jsou rizikové (ač samy nejsou výrazně toxické) – v zažívacím traktu mohou být přeměněny na nitrity a ty jsou výrazně toxické. Kyselé prostředí v žaludku dospělých tomu zabrání (nebo alespoň to minimalizuje), ale u dětí s nižší kyselostí žaludku je to problém. Nitrity se kombinují s hemoglobinem – syndrom modrých dětí. Podobně škodlivé je to i u dobytka. – nemoci nebo i smrt.

Kromě toho i nitrifikace amonných solí vede k okyselení půd – nutné vápnění. Proto se někdy k N hnojení přidávají inhibitory nitrifikace (jako např. nitrapyrin) – zvýšení výnosu až o 10-15% při stejné úrovni hnojení.

# Cyklus síry

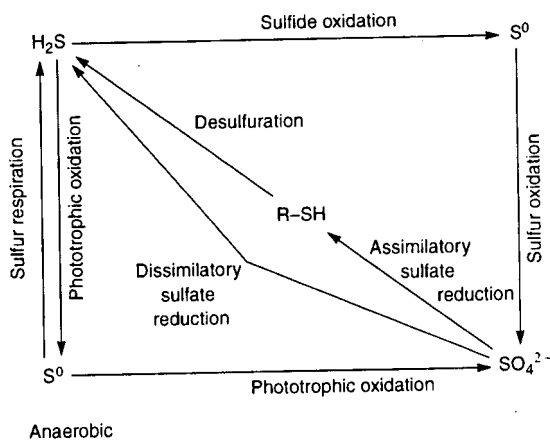
Síra - reaktivní prvek - valence -2 až +6

Jde o jeden z deseti nejrozšířenějších prvků v zemské kůře. V živé hmotě především jako sulfhydrilová skupina v AK a jejich polymerech (-SH). Málokdy jde o limitující živinu. Sulfáty (kromě sulfátů Fe a Ca) jsou dobře rozpustné. Jde o druhý nejrozšířenější anion v mořské vodě – velký pomalu cyklovaný rezervoár. Živá a mrtvá organická hmota – menší, ale rychleji cyklovaný rezervoár. Převážně inertní jsou zásoby síry v kovových sulfidech hornin, elementární síra a fosilní paliva – část této zásoby uvolňuje lidstvo – spalování fosilních paliv - destruktivní následky polutantů.

Rostliny, řasy a mnoho heterotrofních mikroorganismů asimiluje síru ve formě sulfátů – pro zabudování do cysteinu, methioninu a koenzymů ve formě -SH skupin je třeba síru redukovat na úroveň sulfidů asimilační redukcí sulfátů. H<sub>2</sub>S toxický – pro většinu mikrobů, proto jej tak nemohou přijmout. Toxicita je při asimilační redukcí odstraněna okamžitou reakcí s akceptorem – např. serinem – tak vznikne cystein.

Rozkladem organosulfátů vznikají merkaptany a H<sub>2</sub>S – zápach. Jde o proces podobný amonifikaci – tzv. desulfurace.

V mořském prostředí je hlavním produktem rozkladu organické síry dimethylsulfid (DMS) – vzniká z dimethylsulfoniopropionátu (DMSP) – hlavního metabolitu mořských řas. DMS je uvolňován během konzumace fytoplanktonu zooplanktonem a během rozkladných procesů. Těkavý/nestálý DMS uniká z oceánů. Je odhadováno, že 90% celkového toku síry z mořského prostředí do atmosféry je ve formě DMS. Další významný produkt je H<sub>2</sub>S. Jakmile jsou DMS, H<sub>2</sub>S a merkaptany v atmosféře jsou fotooxidativně přeměněny na sulfáty. H<sub>2</sub>S také může reagovat s O<sub>2</sub> v atmosféře. H<sub>2</sub>S, který neunikne do atmosféry, může být za aerobních podmínek oxidován, za anaerobních podmínek mohou sulfáty, podobně jako elementární síra sloužit jako akceptory elektronů a organické substráty jsou oxidovány.



**Figure 11.6**

Representation of the sulfur cycle showing biogeochemical transformations of oxidized and reduced forms of sulfur. R-SH represents sulfhydryl groups of cell protein. Note the similarities between the sulfur cycle and the nitrogen cycle (Figure 11.1).

## Oxidativní transformace síry

Za přítomnosti kyslíku jsou redukované sloučeniny síry schopné podpořit růst chemolitotrofních mikroorganismů.

*Beggiatoa*, *Thioploca*, *Thiothrix*, *Thermothrix* – vláknité mikroaerofilní bakterie schopné oxidace H<sub>2</sub>S – deponují síru v buňkách. Pokud není další H<sub>2</sub>S – síru pomalu oxidována na sulfáty. Tyto gradientové organismy se nacházejí na rozhraní anaerobního prostředí sedimentů a částečně oxidované vody.

*Thiobacillus (thioparus, novellus)* – také oxidace H<sub>2</sub>S, ale malá tolerance kyselého prostředí, proto elementární síru spíše ukládají v buňce než dál oxidují. Některé další druhy rodu *Thiobacillus* elementární síru oxidují na sírany.

Oxidace síry vede k tvorbě významných množství silné kyseliny – rozpouštění a mobilizace fosforu a dalších minerálů – důležité pro jiné mikroby a rostliny.

*Thiobacillus thiooxidans* a *T. ferrooxidans* – mikrobiální loužení rud.

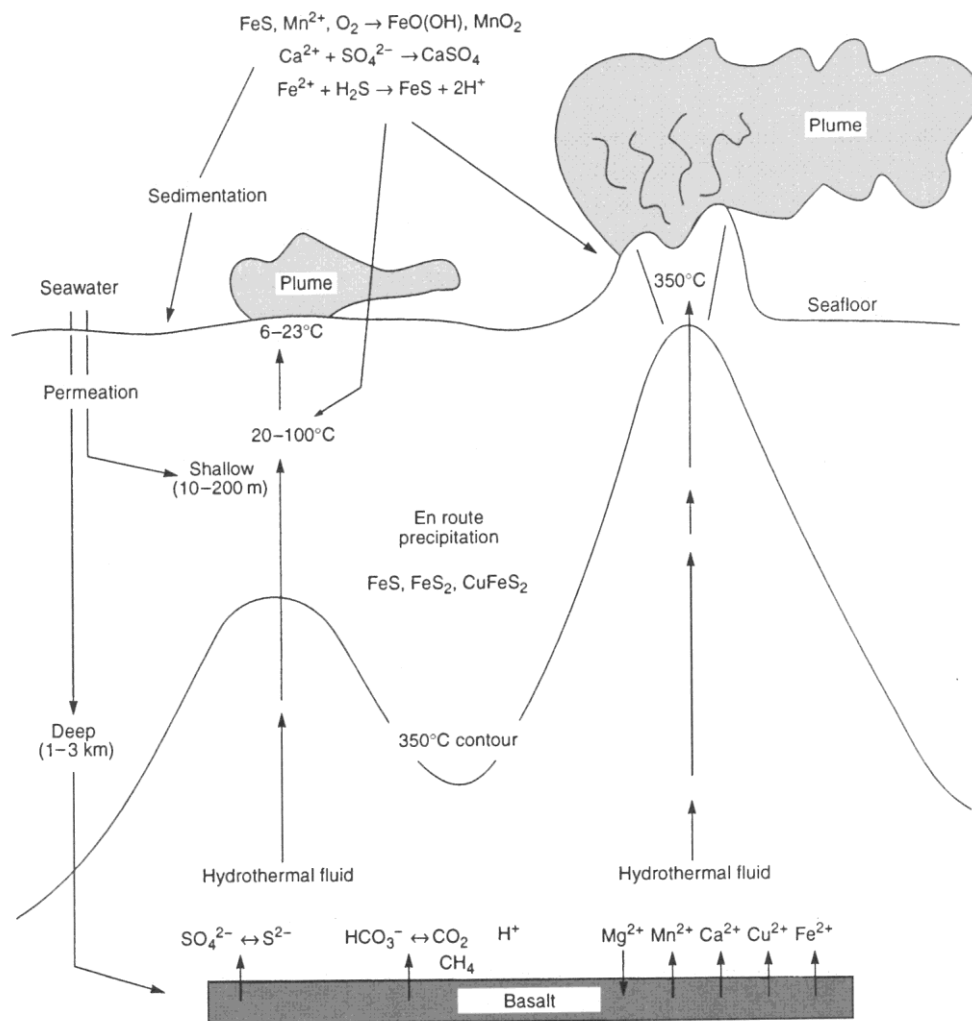
H<sub>2</sub>S může být v anaerobních podmínkách fototrofně oxidován – fotosyntetické sírné bakterie – fotoredukce CO<sub>2</sub> současně s oxidací H<sub>2</sub>S na S<sub>0</sub>.

