

# Mikrobiální biogeochemie

# Mikrobiální biogeochemie

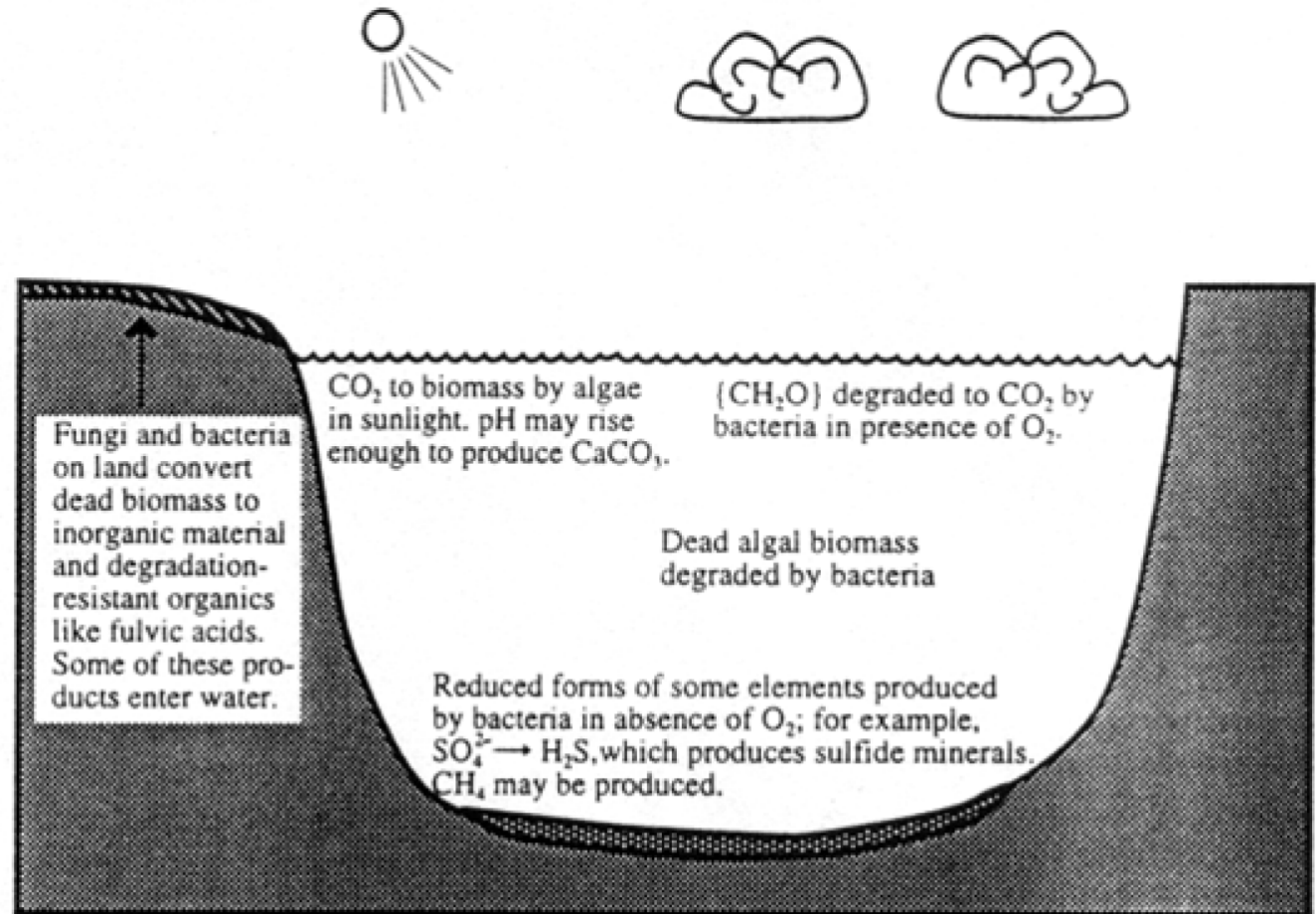
Téměř všechny geochemické procesy v exogenní části jsou ovlivněny biologickou aktivitou

## Producenti

Využívají světlo nebo další zdroje energie pro vytváření složitých organických molekul

## Reducenti

Získávají energii přepracováním organických molekul



Největší vliv mají mikroorganismy: **eukaryoty** – buněčné jádro, **prokaryoty** – genetický materiál rozptýlený v buňce (pravé bakterie, buněčné orgány – mitochondrie, chloroplasty).

# Klasifikace

Z hlediska získávání energie a uhlíku

dýchání

využívají sluneční světlo  
a organický uhlík - vzácné

<p>Energy sources</p> <p>Carbon sources</p>	<p><b>Chemical</b></p>	<p><b>Photochemical (light)</b></p>
<p><b>Organic matter</b></p>	<p><b>Chemoheterotrophs</b> All fungi and protozoans, most bacteria. Chemoheterotrophs use organic sources for both energy and carbon.</p>	<p><b>Photoheterotrophs</b> A few specialized bacteria that use photoenergy, but are dependent on organic matter for a carbon source</p>
<p><b>Inorganic carbon (CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b></p>	<p><b>Chemoautotrophs</b> Use CO, for biomass and oxidize substances such as H<sub>2</sub> (<i>Pseudomonas</i>), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (<i>Nitrosomonas</i>), S (<i>Thiobacillus</i>) for energy</p>	<p><b>Photoautotrophs</b> Algae, cyanobacteria ("blue-green algae"), photosynthetic bacteria that use light energy to convert CO<sub>2</sub> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) to biomass by photosynthesis</p>

fixace anorganického uhlíku bez slunečního světla

fotosyntéza

# Řasy

Jeden z nejdůležitějších mikroorganismů – fotosyntetizující.

## Fotosyntéza

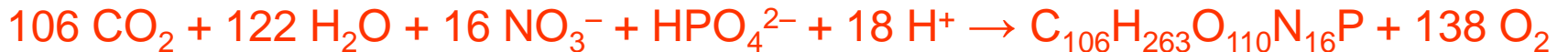
A nejjednodušší rovnice fotosyntéza



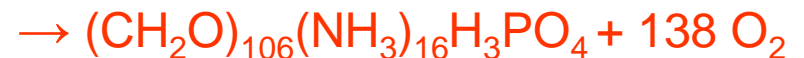
B Foggův vzorec pro vodní organismy



C Redfieldova reakce



nebo jinak



# Stechiometrické poměry

## Důležité stechiometrické poměry

N a P se „pohybují“ v těchto poměrech ve většině hydrosféry

$$\Delta O_2(+)/\Delta CO_2(-) = 138/106 = 1,3$$

$$\Delta N(+)/\Delta P(+)=16/1=16$$

$$\Delta CO_2(+)/\Delta N(+)=106/16=6,6$$

$$\Delta CO_2(+)/\Delta P(+)=106/1=106$$

$$\Delta O_2(+)/\Delta N(-)=138/16=8,6$$

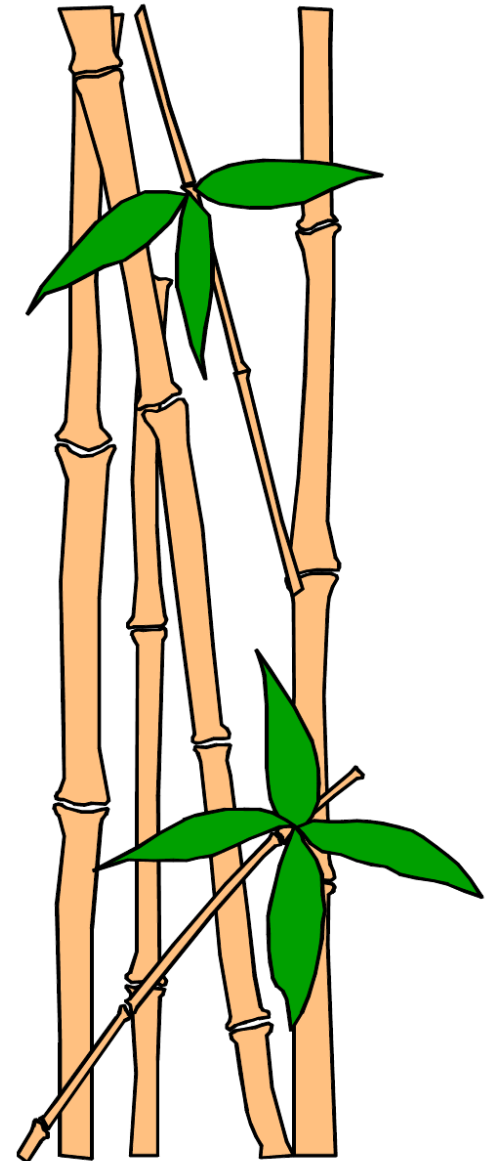
$$\Delta O_2(+)/\Delta P(-)=138/1=138$$

Fotosyntéza spotřebovává protony, dýchání uvolňuje protony

$$\Delta N(+)/\Delta H^+(+)=16/18=0,9$$

$$\Delta CO_2(+)/\Delta H^+(+)=106/16=5,9$$

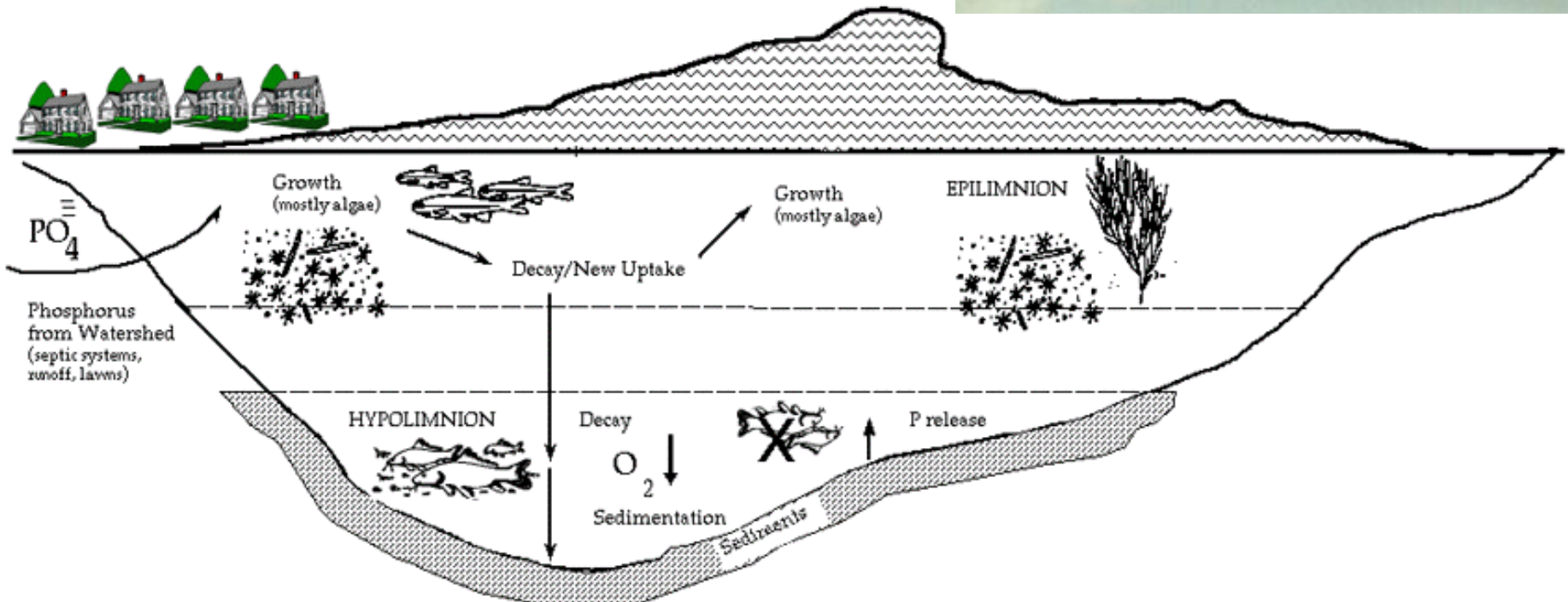
Jak mizí  $O_2$ , rostou  $CO_2$ ,  $NO_3^-$  a  $PO_4^{3-}$  (dýchání převažuje nad fotosyntézou). Při fotosyntéze je tomu naopak.



# Zelené řasy

Podporovány živinami z hnojiv a komunálního odpadu.

## Generalized Eutrophication Long Pond, Brewster/Harwich, MA



# Houby

Důležité heterotrofy – jen v přítomnosti  $O_2$ , rychle rozkládají celulózu za vzniku huminových kyselin.