Některé sinice jsou schopné oxigenní i anoxigenní fotosyntézy – podílí se na fototrofní oxidaci H<sub>2</sub>S.

Výjimku tvoří nedávno objevené ekosystémy hlubokomořských hydrotermálních prúdů. Mořská voda proniká do zemské kůry a reaguje s horkými čedičovými horninami. Horká anoxická hydrotermální tekutina obsahuje H<sub>2</sub>S, S<sub>0</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup> a Mn<sup>2+</sup> plus trochu CH<sub>4</sub> a CO – vystupuje nahoru prúdem do studené vody – teplota v prúdu od 2-23oC do 350-400oC; při ochlazování se sráží síra a z kovových sulfidů se vytváří sloupec (komín?) nazývaný „white or black smokers“. Komunity v hloubce 800-1000m nebo hlouběji nedostávají žádné světlo a minimální přísun organických živin z málo produktivních vod nad nimi, ale i tak zde biomasa je o několik řádů vyšší, než v okolí – mikrobiální koberec, škeble, mušle, „červi“ a další bezobratlí. Žijí se spásáním (mikrobiálních biofilmů) nebo filtrováním vody, nebo mají mikroby přímo jako symbionty. Vše je založeno na využití chemoautotrofní oxidace redukované síry – především *Beggiatoa*, *Thiomicrospira* a další. Přispívá zřejmě i oxidace dalších látek uvedených výše.

V jiných prostředích tvorba redukovaných minerálů využívaných k chemolitotrofní produkci je přímo vázána na oxidaci organické hmoty produkované fotosyntézou. 4ili trvalá primární produkce bez přispění sluneční energie je nemyslitelná i pro chemolitotrofy. 4ili popsané komunity hlubokomořských hydrotermálních prúdů jsou unikátní – nezávislé na sluneční energii a využívající přímo geotermální energii. Nicméně redukované minerály představují zdroj energie jen v oxidovaném prostředí mořské vody, které bylo vytvořeno oxigenní fotosyntézou poháněnou slunečním zářením.



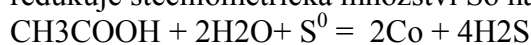


**Figure 11.8**

Schematic diagram showing inorganic chemical processes occurring at warm- and hot-water vent sites. Deeply circulating seawater is heated to 350–400°C and reacts with crustal basalts, leaching various species into solution. The hot water rises, reaching the seafloor directly in some places and mixing first with cold, down-seeping seawater in others. On mixing, iron-copper-zinc sulfide minerals and anhydrite (a form of calcium sulfate) precipitate. (Source: Jannasch and Mottl 1985.)

## Reduktivní transformace síry

Voda –H<sub>2</sub>O– v oxygenní a H<sub>2</sub>S v anaerobní fototropii mají podobné funkce. Elementární síry může být použita k respiraci. *Desulfuomonas acetoxidans* roste na acetátu, anaerobně redukuje stechiometrická množství S<sup>0</sup> na H<sub>2</sub>S:



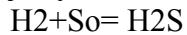
Zisk volné energie je malý (-5,7kcal/mol), ale žádný jiný zdroj C a energie není třeba.

*Desulfuomonas* není schopný redukovat sulfát nebo žít fermentativním metabolismem a využívat acetát. Nachází se v anaerobních sedimentech bohatých na sulfid a elementární síru.

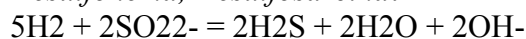
Žije též subtropicky s fototrofními zelenými sírnými bakteriemi (Chlorobiaceae), které

fotooxidují H<sub>2</sub>S na S<sub>0</sub> a vylučují elementární síru extracelulárně. *Desulfuromonas* regeneruje H<sub>2</sub>S respirací síry a alespoň částečně využívá organický materiál uvolněný buňkami chlorobia.

Z podmořských hydrotermálních prúdů byly izolovány extrémně termofilní anaerobní a archea schopné respirace síry s plynným vodíkem – *Thermoproteus*, *Pyrobaculum*, *Pyrodictium*. *Pyrodictium* – optimální teplota růstu je 105°C a maximální růstová teplota – 110°C. V těchto horkých prostředích je síra přítomna v roztaveném stavu, za pokojové teploty je hydrofobní pevná látka.



Beijerinck popsal redukcí sulfátů (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) jako terminálních akceptorů elektronů- tzv. „sulfate reducers or sulfidogens“: *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*:

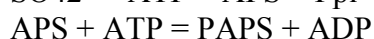
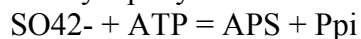


Také některé druhy *Bacillus*, *Pseudomonas* a *Saccharomyces* produkují H<sub>2</sub>S ze sulfátů – ale asi jejich role není příliš významná.

Donory elektronů: vodík a sulfáty mohou sloužit jako jediné zdroje energie, ale většina bakterií redukcí sulfát nejsou chemolitotrofové, většinou nemají enzymatický systém pro asimilaci CO<sub>2</sub> a vyžadují organický C. Nejrozšířenější donory elektronů jsou pyruvát, laktát a molekulární H. Redukce sulfátů je inhibována přítomností kyslíku, nitrátů železitých iontů.

Produkce i malého množství H<sub>2</sub>S může mít velký vliv na populaci daného prostředí. H<sub>2</sub>S je extrémně toxický pro aerobní organismy- reaguje s těžkými kovy v cytochromech. Produkce H<sub>2</sub>S v zaplavených půdách může zabít nematoda a jiné živočichy, také má negativní vliv na mikrobiální populaci půdy (antimikrobiální aktivita). Těžké kovy velice reagují s H<sub>2</sub>S – srážení kovových sulfidů – typická černá barva redukováných sedimentů. H<sub>2</sub>S může i zabít kořeny rostlin.

Na rozdíl od specializovaných mikrobů provádějících disimilační redukcí sulfátů, asimilační redukcí sulfátů provádí mnoho organismů. Produkují přitom malé množství H<sub>2</sub>S, které je ihned zabudováno do organické hmoty. Mnoho mikrobů a rostlin může využívat sulfáty jako zdroje S pro zabudování do proteinů a jiných biosloučenin. Kořeny rostlin lehce přijímají sulfáty z půdy a zabudovávají je do organické hmoty.

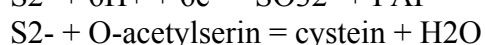
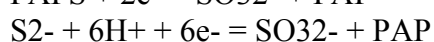
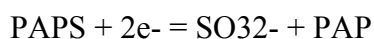


APS – adenosine-5'-fosfosulfát

P<sub>i</sub> – pyrofosfát

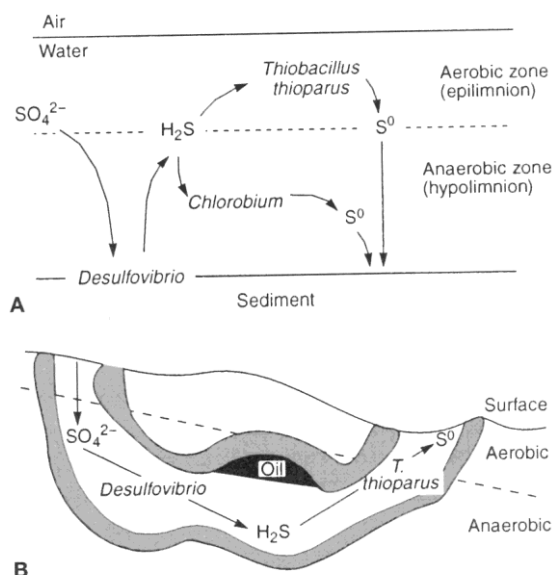
PAPS – 3' fosfoadenosin-5'-fosfosulfát

Aktivní sulfát z PAPS je následně redukován na sulfit a adenosin-3',5'-difosfát (PAP).



Bakterie mohou frakcionovat izotopy síry: sulfát-redukující bakterie mírně preferují  $^{32}\text{S}$  před  $^{34}\text{S}$ . Naopak oxidace  $\text{H}_2\text{S}$  nevykazuje žádné preference izotopů. Dají se tak rozlišit sulfidy generované biologicky od těch generovaných striktně geochemicky.

Biologická redukce sulfátů je také zřejmě zodpovědná za některé depozity elementární síry.  $\text{H}_2\text{S}$  vytvořený redukcí sulfátů může být fotooxidován na síru – za anaerobních podmínek. Za aerobních podmínek, zvláště, pokud je kyslík limitující,  $\text{H}_2\text{S}$  může být oxidován na síru chemickou reakcí s kyslíkem, nebo mikrobiálně (*Beggiatoa-Thiothrix*).



**Figure 11.9**

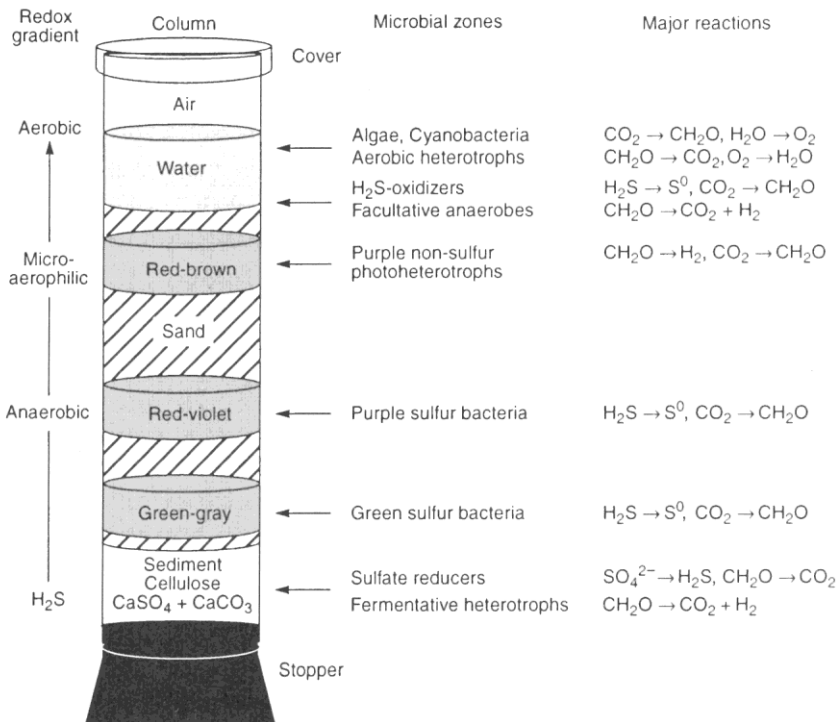
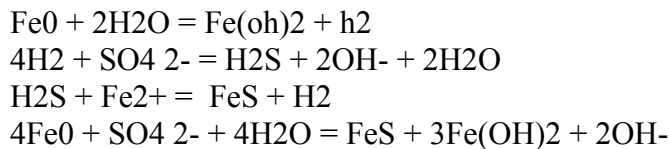
The biological deposition of sulfur (A) in a lake and (B) in geological strata. Sulfate is converted to  $\text{H}_2\text{S}$  in anaerobic zones. The  $\text{H}_2\text{S}$  is oxidized by *Thiobacillus thioparus* in both cases and in the lake habitat also by *Chlorobium*, forming and leading to the deposition of elemental sulfur. In geological strata, oil or gas deposits supply organic matter for sulfate reduction.

V současné době byla biogeneze síry pozorována v některých Libyjských jezerech napájených artézskými prameny obsahujícími  $100\text{mgH}_2\text{S}$  na litr vody – mikrobiální fotooxidace  $\text{H}_2\text{S}$ .

Redukce sulfátů přispívá k atmosférickému cyklu síry. Biogenní sulfát uvolněný do atmosféry – 142 milionů tun – menší polovinu představuje  $\text{H}_2\text{S}$ . Dále jsou zde těkavé organosírné sloučeniny – dimethylsulfid, trochu karbonsulfid ( $\text{CS}_2$ ) a karbonyl sulfid ( $\text{COS}$ ). Hlavní zdroj veškeré těkavé síry je oceán (+ trocha z bažin a jezer). V půdě jsou tyto sloučeniny produkovány také, ale půda je naopak „sink“ pro tyto sloučeniny- různé thiobacily rychle oxidují tyto sloučeniny na sulfáty. Pokud se tyto sloučeniny dostanou do atmosféry, podléhají oxidačním a fotooxidačním reakcím – výsledkem jsou sulfáty.

..

Interakce koloběhu síry a železa - - anaerobní koroze železa a oceli v půdách a sedimentech obsahujících sulfáty. Významné pro potrubí atd. Povrch kovu spontánně reaguje s vodou za tvorby dvojité vrstvy hydroxidu železa a vodíku. *Desulfovibrio desulfuricans* odstraní ochrannou vrstvu  $\text{H}_2$  a vytváří  $\text{H}_2\text{S}$ , který atakuje železo spontánní reakcí – vzniká sulfid železa a vodík. Čili železo je rychle přeměňováno na hydroxidy a sulfidy železa:



A Winogradsky column, prepared in a glass or clear plastic cylinder. Distinct layers of microorganisms develop that model the spatial distribution of these populations in anoxic water columns. The sulfate reducers, the purple and green sulfur bacteria, and the sulfide oxidizers are all involved in the sulfur cycle.

## Cyklus fosforu

Fosfor je základní biogenní prvek – v živých systémech je především ve formě esterů a NK. Fosfátové diesterové vazby zprostředkují spojení v NK, fosfát je základní částí ATP – většina transferů energie.

Fosfolipidy v membránách.

Ale v exosféře není moc hojný a často limituje růst – má tendenci se v přítomnosti dvojmocných iontů  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  a iontů  $\text{Fe}^{3+}$  za neutrální až alkalické reakce srážet.

Velké, ale pomalu „cyklované“ rezervoáry fosfátů jsou v mořském a i ostatních akvatických sedimentech.

Malý, ale dost aktivně se podílející na koloběhu jsou rozpuštěné fosfáty v půdě a ve vodě a fosfáty v organické hmotě.