↑ chutné

← lišejníky (houba + řasa)

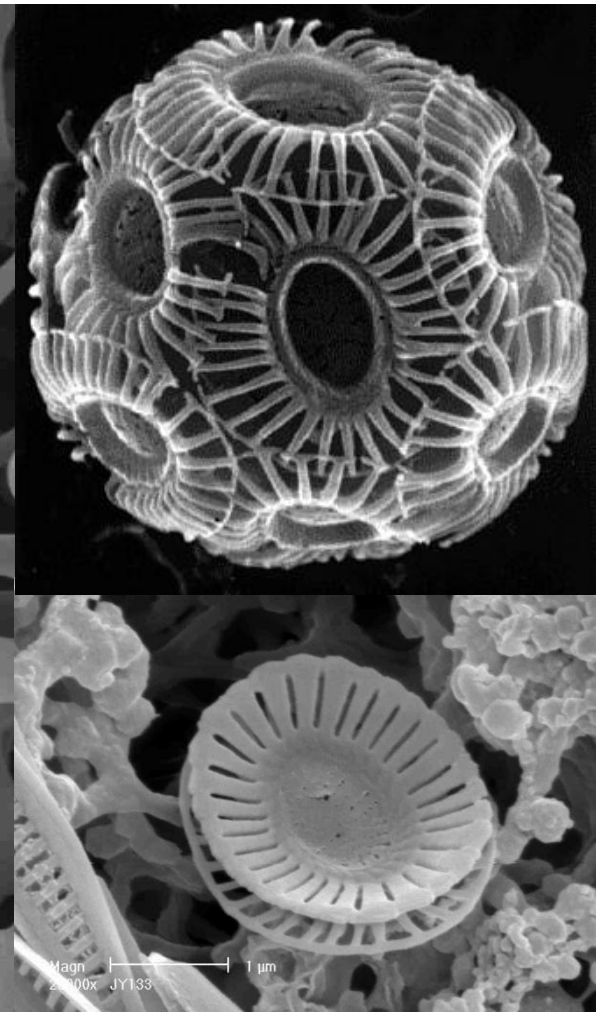
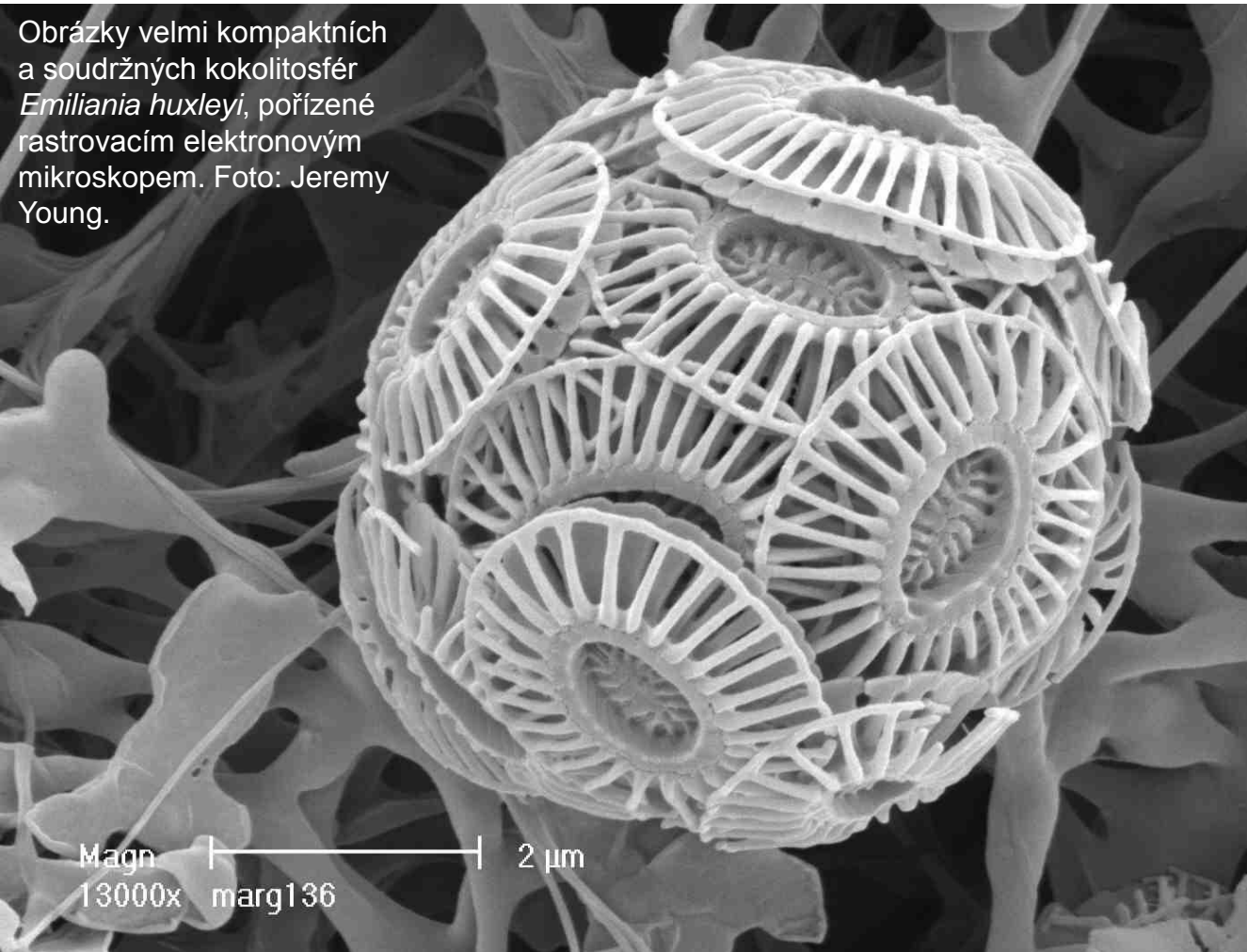
← ← houba

# Protozoa

## Jednobuněčné organismy

Nejdůležitější plankton (zooplankton, fytoplankton).

Přispívají významně k cyklu C fotosyntézou a tvorbou schránek  $\text{CaCO}_3$ .

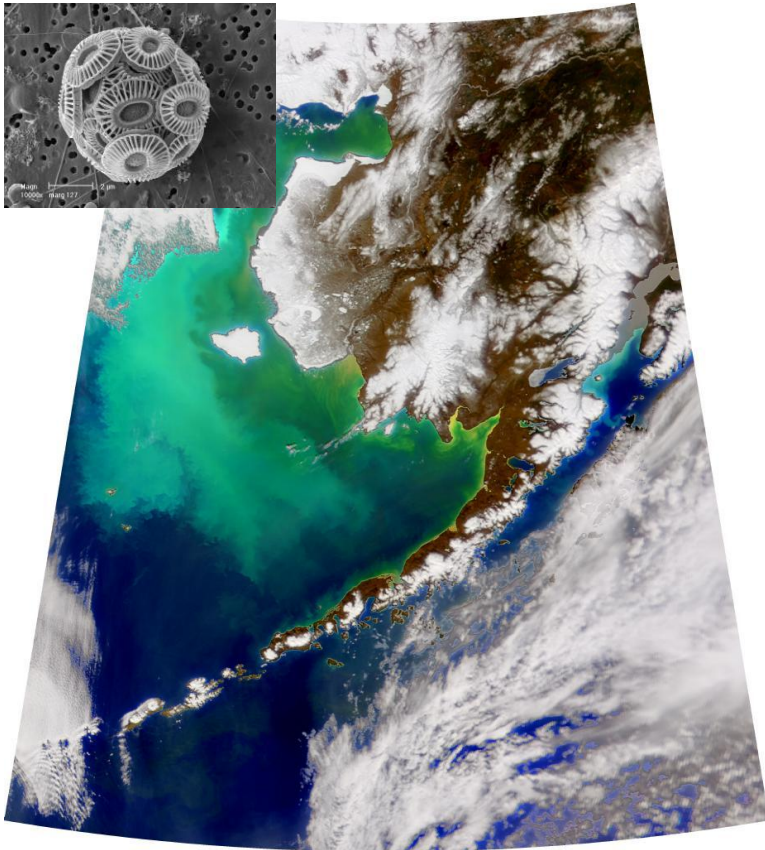




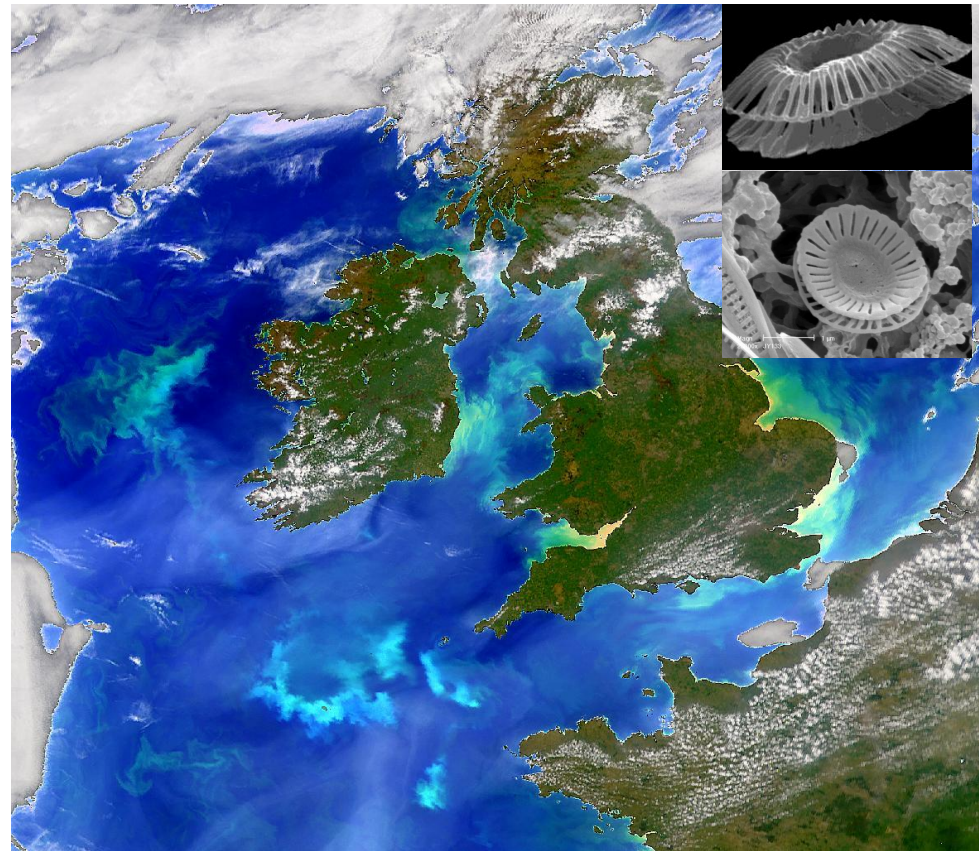
# Protozoa

## Jednobuněčné organismy

Rozšířeny v oceánech a mořích mnohem více, než se dosud všeobecně předpokládalo.



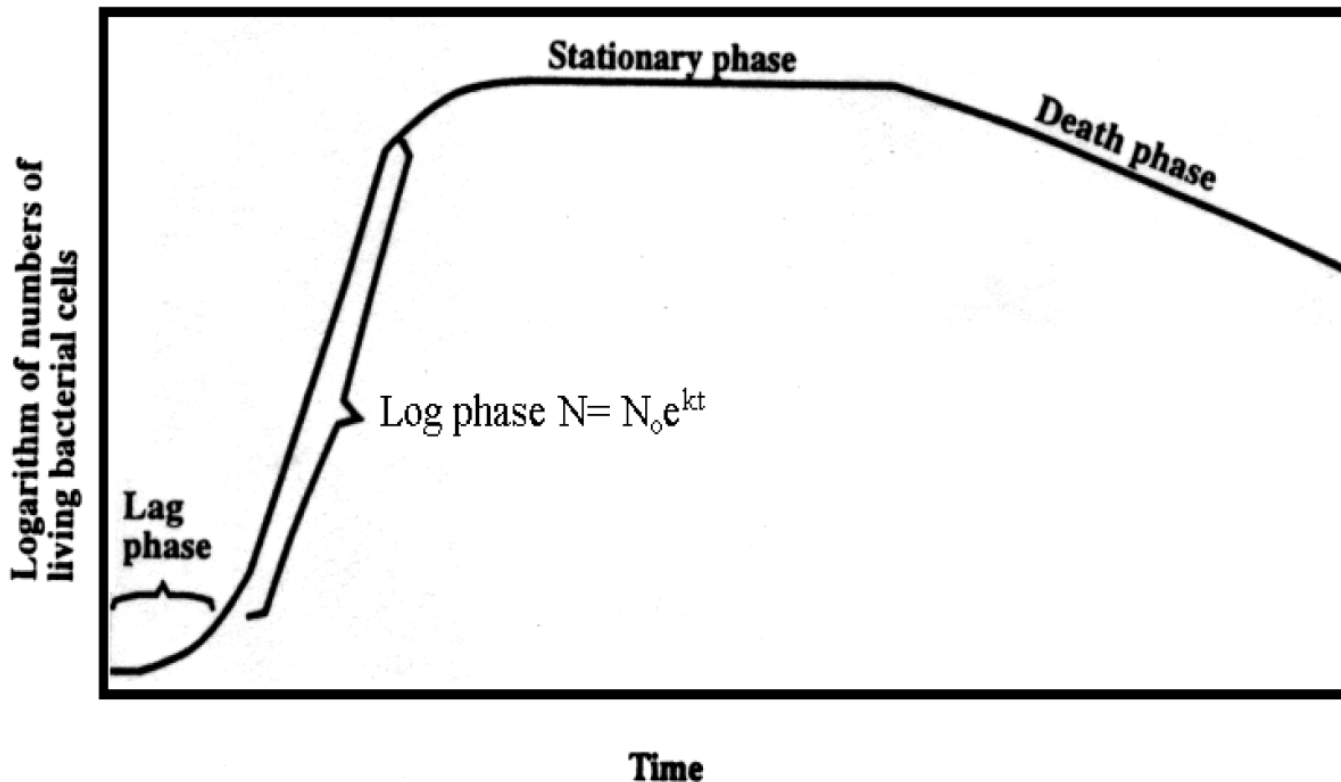
Výkvět kokolitofor v Beringově moři 25. dubna 1998. Foto: SeaWiFS Project, NASA/Goddard Space Flight Center a ORBIMAGE.



Výkvět kokolitofor v Keltském moři 18. května 1998. Foto: SeaWiFS Project, NASA/Goddard Space Flight Center a ORBIMAGE.

# Bakterie

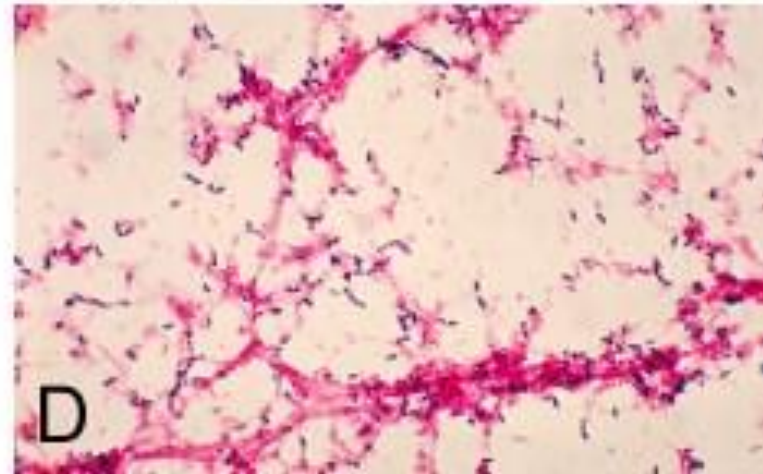
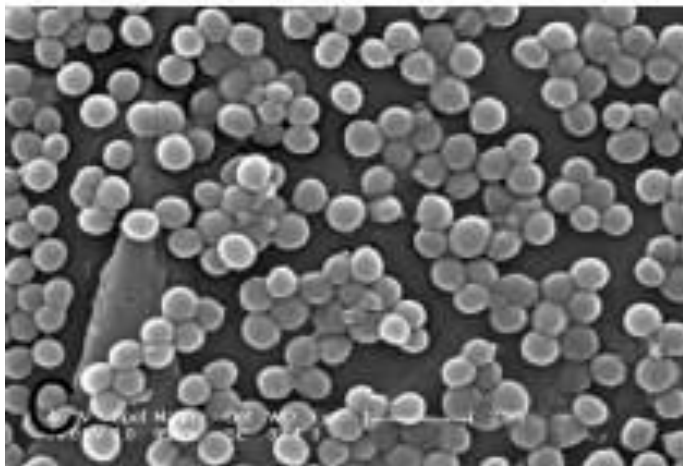
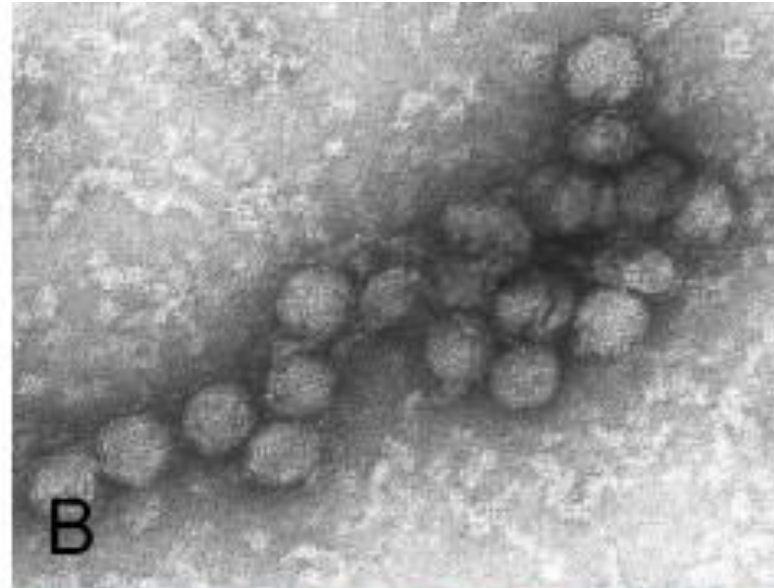
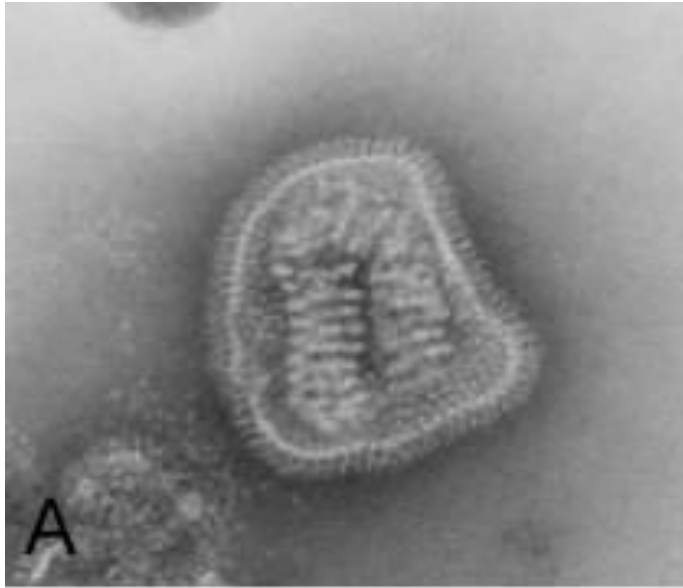
Heterotrofní i autotrofní. Významně se účastní redox procesů (ovlivňují pE, kontrola pohybu kovů v hydrosféře). Nebezpečné, způsobují nemoci ve znečištěné hydrosféře. Jednoduchý životní cyklus (od hodin po roky).



1. „Zvykají si“ (lag fáze)
2. Exponenciální růst (log fáze)
3. Stacionární fáze
4. Odumření

Buňky velké od 0,5  $\mu\text{m}$  do několika  $\mu\text{m}$ . Jejich poměr objemu a povrchu je 100–1000krát větší než u eukariotických buněk → malé množství biomasy má velký vliv.

# Bakterie



Many microbes cause disease in humans. Depicted here are several important pathogens that cause important illnesses. A, Influenza virus; B, West Nile Virus; C, *Staphylococcus aureus*; D, *Streptococcus pneumoniae*. Images courtesy of Dr. Erskine. L. Palmer; Dr. M. L. Martin (A), Cynthia Goldsmith (B), Janice Carr/ Jeff Hageman, M.H.S. (C), Dr. Mike Miller(D) all at the CDC.

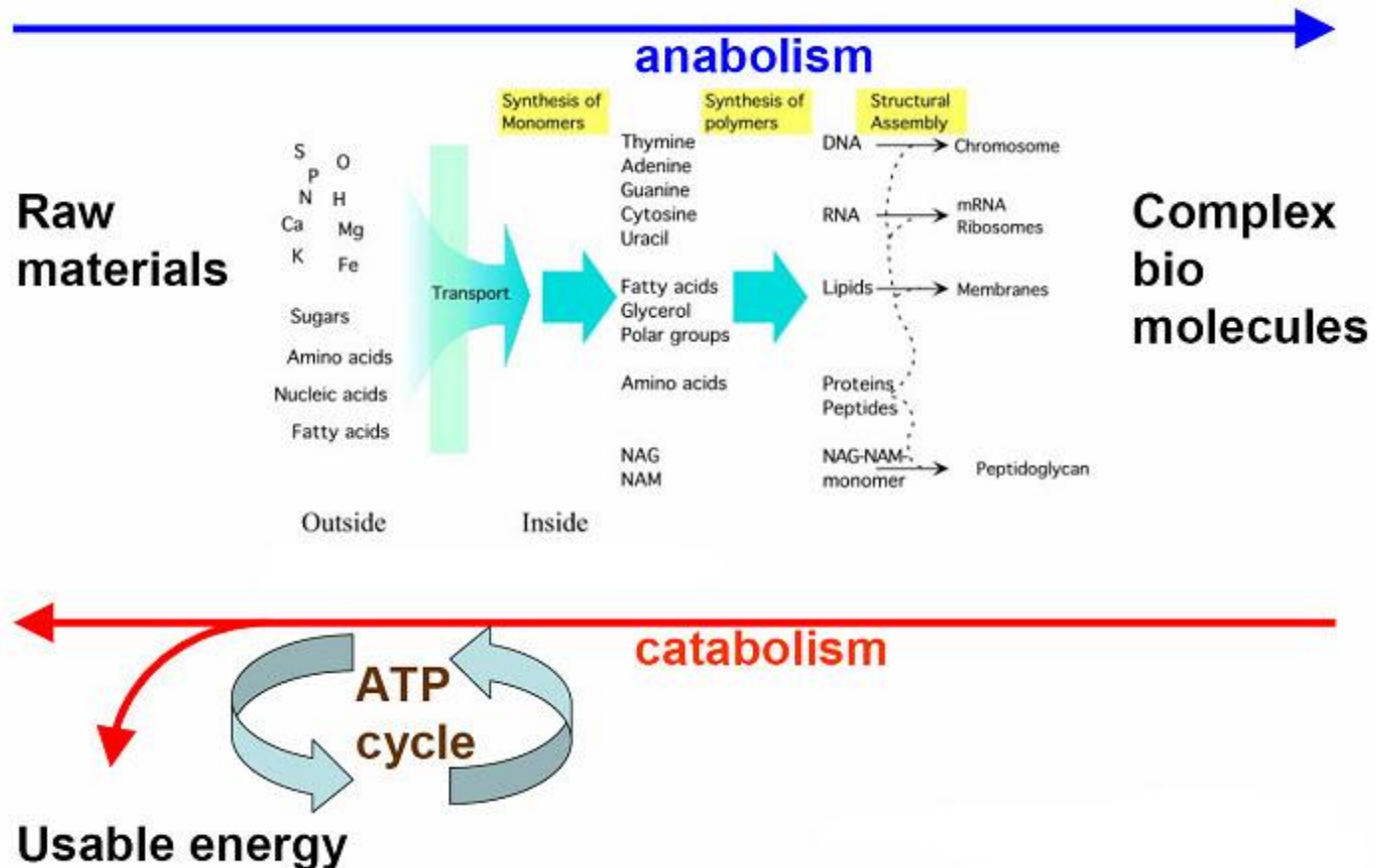
# Bakterie

## Bakteriální metabolismus

Fyziologická a biochemická aktivita získávání, syntézy a organizace chemických složek bakteriální buňky.

## Bakteriální katabolismus

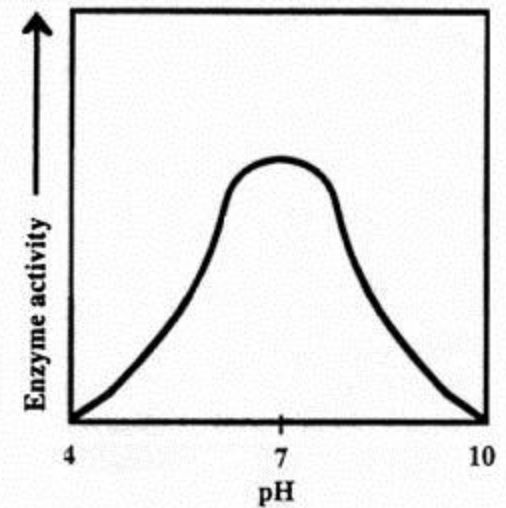
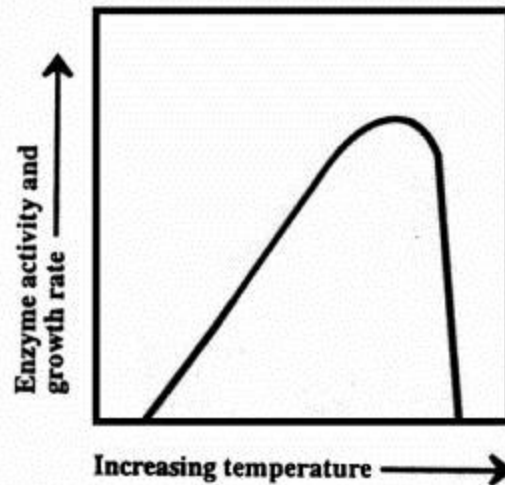
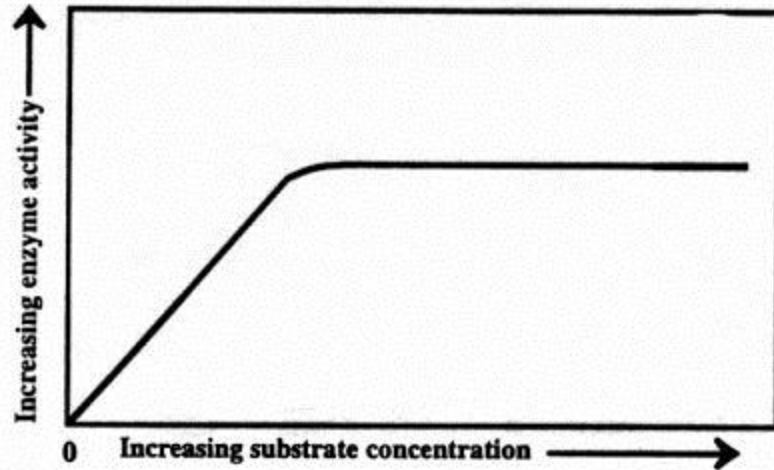
Biochemická aktivita rozkladu složitých organických látek – látky s vysokým obsahem energie jsou rozkládány na látky s nižším obsahem energie, ta je využita na úhradu buněčných procesů.



# Bakterie

Bakteriální růst a aktivita závisí na teplotě, substrátu a pH.

Bakteriální metabolismus závisí na vnějších podmínkách podobně jako aktivita enzymů.



# Bakterie

Mikrobiální redox pochody

## Aerobní dýchání

Využívají kyslík k oxidaci organických látek  $O_2 \rightarrow H_2O$

## Anaerobní dýchání

Po spotřebování kyslíku bakterie oxidují dále organické látky.

## Redox „žebřík“ (redox ladder)

V suboxickém (málo  $O_2$ ) nebo anoxickém (bez  $O_2$ ) prostředí nalézáme **předvídatelnou posloupnost redox reakcí**, které jsou určeny bakteriální aktivitou oxidace organických látek. Nejprve probíhají reakce, které poskytují nejvíce energie, následně pak reakce, při nichž se uvolňuje méně energie.