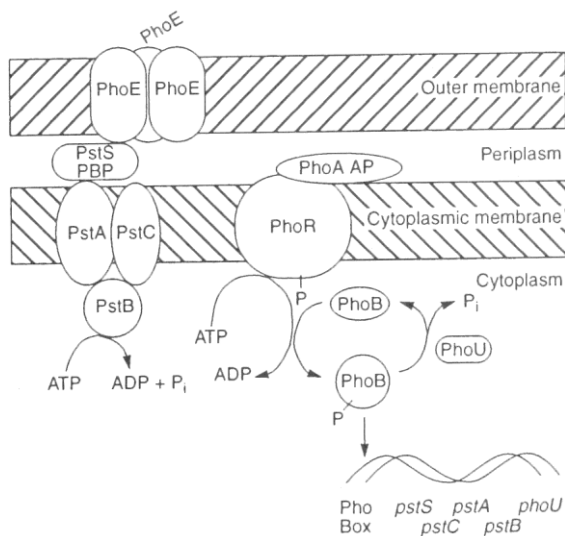
Inertní rezervoár – fosfátové horniny – apatit – ale je čím dál více využíván pro hnojení.

Většina ale nakonec ztracena v mořském prostředí – sedimenty – možný kritický nedostatek v budoucnosti.

Primární fosfáty –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – dobře rozpustný. Sekundární a terciární fosfáty více a více nerozpustné. Pro hnojiva jsou terciární fosfáty upravované působením kyselin na sekundární a primární „superfosfáty“.

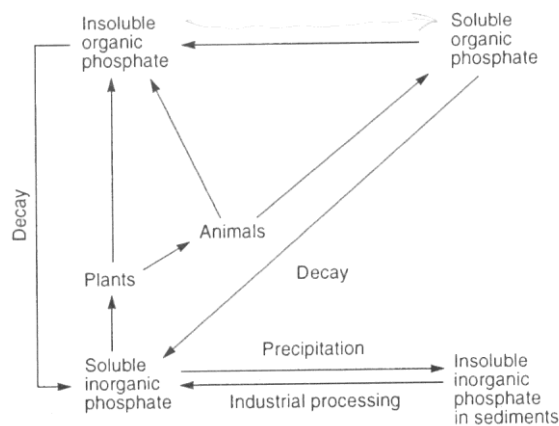
Mikrobiální koloběh fosforu většinou nemění oxidační stupeň fosforu. Většinou jde o přeměnu anorganického na organický fosfát, nebo nerozpustného imobilizovaného na rozpustný „mobilní“ fosfát.

Většinou fosfát není redukován mikroby, ale zřejmě některé půdní nebo sedimentární mikroorganismy jsou schopné využít fosfát jako terminální akceptor elektronů – asi za nepřítomnosti sulfátů, nitrátů a kyslíku. Finálním produktem redukce by byly fosfiny –  $\text{PH}_3$ . Ty jsou těkavé a při styku s kyslíkem podléhají samovznícení. Produkce fosfinů je někdy pozorována poblíž pohřebních míst a mokřadů – významná dekompozice organické hmoty. Fosfiny mohou také zapálit metan produkovaný v těchto prostředích – bludičky.



**Figure 11.11**

The Pst phosphate transport system of *E. coli* consists of the *phoE*-determined outer membrane porin protein, the periplasmic binding protein (PBP) determined by the *pstS* gene, and the inner membrane transport system composed of the PstA, PstB, and PstC polypeptides. The additional periplasmic enzyme alkaline phosphatase (AP), determined by the *phoA* gene, releases  $\text{P}_i$  from organophosphate compounds so that it can be bound by the PBP. The two primary regulatory proteins, PhoR and PhoB, undergo an autophosphorylation-transphosphorylation cycle. The PhoU protein stimulates dephosphorylation of PhoB. The Pho box is the DNA binding site for the PhoB regulatory protein. (Source: Silver and Walderhaug 1992.)



**Figure 11.10**

The phosphorus cycle, showing various transfers, none of which change the oxidation state of phosphate.

V mnoha prostředích jsou fosfáty kombinované s vápníkem – pak nerozpustné a nepřístupné pro rostliny a mnohé mikroorganismy. Některé heterotrofní mikroorganismy jsou schopné tyto fosfáty rozpouštět. Tyto organismy fosfáty asimilují – rozpouští čímž dojde k rozpuštění velké části fosfátů, které mohou být využity jinými organismy. Rozpouštění se děje organickými kyselinami. Některé chemolitotrofní organismy – *Nitrosomonas*, *Thiobacillus* – rozpouští fosfáty produkcí kyseliny dusné a sírové.

V půdách i nerozpustné fosfátové soli železa, hořčíku a hliníku. Ferric phosphate (železitý) – je mobilizován když mikrobi redukují železité ionty za anaerobních podmínek – zaplavené půdy.

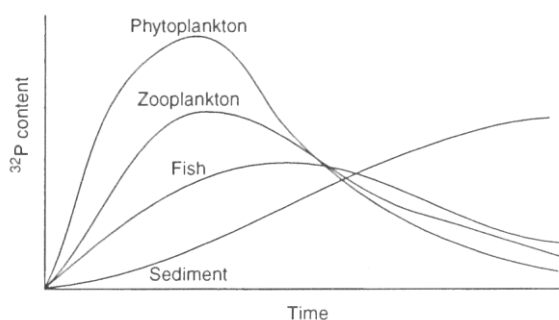
Rostliny a mikroorganismy lehce přijmí rozpustné formy anorganických fosfátů a asimilují je do organických fosfátů; opačný proces katalyzují fosfatázy.

Mikrobi pomáhají rostlinám přijímat fosfáty, mohou ale s nimi také o ně soutěžit.

V mnoha prostředích je produktivita limitována koncentrací fosfátů – ve vodném prostředí sezónní fluktuace v koncentraci fosfátů – souvisí s rozvojem řas a sinic. Srážení v mořském prostředí silně limituje primární produkci.

Korelace koncentrace fosforu a eutrofizace vod – kvetení vod – vysoká koncentrace organických látek – následně jejich dekompozice – anoxigenní podmínky – úhyn ryb.

Izotop fosforu  $^{32}\text{P}$  se hodí ke studiu pohybu prvků přes potravní řetězce – například ve vodním prostředí: nejprve je značený fytoplankton, pomaleji (konzumací fytoplanktonu) označen zooplankton, atd. Na všech trofických úrovních prochází značení maximem a pak ubývá, jen v sedimentech stále přibývá – Fig. 11.12

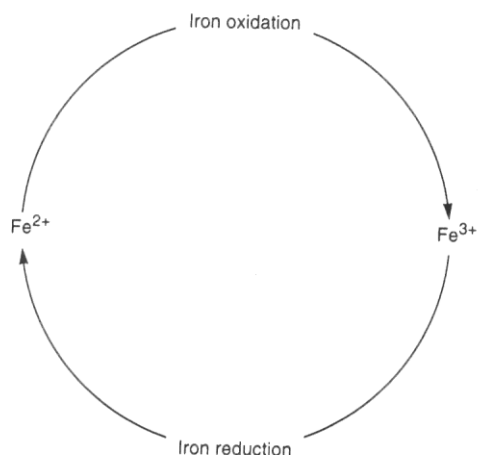


**Figure 11.12**

Idealized uptake and distribution with time of  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  added to an aquatic ecosystem. The phosphate is taken up directly by the phytoplankton and reaches the higher trophic levels more slowly through feeding. A large portion of the added phosphate is eventually sequestered in the sediment.

## Cyklus železa

Železo je 4. nejrozšířenější prvek v zemské kůře, ale jen malé množství je k dispozici pro biogeochemické cykly; ty sestávají převážně z oxidačně-redukčních reakcí:



**Figure 11.13**

The iron cycle, showing interconversion of ferrous and ferric iron.