# Bakterie

Obečná posloupnost mikrobiálně asistovaných reakcí:

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$  nebo  $\text{NO}_2^-$  (obě formy rozpustné)

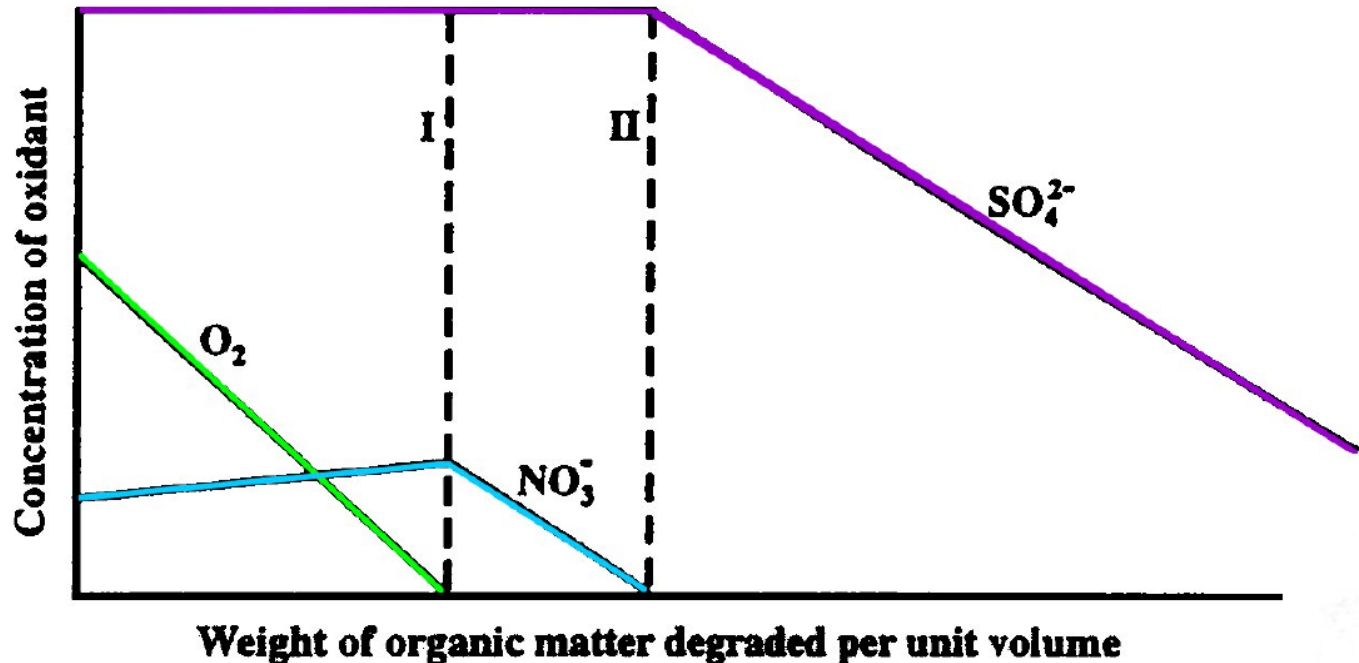
$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  (nerozpustné formy  $\rightarrow$  rozpustné formy)

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  (nerozpustné formy  $\rightarrow$  rozpustné formy)

$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$  (obě rozpustné formy)

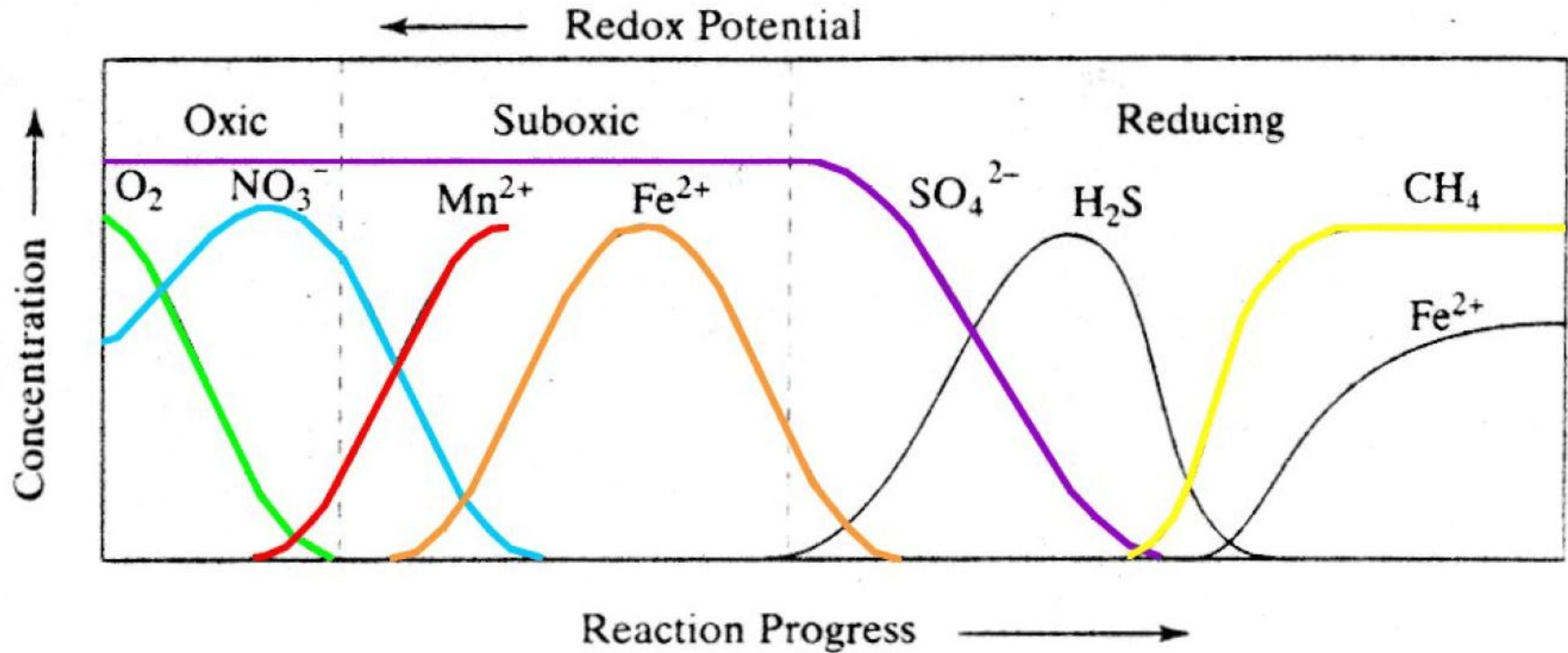
$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  (jen některé mikroorganismy)

$\text{CO}_2$  nebo  $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4$  (fermentace)



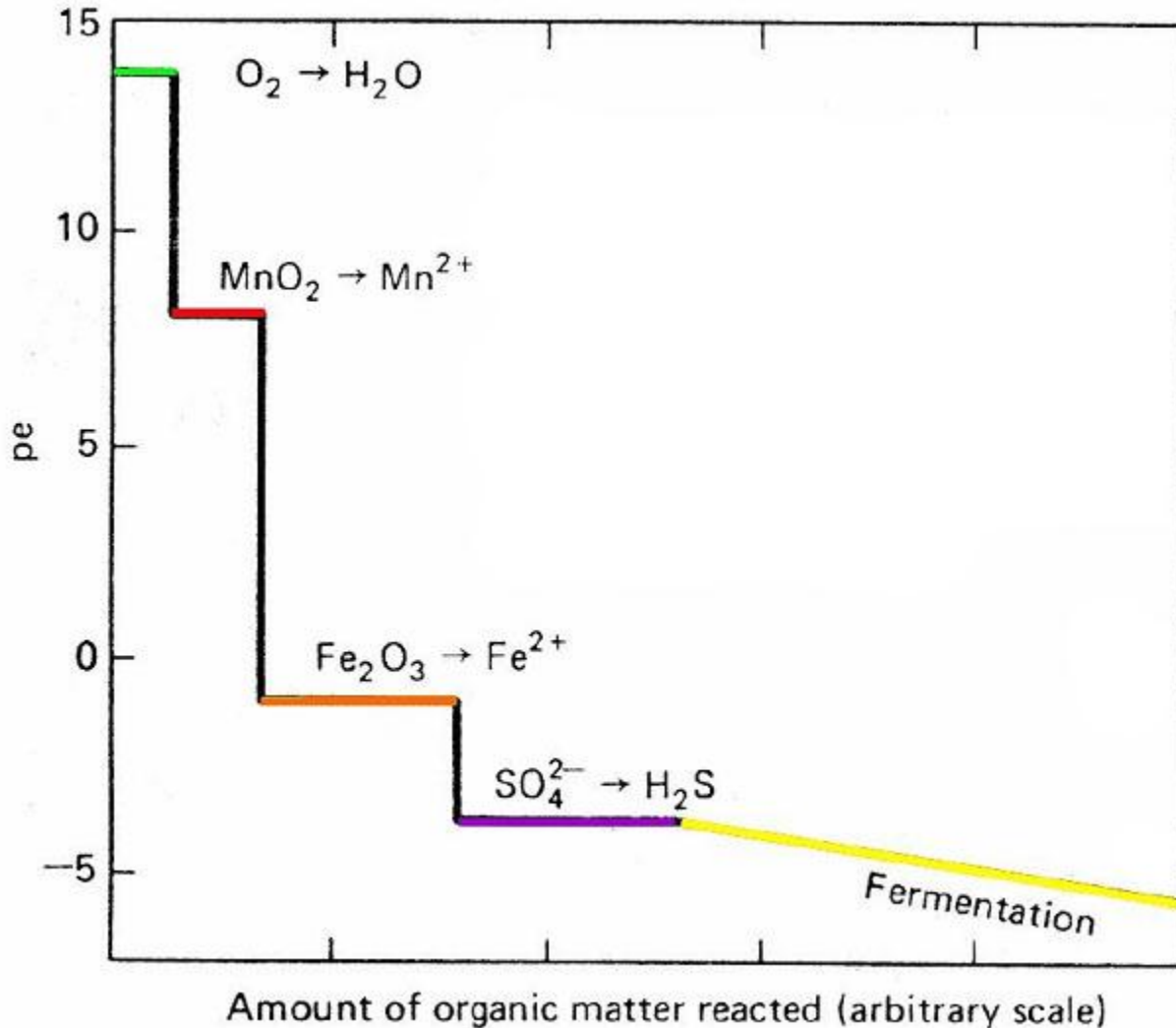
# Bakterie

Obečná posloupnost mikrobiálně asistovaných reakcí.





# Bakterie



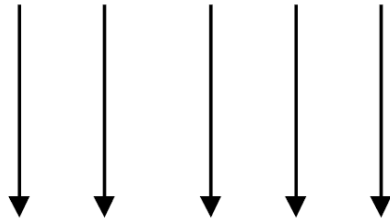
V systému, kde působí „redox žebřík“, se vyvine stupňovitý profil  $pe$ , který platí pro určitý čas a určitou pozici, dokud není spotřebován příslušný oxidant.

Tento příklad ukazuje hloubkový profil v sedimentu nebo horizontální profil podél proudění vody s hodnotami charakteristickými pro nejběžnější oxidanty.

Obecné rozlišení redox prostředí – v následujících prostředích slouží jako zdroj kyslíku:  
oxické prostředí –  $O_2$  nebo  $NO_3^-$ , suboxické –  $MnO_2$  nebo  $Fe(OH)_3$ , redukční –  $SO_4^{2-}$  nebo  $CO_2$ .

# Bakterie

Různé chemické látky v „redox žebříku“ mají různou rozpustnost. Proto dochází k různým chemickým změnám na rozhraních pε.



Infiltrace organické hmoty poskytuje redukční sílu, která pohání mikrobiálně podporované redox reakce.



To se odráží ve změně geochemického složení pórových vod směrem do hloubky sedimentu.

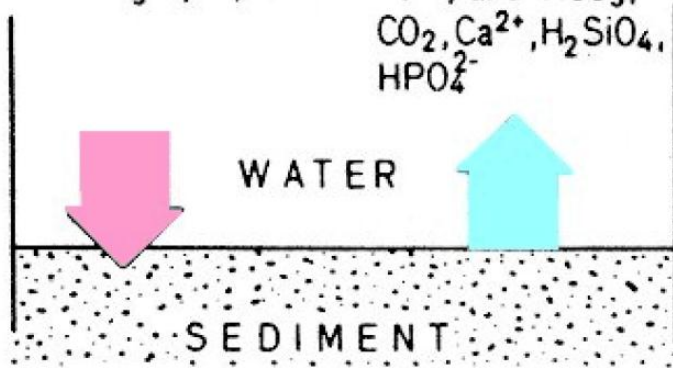
# Bakterie

## Oxidants

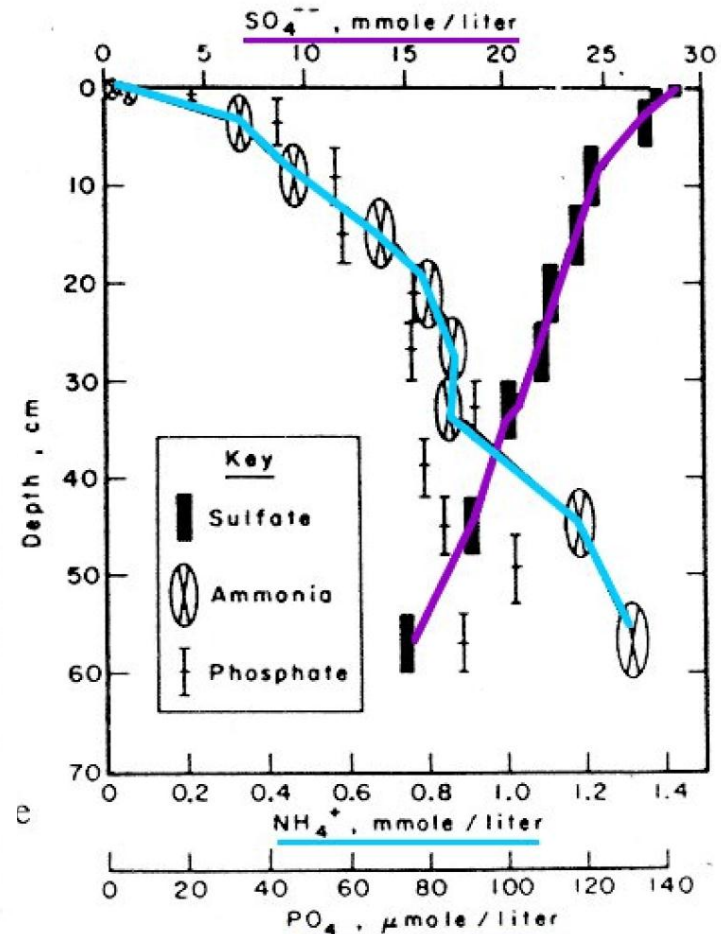
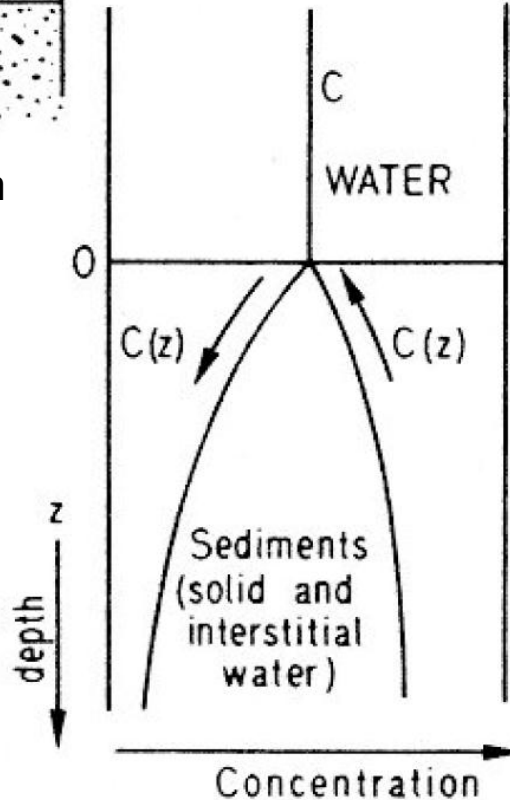
Electron acceptors  
( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ )  
and  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$

## Reductants

Electron donors  
( $NH_4^+$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  
 $Fe^{2+}$ ) and  $HCO_3^-$ ,  
 $CO_2$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $H_2SiO_4$ ,  
 $HPO_4^{2-}$

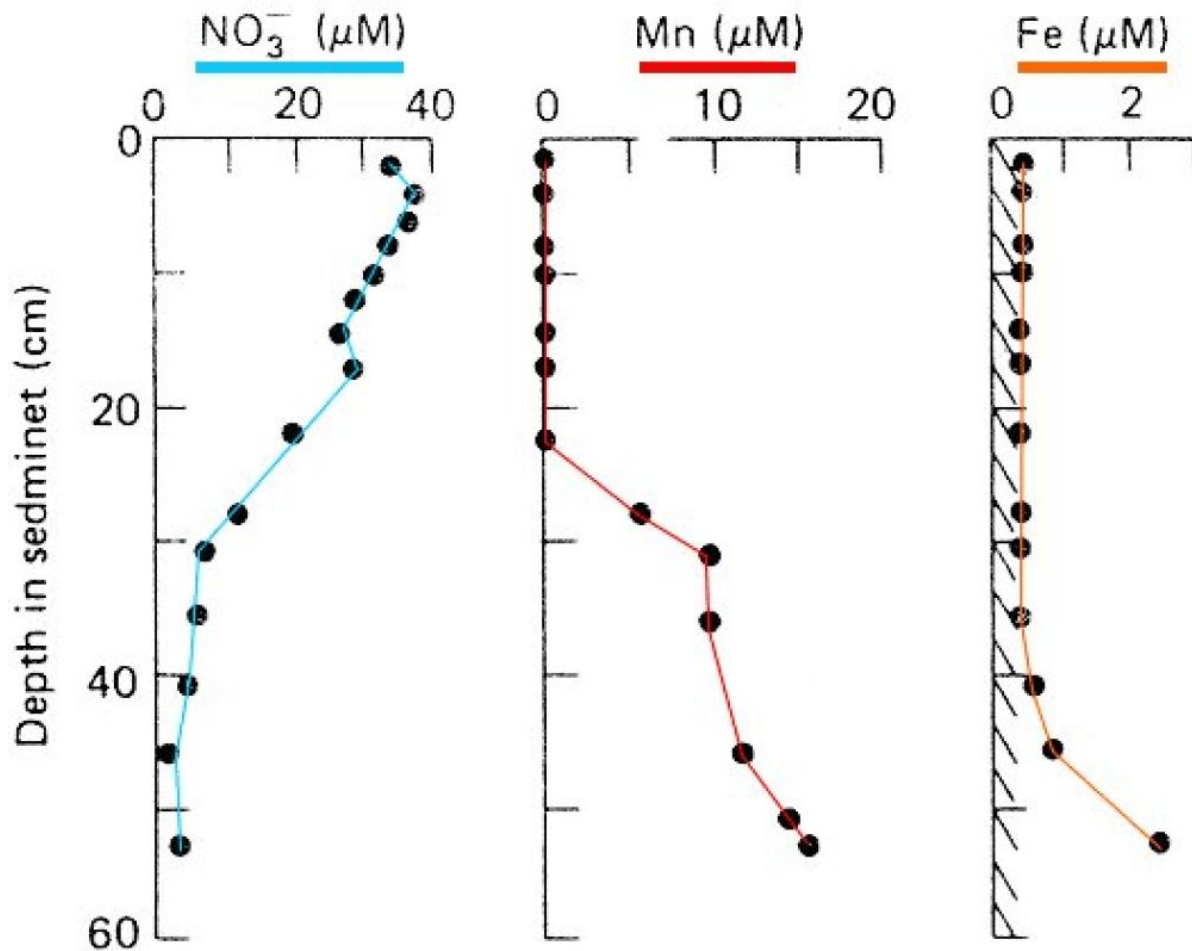


Ve vrstvě sedimentu, ve kterém se směrem do hloubky vyvíjí redukční prostředí, difundují rozpustné oxidanty dovnitř a rozpustné redukované látky ven (nahore). To způsobuje typický difúzní gradient koncentrací směrem do hloubky (vpravo).



Jako příklad je možné uvést profil  $NH_4^+$  a  $SO_4^{2-}$  (nahore).

# Bakterie

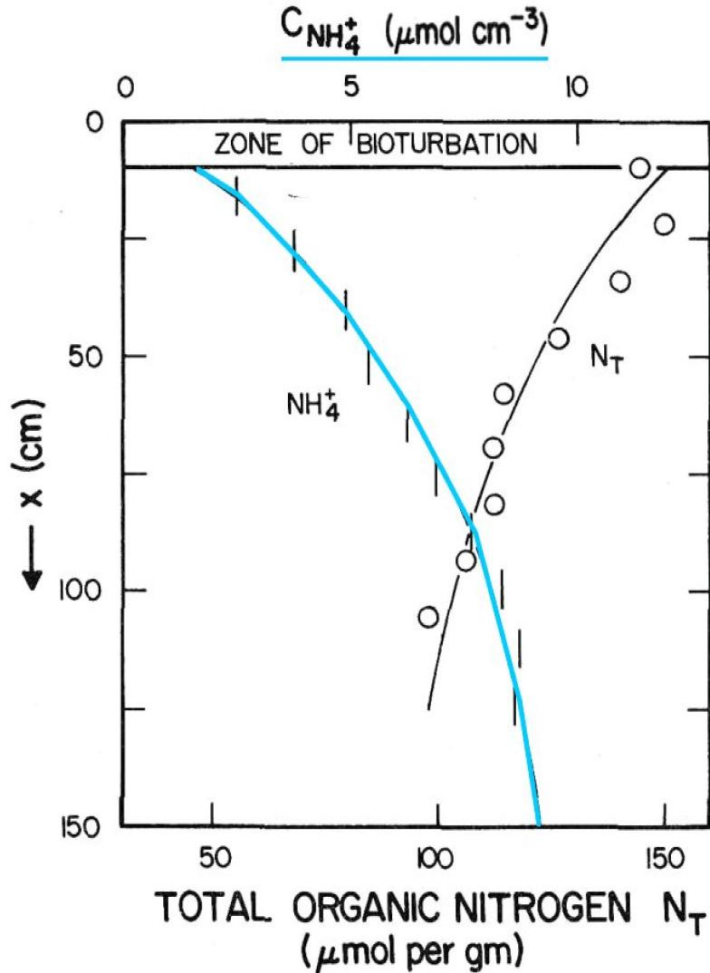


Redukované  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  difundují ze sedimentu směrem k „nadložní“ oxidující vodě, a oxidant  $\text{NO}_3^-$  difunduje do pórové vody.

Prvky, které vytvářejí ve své oxidované formě nerozpustné sloučeniny se srážejí jako rozlišené oxidické vrstvy v sedimentu v místech, kde je  $p\text{E}$  příliš vysoké na to, aby se v prostředí udržely ve stabilním redukovaném stavu.

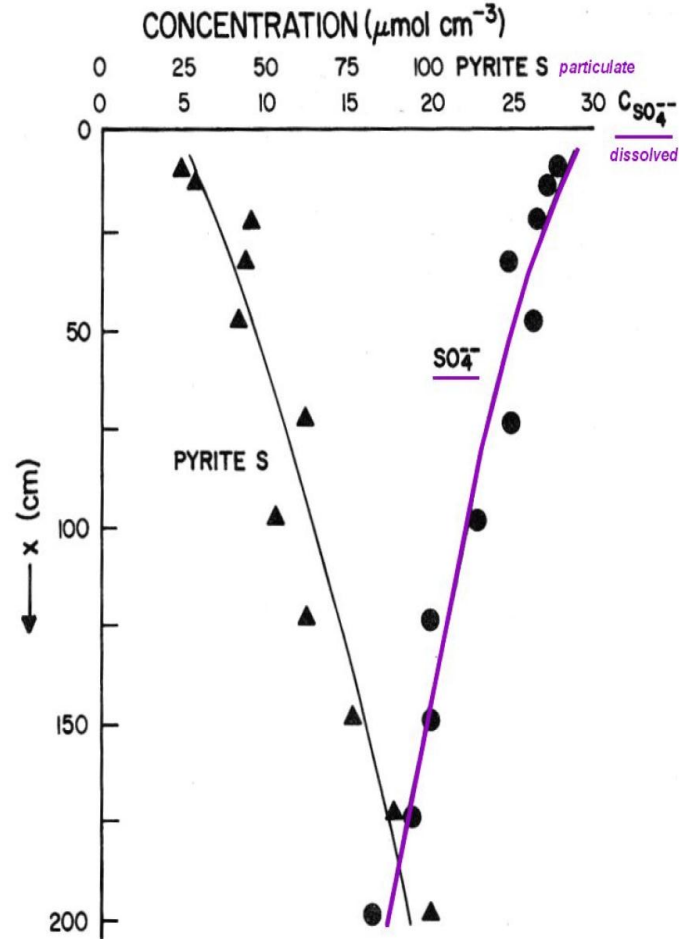
# Bakterie

Geochemie pórových vod a složení pevných látek je těsně provázána.



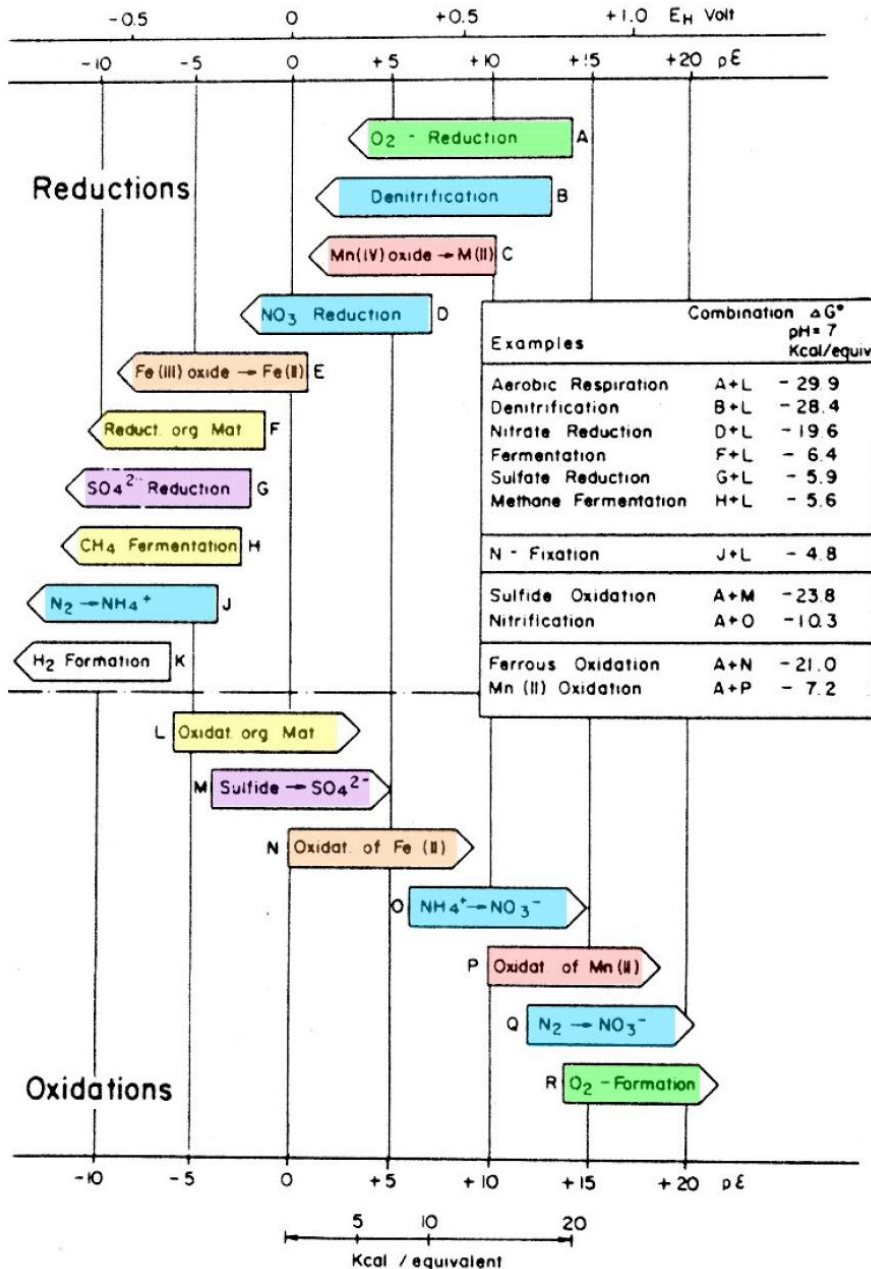
PON směrem do hloubky klesá, bakterie spotřebovávají org. látky a uvolňují amoniak.