$\text{Fe}^{3+}$  - v alkalickém prostředí se sráží –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; v anaerobní prostředí redukován na  $\text{Fe}^{2+}$  - rozpustnější; za určitých podmínek se ale vytvoří dostatek  $\text{H}_2\text{S}$  k vysrážení železa jako sulfid  $\text{FeS}$ .

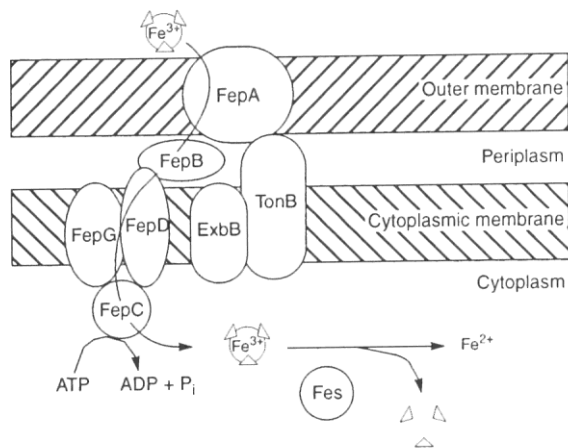
V organických látkách je železo často připojeno k organickým ligandům chelatací.

Chelatované ionty mohou podstoupit oxidačně-redukční transformace – využito pro transport elektronů – cytochromy řetězců.

Téměř všichni mikrobi s výjimkou laktobacilů vyžadují železo- kofaktor mnoha enzymů a regulačních proteinů –  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ .

Železo je ale často limitující prvek ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – nerozpustný). Proto mají bakterie speciální „high-affinity“ transportní systém pro získávání železa – produkce tzv. sideroforů – z řeckého nosiči železa. Ty usnadňují rozpouštění a příjem železa. Jde o vodorozpustné molekuly o

nízké molekulární hmotnosti vysoce účinné ve vazbě železa, které je vázáno/chelatováno mnoha hydroxilovými nebo karbonylovými skupinami a takto transportovány přes membránu, uvnitř uvolněny a siderofory jsou pro další  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figure 11.14**

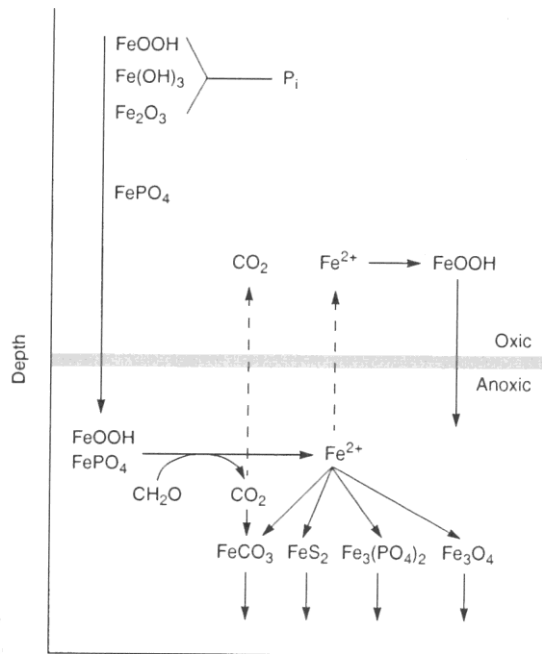
The Ent enterochelin iron system transports the trimeric catechol enterochelin (triangles). Enterochelin passes through the FepA protein of the outer membrane in a process requiring energy coupling through TonB. The periplasmic FepB protein passes the  $\text{Fe}^{3+}$  enterochelin to the cytoplasmic membrane proteins FepG and FepD. Passage across the cytoplasmic membrane requires ATP energy through FepC. In the cytoplasm, the Fes enterochelin esterase cleaves enterochelin, allowing the release and subsequent reduction of iron. (Source: Silver and Walderhaug 1992.)

Koncentrace železa je přísně monitorována a regulována – přebytek je pro buňku toxický.

Pseudomonády – jejich příznivý vliv na rostliny (ale i virulence patogenních kmenů) je příkládán získávání železa pomocí sideroforů; pseudomonády mají více systémů získávání železa i regulačních systémů.

Ve vnějším prostředí, jako je jezerní voda, se nachází řada oxidovaných a redukovaných sloučenin dle pH a redox potenciálu. Za alkalických a neutrálních podmínek je  $\text{Fe}^{2+}$  nestabilní a je za aerobních podmínek spontánně oxidován na  $\text{Fe}^{3+}$ . Za těchto podmínek mikrobi těžko získají energii z oxidace železa. Za kyselých podmínek a přítomnosti kyslíku je  $\text{Fe}^{2+}$  relativně stabilní a např. *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospira ferrooxidans* a některé kmeny *Sulfolobus acidocaldarius* jsou schopné chemolitotrofně oxidovat železo:  $2\text{Fe}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ . Stejně organismy s výjimkou *Thiobacillus ferrooxidans* mohou oxidovat redukované sírné sloučeniny.





**Figure 11.15**

Diagram illustrating iron transformation reactions in a natural aquatic habitat. Iron precipitates as ferric phosphate and enters the sediment. There metabolic reactions reduce the ferric iron and produce compounds with ferrous iron. Some of the ferrous iron is released back into the oxic water column where metabolic reactions occur that again result in precipitation. (Source: Nealson and Saffarini 1994.)

*Thiobacillus ferrooxidans*, považovaný za aerobní bakterii, může za anaerobních podmínek růst s využitím elementární síry jako donoru elektronů a  $\text{Fe}^{3+}$  jako akceptoru elektronů.

Aktivita bakterií oxidujících železo může vést k vytvoření depozitů železa. Spodní voda pronikající na povrch rozpouští  $\text{Fe}^{2+}$  - na povrchu je oxidováno na  $\text{Fe}^{3+}$  a vysráží se jako hydroxid železitý a vytváří depozity železa – ty byli v ranných industriálních dobách využívány k tavení železa.

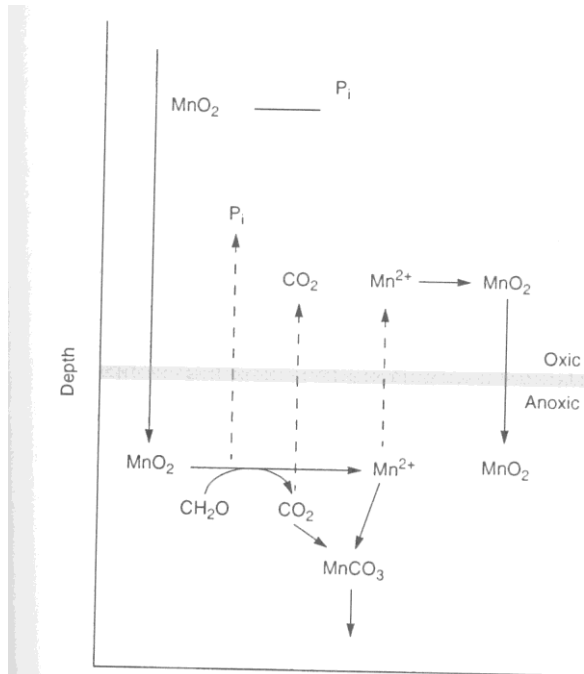
Většina železa v biosféře je díky kyslíkaté atmosféře udržována v oxidované formě  $\text{Fe}^{3+}$ . Tam, kde se vytvoří anaerobní podmínky (omezená difuze kyslíku a zvýšená heterotrofní aktivita), může docházet k redukci železa na  $\text{Fe}^{2+}$  - *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Proteus*, *Alcaligenes*, clostridia, enterobacteria.

Část redukce železa může probíhat neenzymaticky – redukováné produkty mikrobiálního metabolismu (formát,  $\text{H}_2\text{S}$ ) reagují s  $\text{Fe}^{3+}$ .