Směrem do hloubky jsou spotřebovávány sírany jako oxidant za uvolnění sirovodíku. Ten reaguje s rozpuštěným železem Fe(II) za vzniku pyritu  $FeS_2$ .



V systému, v jehož určitém místě je redox určován určitým redox párem „žebříku“, se k němu mohou připojit další redox páry a mohou měnit svůj stav (například  $U^{VI}O_2^{2+}$  na  $U^{IV}$ , který je nerozpustný).

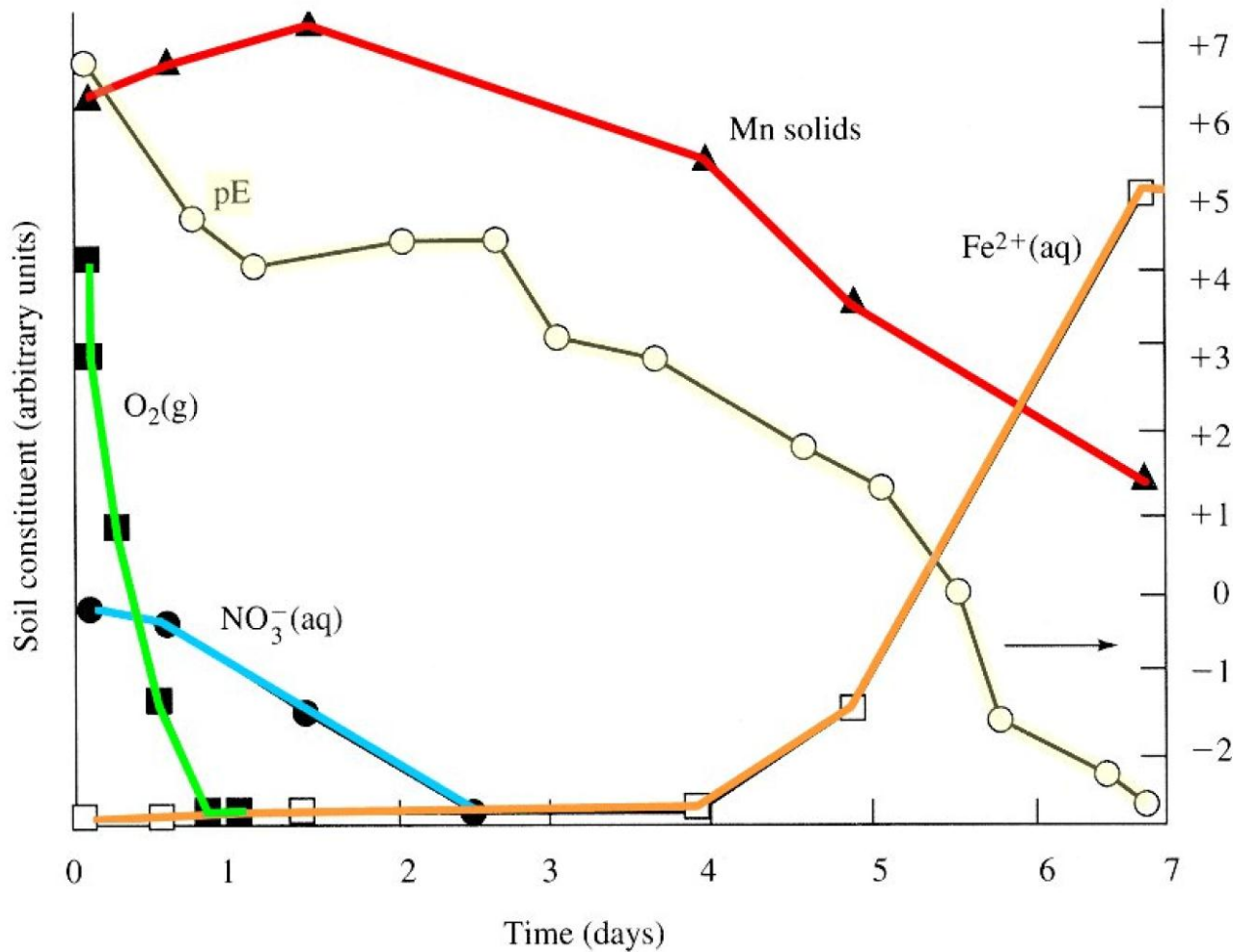
# Bakterie



Změny redox potenciálu jsou způsobovány bakteriálním společenstvím, které využívá různých oxidačních a redukčních procesů k rozkladu organických látek a tím k získání metabolické energie.

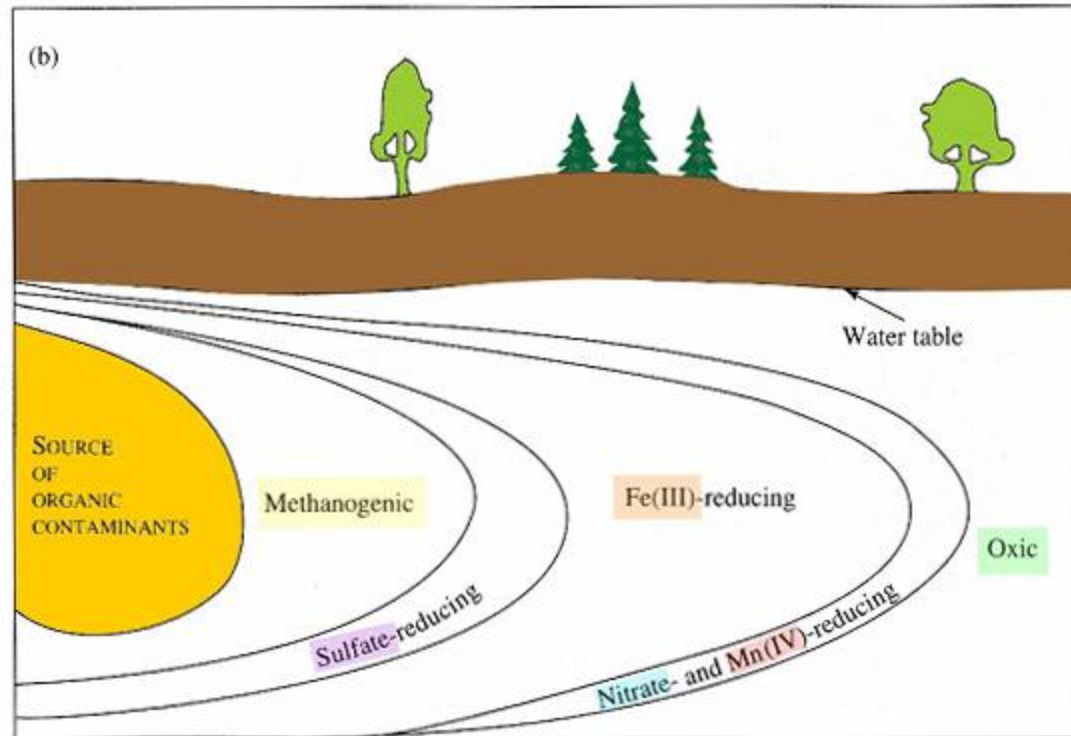
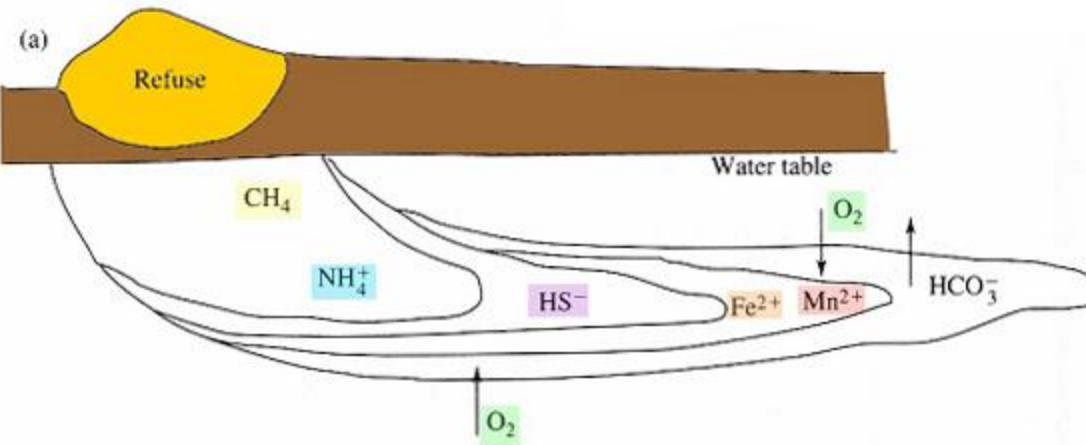
Obecněji je možné říci, že mikroorganismy využívají změny redox potenciálu jako součást svých metabolických cyklů. Různé redox reakce (jedna redukční a jedna oxidační) jsou kombinovány tak, že dochází ke změně pE prostředí.

# Bakterie



Půda se po zatopení stává anoxickou. Kompletní „zavodnění“ vede k vyplnění pórů a způsobuje omezený přístup vzduchu a tedy i kyslíku. Vysoký obsah organických látek (vysoký BOD) posouvá pórovou vodu na „redox žebříku“ směrem dolů (k redukčním podmínkám).

# Bakterie

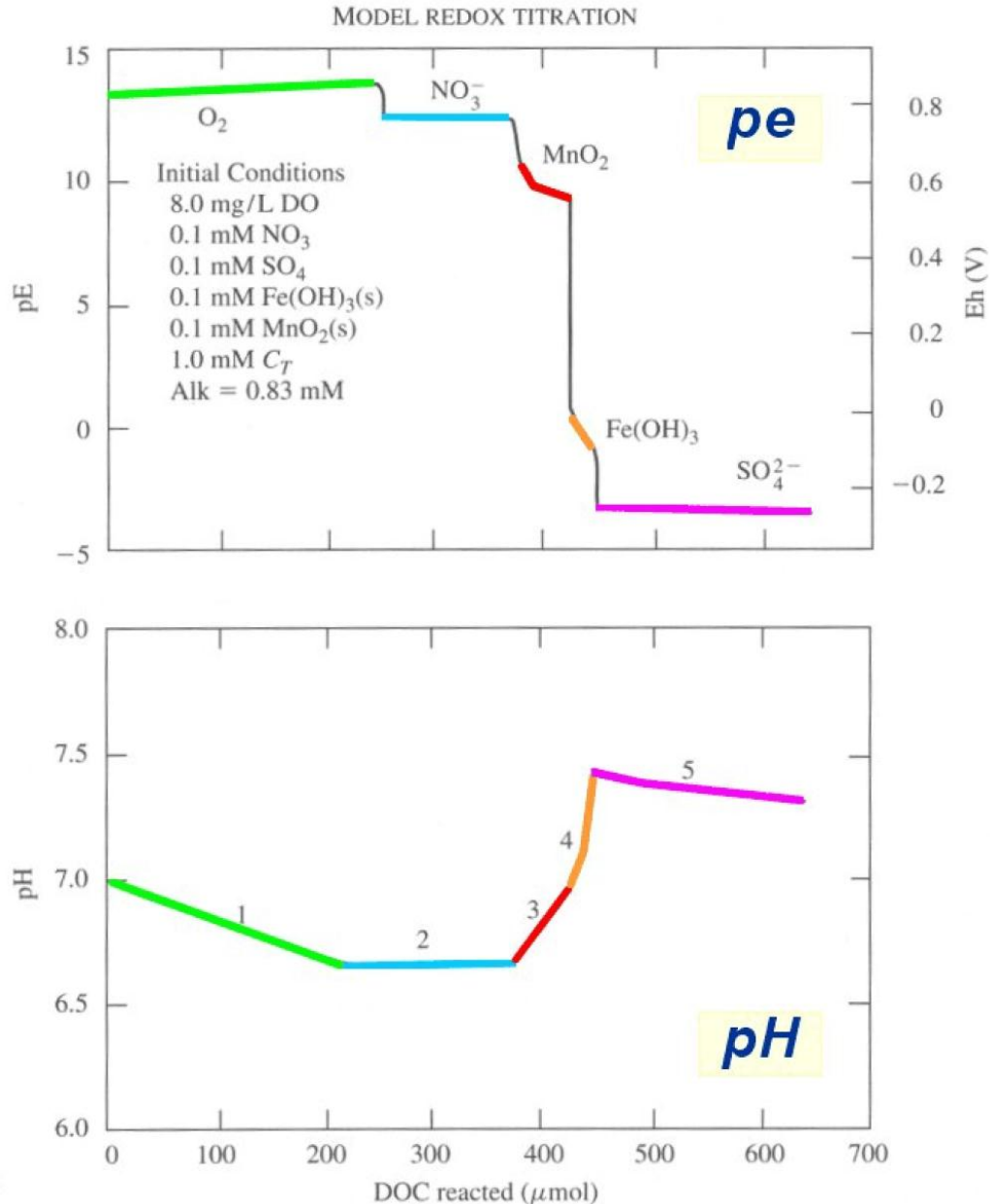


Vývoj situace v podzemní vodě v blízkosti zdroje znečištění s vysokou hodnotou BOD, jako jsou průsaky komunálních odpadů nebo oblasti úniku nestabilních (reaktivních) organických kontaminantů.

Přímo v oblasti vysoké BOD je  $p_e$  nejnižší (nejvyšší aktivita elektronů). Působení nízkého  $p_e$  je patrné do takové vzdálenosti od zdroje, dokud míšení s více oxidovanou vodou (obsahující méně DOC) neobnoví „normálnější“ podmínky.