V půdě je redukce železa spojována s procesem oglejování – anoxygenní podmínky (půda zaplavená vodou, vysoký obsah jílu) vedou ke tvorbě redukováných  $\text{Fe}^{2+}$  iontů – půdy získá zelenavě šedou barvu a mazlavou/lepkavou konzistenci. Zde dominuje *Bacillus* a *Pseudomonas*.

## Cyklus manganu

Mangan je esenciální (nepostradatelný) stopový prvek pro rostliny, živočichy a mnohé mikroby; podobně jako železo je oxidován a redukován –  $Mn^{2+}$  -  $Mn^{4+}$



**Figure 11.16**

Diagram illustrating manganese transformation reactions in a natural aquatic habitat. Manganic oxide precipitates into the sediments where reductive reactions produce manganous carbonate. Some manganous ions are released into the oxic water column where oxidation occurs, resulting in the reprecipitation of manganic oxide. These reactions sometimes result in the formation of manganese nodules. (Source: Nealson and Saffarini 1994.)

Stabilita závisí na pH a redox potenciálu.  $Mn^{2+}$  je stabilní za aerobních podmínek a pH nižšího než 5,5, ale je stabilní i za vyšších hodnot pH za anaerobních podmínek.

Za přítomnosti kyslíku a pH vyšším než 8 je  $Mn^{2+}$  spontánně oxidován natetravalentní iont  $Mn^{4+}$  vytváří dioxin ( $MnO_2$ ) nerozpustný ve vodě; není přímo asimilován rostlinami. - V některých vodních prostředích (mořských i sladkovodních) se vysráží typické Mn sraženiny. Mn v těchto sraženinách pochází z anaerobních sedimentů a je oxidován a vysrážen nejméně částečně za pomoci bakterií, když vstoupí do aerobního prostředí. Mn je vzácná a strategická surovina – proto je uvažováno o těžbě hlubokomořských ložisek.

*Galionella, Metallogenium, Sphaerotilus, Leptothrix, Bacillus, Pseudomonas, Arthrobacter:*  
 $Mn^{2+} + 1/2O_2 + H_2O = MnO_2 + 2H^+$

Pseudomonády asi mohou růst chemoautotrofně - fixace  $CO_2$  a oxidace  $Mn^{2+}$

Metabolismus mnoha skupin bakterií v anaerobních podmínkách má za následek redukcí  $Mn^{4+}$ , zvýšenou rozpustnost a mobilitu  $Mn^{2+}$ . Jako u železa redukované produkty mikrobiálního metabolismu reagují s  $Mn^{4+}$  a redukují ho na  $Mn^{2+}$

## Cyklus vápníku

Jako bivalentní kation je vápník důležitý v cytoplasmě a je vyžadován pro aktivitu mnoha enzymů. Stabilizuje také strukturální komponenty buněčné stěny. Z geochemického hlediska má biologické srážení a rozpouštění ve formě karbonátu ( $\text{CaCO}_3$ ) a bikarbonátu ( $\text{Ca}/\text{HCO}_3/2$ ) nesmírný význam. Rozpouštění a srážení karbonátů může být jen náhodný důsledek metabolických procesů, které ovlivňují pH. Srážení uhličitánů se také podílí na tvorbě exoskeletonu mikroorganismů a bezobratlých. Obratlovci ukládají karbonáty v kostech a zubech.

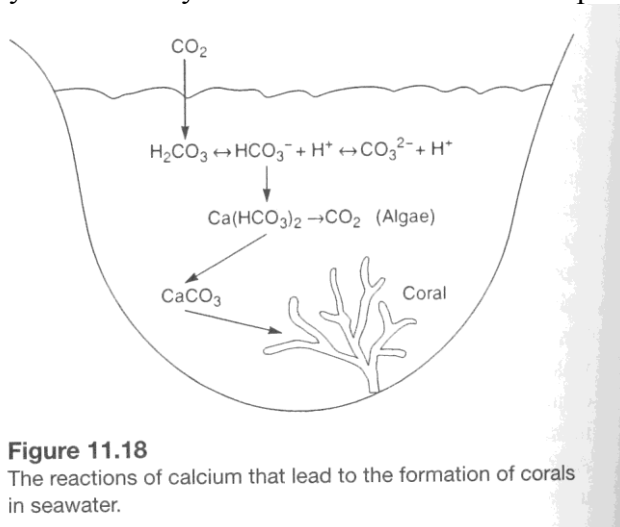
Bikarbonát vápenatý je dobře rozpustný ve vodě, karbonát mnohem méně. Rovnováha mezi  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  je ovlivňována  $\text{CO}_2$ , který se rozpouští ve vodě jako  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Převažující pH silně ovlivňuje tvorbu  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , slabé kyseliny a jejich solí. Zvýšená koncentrace vodíkových iontů podporuje rozpouštění karbonátů; pokles koncentrace podporuje srážení.

V dobře pufovaném alkalickém a neutrálním prostředí bohatém na  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$  z aerobí nebo anaerobní mikrobiální oxidace se sráží za tvorby  $\text{CaCO}_3$ . Amonifikace, redukce nitrátů a sulfátů zvyšuje alkalitu prostředí a za vhodných podmínek může přispívat ke tvorbě/srážení  $\text{CaCO}_3$ . Avšak nejvýznamnější proces přispívající k srážení  $\text{CaCO}_3$  je fotosyntéza.

V mořské vodě, kde je hlavní rozpuštěnou formou vápníku bikarbonát, je tento v rovnováze s karbonátem a  $\text{CO}_2$ :



Když fotosyntéza odtrhne  $\text{CO}_2$ , rovnováha se posune od bikarbonátu k karbonátu – ten se vysráží – fotosyntéza sinic vedla ke tvorbě vápenných stromatolitů. Podobně tvorba korálů.



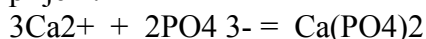
**Figure 11.18**

The reactions of calcium that lead to the formation of corals in seawater.

Bílé doverské útesy byly vytvořeny biologicky srážením  $\text{Ca}$  karbonátu- především schráněk Foraminifera.

$\text{Mg}$  je také dvojmocný, chová se jako  $\text{Ca}$  a je ho v mořské vodě dostatek. Ale  $\text{MgCO}_3$  je v mořské vodě lépe rozpustný než  $\text{CaCO}_3$  – proto je přednostně využíván vápník ve schránkách mořských živočichů.

Mikrobiální procesy vytvářející organické nebo anorganické kyseliny přispívají k rozpouštění a mobilizaci karbonátů.  $\text{Ca}$  lehce reaguje s fosfátovým iontem, který pak není dostupný pro příjem.



Produkce organických a anorganických kyselin mikroby rozpouští srážené fosfáty – mobilizace  $\text{P}$  v půdách a sedimentech.

## Cyklus křemíku

Křemík je druhý nejrozšířenější prvek v zemské kůře (28% podle váhy) – především ve formě  $\text{SiO}_2$  a silikátů, solí kyseliny křemičité  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .  $\text{SiO}_2$  je možné považovat za anhydrit kyseliny křemičité. Rozpustnost kyseliny křemičité je malá – do 20  $\mu\text{g/l}$ . Biologická role Si je omezena na strukturální účely – traviny, pár bezobratlých. V mikrobiálním světě vytváří exoskeleton významných skupin jako rozsivky, radiolaria, a silicoflagellates. Pro tento účel je použit amorfní a hydratovaný křemík –  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; opal). V povrchových vodách je roční srážení rozpuštěného křemíku k tvorbě exoskeletonu rozsivek a dalších odhadováno na 6,7 miliard tun. Rezidenční doba rozpuštěného křemíku v povrchových vodách – zhruba 400 let; v celém oceánu ale 15 tisíc let.

Houby, sinice a lišejníky žijící na a v křemičitých horninách aktivně rozpouští křemík exkrecí karboxylových kyselin, zvláště 2-ketoglukonové, citrónové a oxalové.

Rosivky hrají nejdůležitější roli ve srážení rozpuštěného křemíku – až 90% pelagických křemičitých sedimentů je původem z rozsivek – zvl. Radiolaria. Vznikající materiál (Fuller's Earth) je používán k účelům filtrace v laboratořích a při výrobě dynamitu z nitroglycerinu. Rozpuštěná kyselina křemičitá je esenciální (a někdy limitující) živina pro rozsivky.

Zcela chemické srážení křemíku může inkrustovat a uchovat mikrobiální buňky. Původně vapenaté stromatolity jsou impregnovány a uchovány křemičitými minerály.. V horkých pramenech se tvoří dočasné křemičité stromatolity. Prokaryotický povlak/biofilm v těchto pramenech se stává pasivně inkrustovaný křemíkem – minerály se při ochlazení sráží.

## Koloběh kovů

Různé těžké kovy mají biogeochemické cykly. Např. rtuť může existovat v různých organických a anorganických formách. Některé mikroorganismy mohou vytvářet „methyl mercury“ a mohou vytvářet i netypované formy arzenu, selenia, cínu a snad olova.

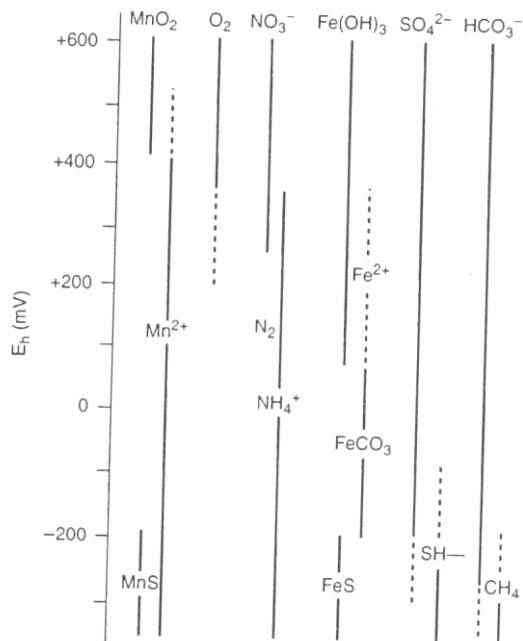
## Vztahy mezi cykly jednotlivých prvků

Cykly jsme diskutovali odděleně, ale ve skutečnosti se vzájemně ovlivňují, pokud na sobě nejsou přímo závislé. To platí nejen o cyklech C, H a O, kde koloběh je závislý na procesech fotosyntézy a respirace, ale i o jiných biochemických procesech. Jejich studium je ale složité – pomoci mohou různé inhibitory ((2-bromoethanesulfonát může selektivně inhibovat metanogenezi v sedimentech; molybdaty potlačují redukci sulfátů, nitrapyrin zastaví nitrifikaci, acetylén blokuje denitrifikaci na úrovni „nitrous oxide“ .

Redukční část cyklů N, S, Fe a Mn je poháněna energií organických substrátů z fotosyntézy. Chemolitotrofní reoxidace N, S, Fe a asi i Mn jsou spojeny s konverzí  $\text{CO}_2$  na buněčný materiál, opět zahrnují cykly C,H a O. Rozpuštění, příjem a srážení Ca a Si jsou přímo energeticky vázané na fotosyntetické a respirační cykly C,H a O. Kyseliny z nitrifikace a

oxidace síry pomáhají mobilizovat P. Fotosyntéza nebo respirace jsou nezbytné pro příjem P a jeho konverzi v vysokoenergetické fosfáty. Síra je oxidována s redukcí nitrátů (*Thiobacillus denitrificans*) a někteří extrémně termofilní metanogeni mohou přenášet vodík nejen na CO<sub>2</sub>, ale i na elementární síru.

Z mnoha potenciálních akceptorů elektronů využívají mikrobi ty, které jsou geneticky schopni využít a které dávají nejvyšší výnos energie. Každý akceptor elektronů je využíván v různém redox potenciálu.

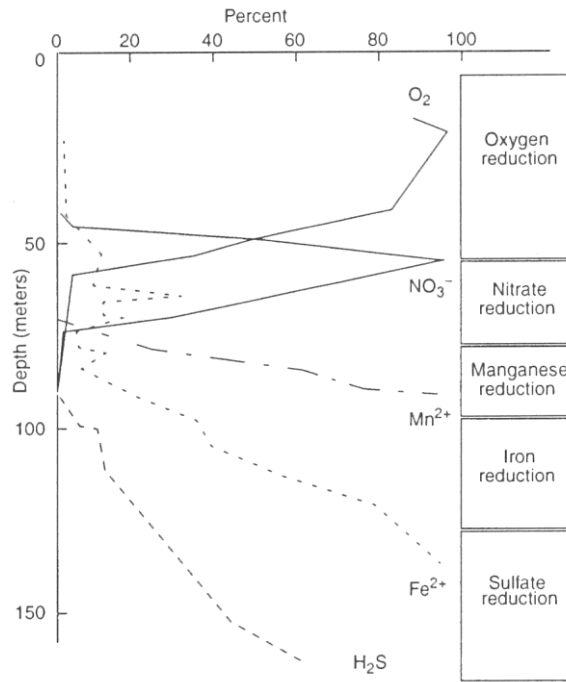


**Figure 11.20**

Redox potential ( $E_h$ ) ranges for microbial utilization of potential electron acceptors. A microbial community will preferentially transfer electrons from an organic substrate to the most oxidizing electron acceptor available in their environment. This "choice" by the community, brought about by a combination of metabolic regulation and competition between populations, maximizes energy yield for the community as a whole. (Source: Nedwell 1984.)

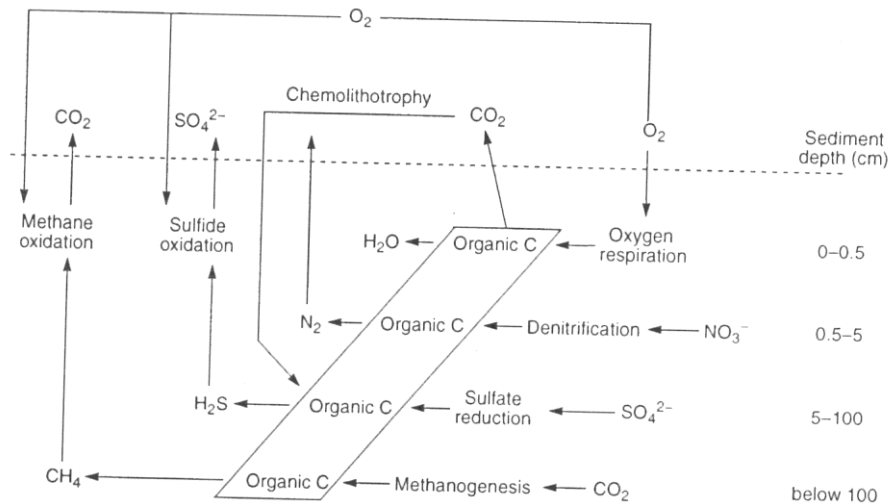
Toto zdánlivě „inteligentní“ rozhodnutí je částečně výsledkem metabolické regulace v rámci jedné populace a částečně nevyhnutelným výsledkem soutěže mezi populacemi s různými metabolickými schopnostmi. Prostřednictvím různých regulačních mechanismů fakultativní anaerobové zastaví jejich méně účinnou fermentativní či disimilační redukcí nitrátů za přítomnosti kyslíku. Za nepřítomnosti kyslíku jsou Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nejvíce oxidujícími akceptory elektronů. Ze substrátu, který mohou využít jak organismy redukcující nitráty, tak organismy redukcující sulfáty, získají více energie organismy redukcující nitráty – získají více biomasy na jednotku využitého substrátu a potlačí organismy redukcující sulfáty.