# Bakterie



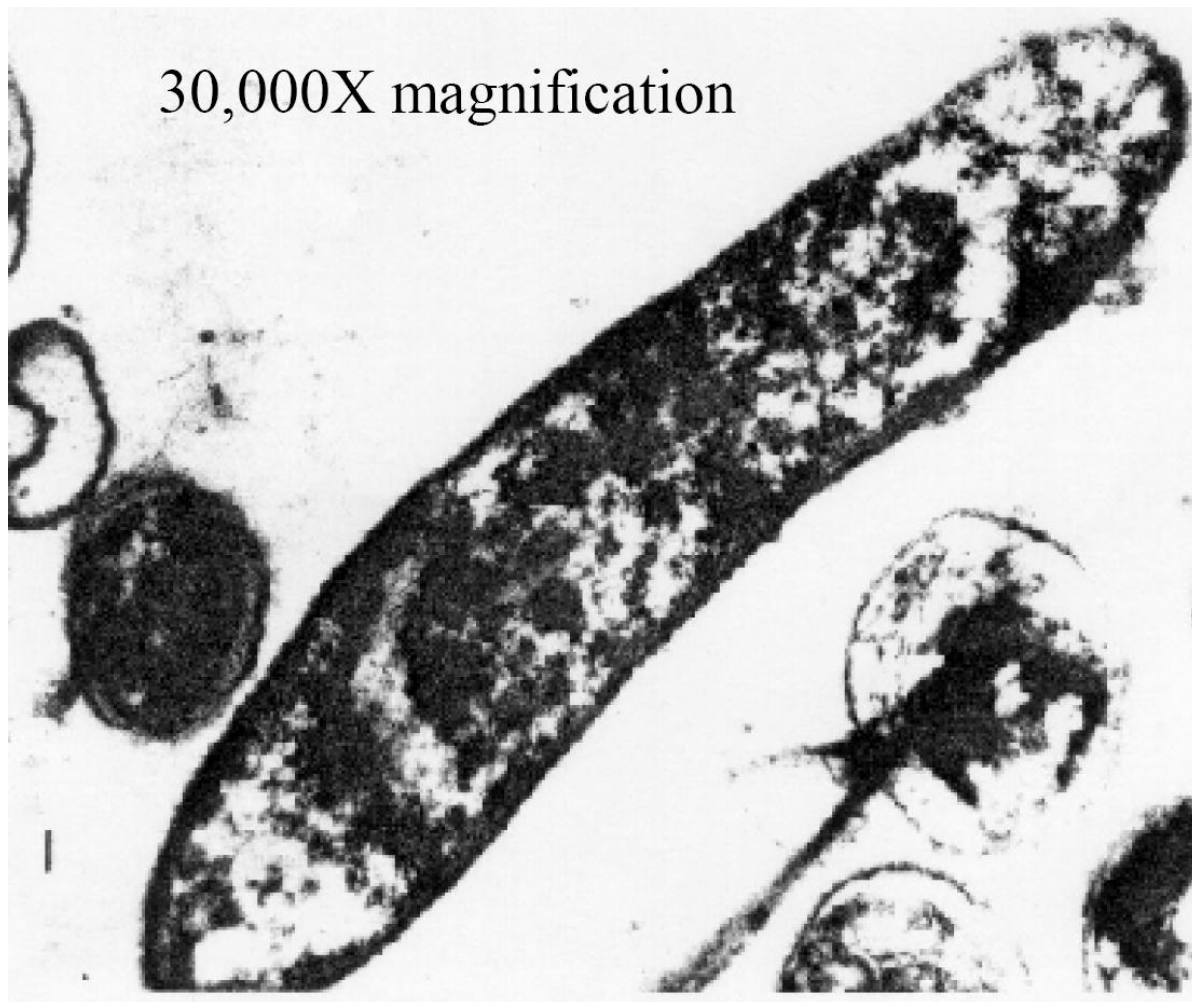
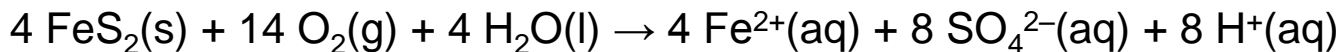
Stejně jako  $p_e$  je i pH důležitým parametrem systému, který určuje podmínky v přírodní nebo znečištěné vodě.

Oxidační dýchání uvolňuje  $\text{H}^+$  a tedy snižuje pH prostředí. Další cesty mikrobiální oxidace organických látek také uvolňují protony, ale v jiném poměru vůči „ $\text{CH}_2\text{O}$ “ než je tomu u Redfieldovy reakce.

Celkový vliv každého kroku je uveden v idealizované podobě na obrázku vlevo pro vodu s výchozím  $\text{pH} = 7$ . Při redukci Mn a Fe dochází ke zvýšení pH.

# Bakterie

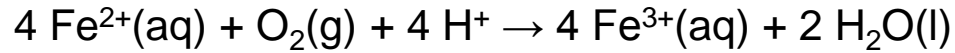
Důlní a povrchové vody, které vytékají z rudných dolů jsou často kyselé v důsledku oxidace pyritu



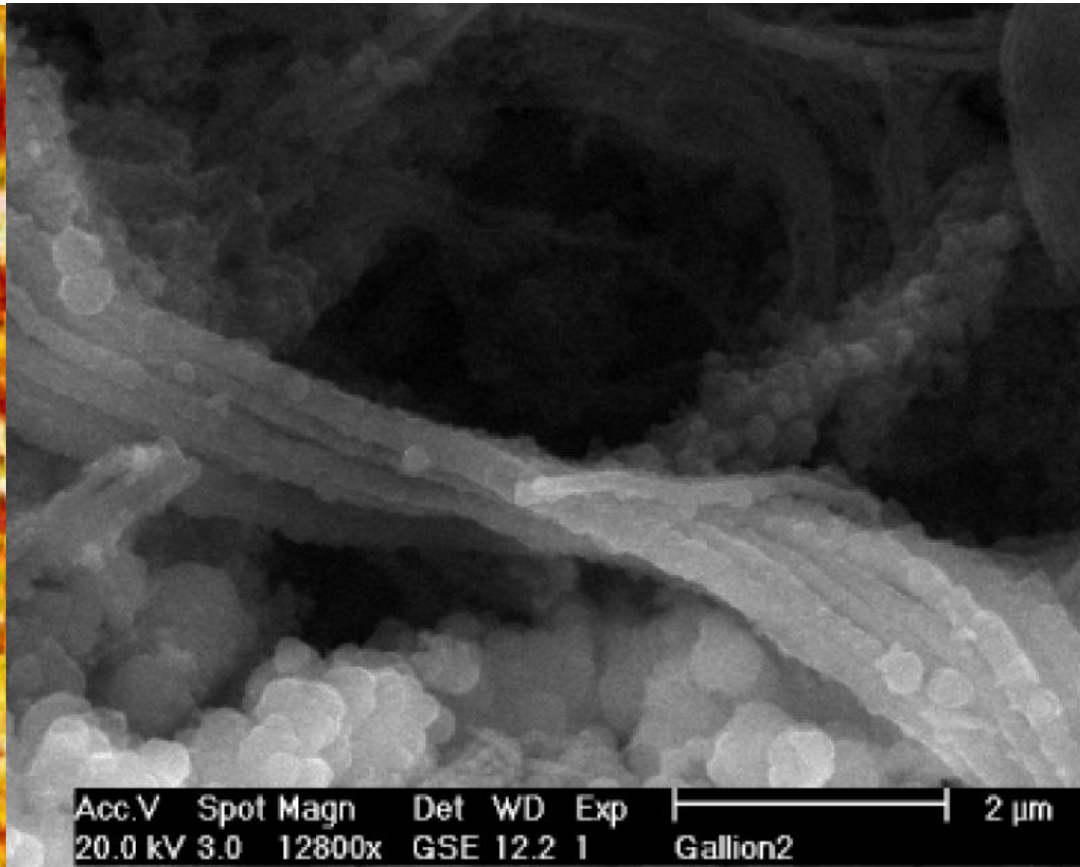
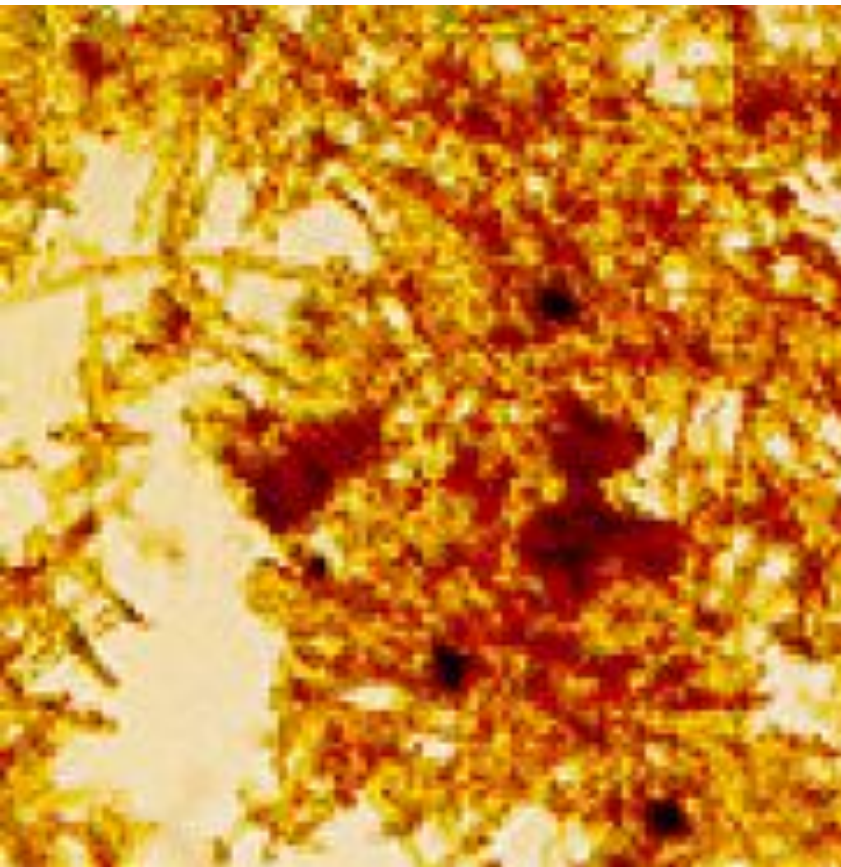
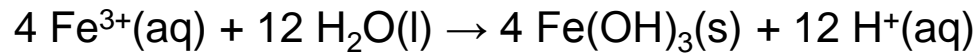
Abiotická oxidace pyritu je pomalá. *Thiobacillus ferrooxidans* katalyzuje oxidaci pyritu vlastní oxidací železa a sirných látek (důlní odpady, odkaliště, doly, výchozy rudní mineralizace).

# Bakterie

*Gallionella* je mikrob, který získává energii z oxidace železa



Vznik Fe oxidů způsobený tímto mikroorganismem je pravděpodobně zodpovědný za odstraňování Fe(III) z odpadů



# Bakterie

Sraženiny  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  v kyselých důlních vodách jim dávají rezavou barvu. Nízké pH způsobuje jejich značně korozivní charakter. Remediacce musí odstranit obojí.



Důlní vody – Roudný.

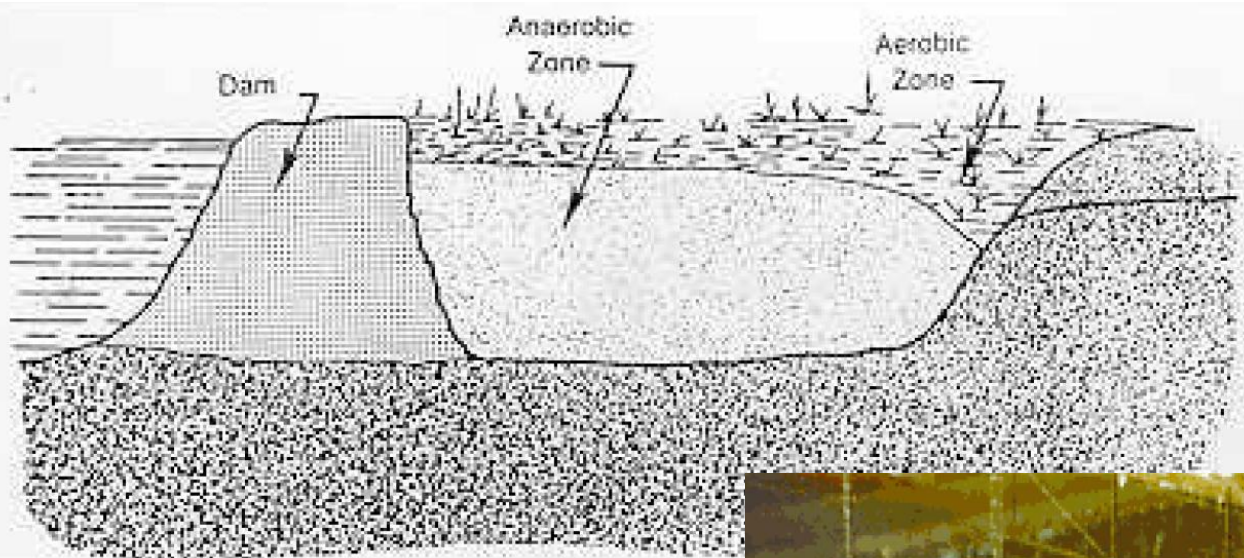
# Bakterie



Průsaky odkaliště – Zlaté Hory.

# Bakterie

Umělý mokřad jako pasivní  
úprava kyselých důlních vod.



Jednoduše vyjádřeno, nadbytečná rostlinná organická hmota poskytuje dostatečnou redukční kapacitu pro vytvoření anoxického prostředí, které dovoluje mikrobiální redukci sulfátů. Vznikající sulfán  $H_2S$  pak způsobuje srážení těžkých kovů v podobě sulfidů.

# Bakterie

V celé řadě případů vznikají přirozené mokřady, které zajišťují přirozené efektivní čištění důlních vod a průsaků.