Posloupnost využívání akceptorů elektronů může být pozorována v horizontálních vrstvách s narůstající hloubkou ve vodních sloupcích a sedimentech.



**Figure 11.21**

Sequence of electron acceptor usage in a water column results in zones of oxygen, nitrate, manganese, iron, and sulfate reduction. Oxygen reduction results in formation of water; nitrate reduction releases molecular nitrogen as a gas; manganese reduction results in accumulation of compounds with Mn(II); iron reduction results in accumulation of compounds with ferrous (Fe(II)) iron; sulfate reduction produces hydrogen sulfide. (Source: Nealson and Saffarini 1994.)



**Figure 11.22**

Utilization of electron acceptors in a marine sediment, showing the strong interactions between biogeochemical cycles and the stratification of electron acceptor use. The dotted line indicates the sediment surface. Sediment depths are approximate and vary with sediment and season. (Based in part on Jørgensen 1980.)

## Shrnutí

Hlavní biogenní prvky N a S mají komplexní oxidoredukční koloběh. Jejich oxidované formy jsou využívány jako akceptory elektronů v anaerobním prostředí. Výsledkem mikrobiálních transformací je pohyb mezi atmosférou, hydrosférou a litosférou. Význam tohoto pohybu a aktivit mikrobiálního biogeochemického oběhu je nejzřejmější na cyklu dusíku.

Téměř všechny kritické kroky cyklu dusíku jsou prováděny výlučně mikroby. Cyklus dusíku sestává z mnoha fází, z nichž každá je zprostředkovávána jinými mikrobiálními populacemi a každá má jiná environmentální omezení.

Fixace N – bakterie a archea přeměňují molekulární dusík na amoniak

Amonifikace – heterotrofní mikroorganismy přeměňují organický dusík na amoniak

Nitrifikace – proces skládající se ze dvou kroků prováděných odlišnými populacemi chemolitotrofních bakterií – amoniak je přeměněn na nitrity a ty pak na nitráty

Denitrifikace – anaerobní proces – přeměna nitrátů na molekulární dusík za současné oxidace organického materiálu.

Rostliny, živočichové a většina mikrobů vyžaduje kombinované formy dusíku pro zabudování do biomasy, ale fixují ho jen některé bakterie a archea – pomocí nitrogenázy .....

Volně žijící fixátoři – jako *Azotobacter* – jsou velmi rozšířeni v půdách, ale intenzita fixace je všeobecně nízká. V akvatických systémech jsou hlavními fixátory fotosyntetické sinice.

Nitrifikace – v půdě je dominantní rod přeměňující amonium na nitrity *Nitrosomonas* a nitity na nitráty *Nitrobacter*. Zvýší se tím přístupnost a mobilita dusíku- ztráty, znečištění vod,...

Denitrifikace – nitráty jsou přeměňovány na molekulární dusík – disimilační redukce nitrátů – heterotrofní organismy používají nitráty jako terminální akceptory elektronů během anaerobní respirace – vše za striktně anaerobních podmínek – návrat N do atmosféry.

Fixace dusíku – na povrchu i pod povrchem půdy

Nitrifikace – jen v aerobním prostředí

Denitrifikace – v zamokřených půdách a anaerobních vodních sedimentech.

Koloběh síry zahrnuje sloučeniny, kde síra má různé valence. Koloběh zahrnuje redukci sulfátů na H<sub>2</sub>S a oxidaci siřičků na sulfáty. Za přítomnosti kyslíku redukované sloučeniny síry jsou schopné podpořit chemolitotrofní mikrobiální metabolismus. Různé druhy *Thiobacillus* oxidují H<sub>2</sub>S a jiné redukované siřné sloučeniny na sulfáty. Rostliny, řasy a mnoho heterotrofních mikroorganismů asimilují síru ve formě sulfátů. V některých prostředích nadměrná oxidace siřičků způsobuje tvorbu kyselých výtoků z dolů/těžebních děl. H<sub>2</sub>S také může být v anaerobním prostředí fototrofně oxidován. Fotosyntetické siřné bakterie, Chromatiaceae, Ectothiorhodospiraceae, Chlorobiaceae- fotoredukce CO<sub>2</sub> za současné oxidace H<sub>2</sub>S na elementární síru. Tyto populace rostou na rozhraní voda-sediment (Vinohradského sloupec). V hydrotermálních průduších chemolitotrofně využívají H<sub>2</sub>S a jiné redukované siřné sloučeniny; jimi produkovaná biomasa a metabolické produkty slouží za potravu mikrobiálním a živočišným komunitám kolem těchto průduchů. Sulfát redukující bakterie (*Desulfovibrio*) a síru redukující archea (*Pyrodictium*) produkují redukované siřné sloučeniny (např. H<sub>2</sub>S) – ten může být toxický pro okolní život. Redukce sulfátů také přispívá do atmosférického koloběhu síry.

Na rozdíl od cyklů S a N, cyklus P nezahrnuje oxidoredukční reakce. Zde jde spíše o pohyb fosforu mezi rozpustnými a nerozpustnými formami. Většina transformací fosforu zprostředkovaných mikroby se také přeměny anorganického na organický fosfát, nebo přeměna fosfátu z nerozpustné imobilizované formy na rozpustnou mobilní formu. Často přístupnost fosforu limituje růst mikrobů. V mnoha prostředích jsou fosfáty kombinované s vápníkem, z čehož plyne jejich nerozpustnost a nepřístupnost pro rostliny a mnohé mikroorganismy. Mnoho mikrobů má specializovaný systém příjmu fosforu. Ve vodním prostředí vykazuje koncentrace fosforu sezónní fluktuace spojené s rozvojem řas a sinic. Produktivita je v mnoha systémech limitována (ne)dostatkem fosforu. Naopak přebytek – kvetení vod se všemi důsledky.

Cyklus železa sestává převážně z oxidoredukčních reakcí, které redukuje  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$  a naopak.  $\text{Fe}^{3+}$  se v alkalickém prostředí sráží jako  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .  $\text{Fe}^{3+}$  může být za anaerobních podmínek redukován na rozpustnější železnaté formy. Za určitých podmínek se ale může vytvořit dostatek  $\text{H}_2\text{S}$  k vysrážení železa jako siřičku. Anaerobní podmínky v zaplavených půdách podporují akumulaci  $\text{Fe}^{2+}$ . V aerobním prostředí (provzdušněné půdy) je většina železa ve formě  $\text{Fe}^{3+}$ . Přístupnost železa často limituje mikrobiální růst. Různé bakterie produkují siderofory vázající železo a usnadňující jeho příjem. Někteří chemolitotrofové oxidují železo za účelem získání energie. Tak se mohou vytvářet významná ložiska železa.

Podobně Mn osciluje mezi oxidovanými a redukovanými formami. V některých případech je výsledkem bakteriální aktivity srážení manganu ve formě manganových „pecek“.

Biochemické cykly vzájemně reagují/pracují v prostoru i čase. Vždy je vybrán proces, který umožní největší toky energie. Mnoho biogeochemických cyklů je propojeno faktory jako je redox potenciál. Individuální minerály jsou oxidovány nebo redukovány mikroby jen za specifického redox potenciálu. Z toho vyplývá zonace/vrstevnatost v půdě a akvatickém prostředí, kde se minerály akumulují ve speciálních chemických formách a kde vzkvétají specifické mikrobiální populace.