Přirozený mokřad (Zlaté Hory) – s oxidy Fe.

Po redukcí oxidů Fe a jejich vazbě do sedimentu.

# Bakterie

Mikrobiální přeměna organických látek

Mikrobiální přeměna, kromě toho, že určuje redox stav systému, hraje důležitou úlohu v přeměně DOC a POC.

Degradace org. látek:

- důležitá část cyklu C
- „palivo“ pro redox reakce, které snižuje redox mnoha přírodních systémů
- rozklad uvolňuje důležité živiny P a N
- rozklad nebezpečných sloučenin na neškodné látky (někdy jsou meziprodukty nebezpečnější než původní substrát)

Molekuly běžné v potravinách mají snadno využitelnou energii uloženu ve snadno se štěpících vazbách. Mezi nimi jsou nejjednoduššími cukry. Buněčné dýchání snadno využije oxidaci glukózy

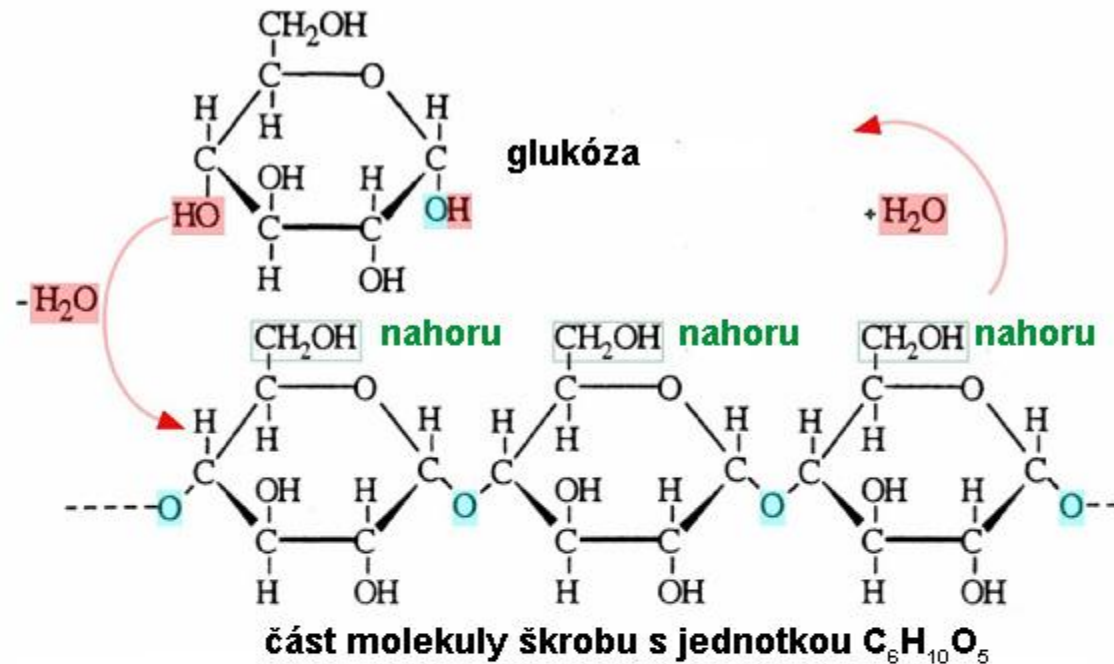




# Bakterie

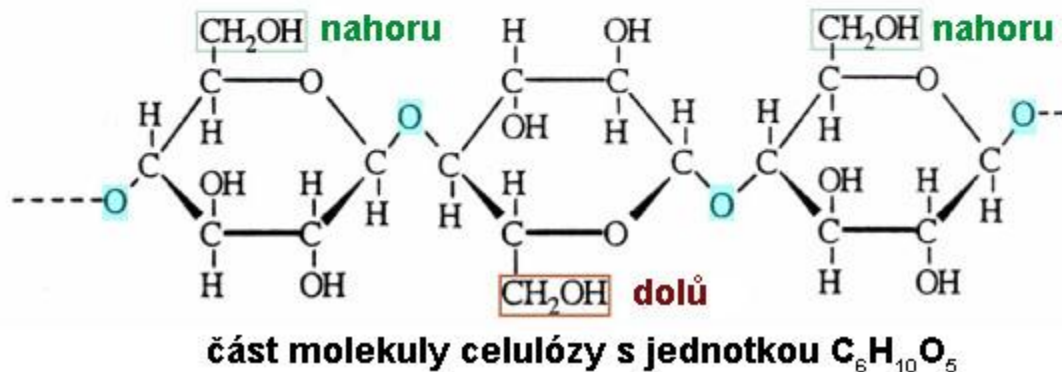
Mikrobiální přeměna organických látek

Škrob je polysacharid (polymerizovaný cukr), který patří ke snadno štěpitelným.



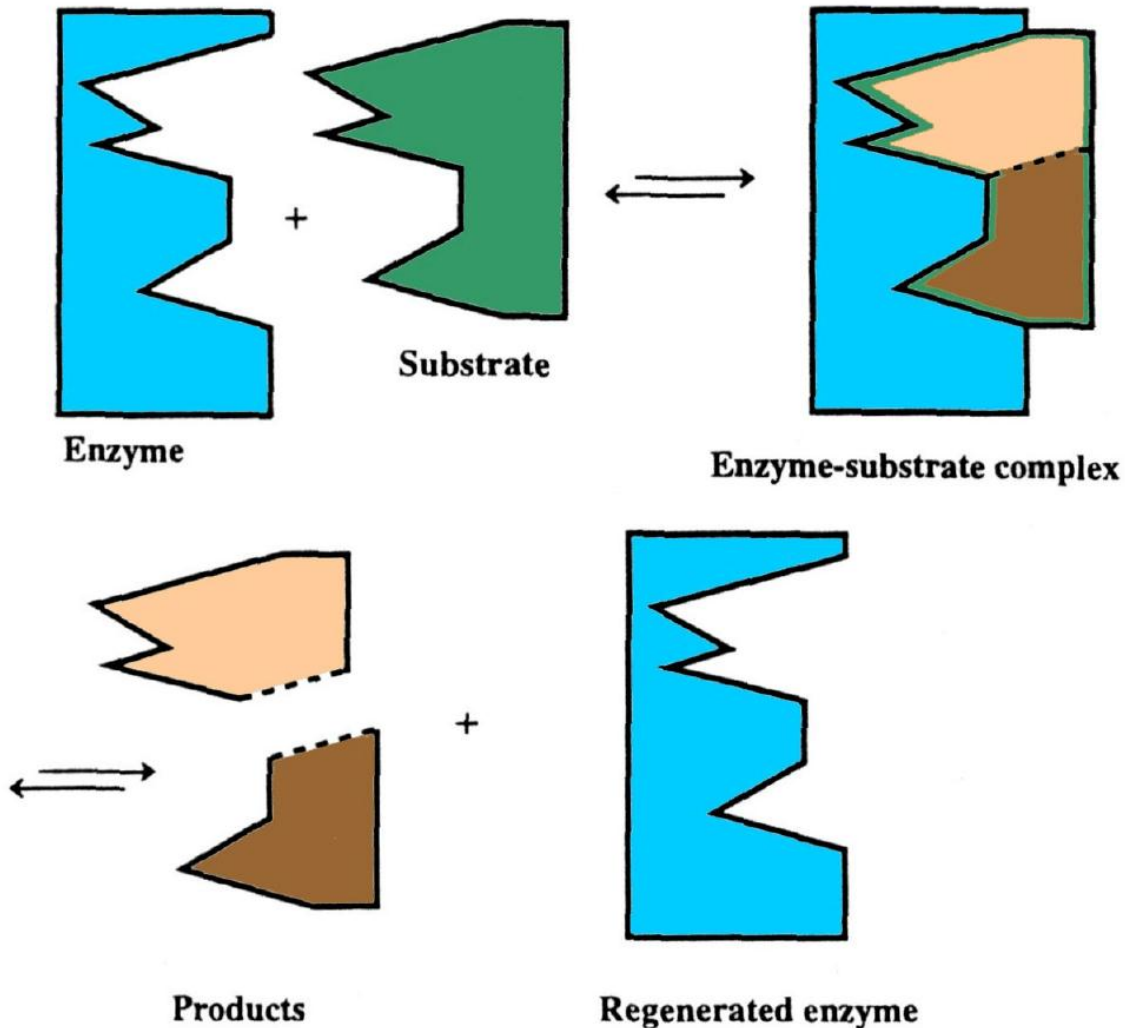
2 molekuly glukózy se spojí za uvolnění molekuly vody. Při rozkladu se naopak molekuly vody spotřebovávají.

Malé změny v upořádání molekul cukrů je činí „snadno“ nebo „obtížně“ stravitelnými.



Většina živočichů včetně člověka snadno tráví škrob (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, zatímco nedokáží zpracovávat celulózu (další forma (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>).

# Bakterie

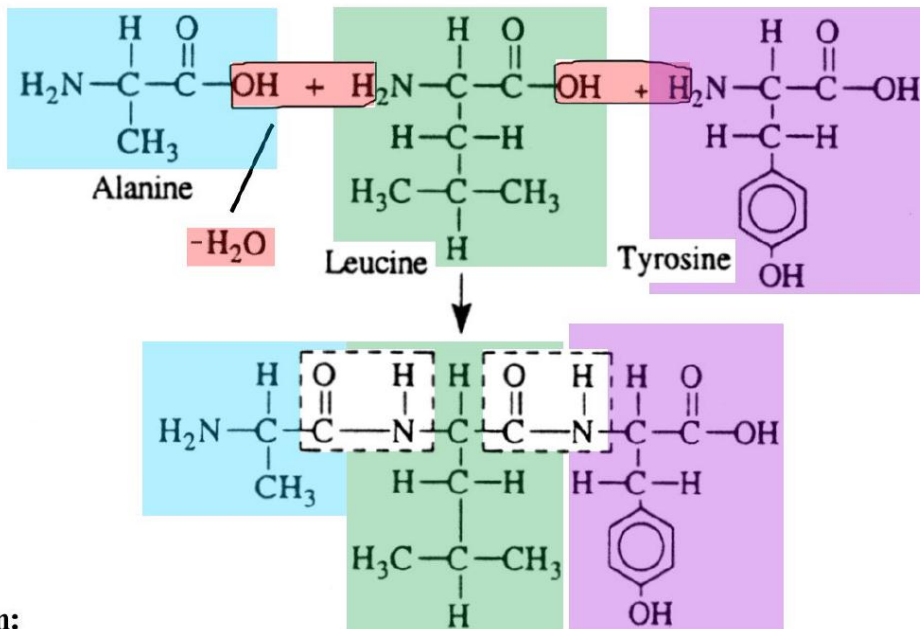
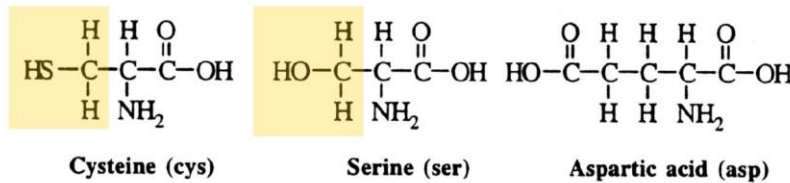
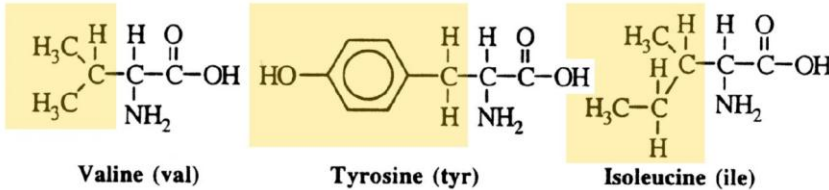
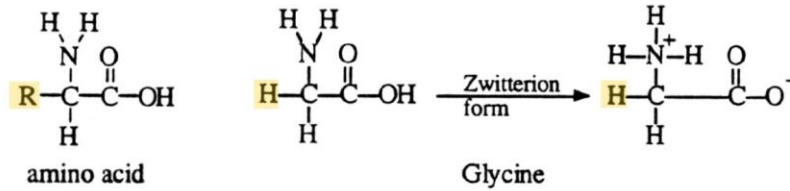


Důležitým katalyzátorem štěpení org. látek jsou enzymy.

Enzym se váže na organickou molekulu a umožňuje její snadný rozklad. Po jejím rozpadu se obnoví v původní podobě.

Pokud je substrát vázán na enzym příliš pevně, enzym není regenerován a dochází k přerušení katalytického cyklu. To je jedna z cest toxického působení chemických sloučenin v prostředí.

# Bakterie

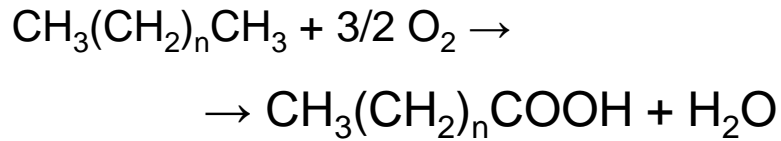


Důležitou skupinou enzymaticky asistovaných reakcí v organismech je tvorba a rozklad bílkovin.

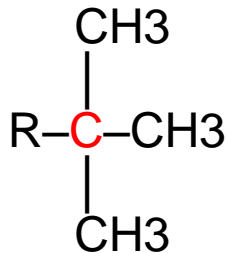
Bílkoviny jsou polymerizované aminokyseliny, svázané do „polypeptidových“ makromolekul.

# Bakterie

Nejčastější reakcí rozkladu organických látek je oxidace. Zdánlivě stabilní molekuly jsou za účasti enzymů mikrobiálně rozkládány vznikem karboxylových kyselin

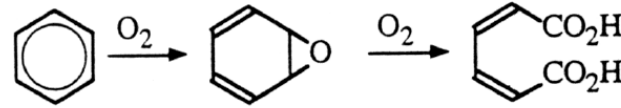


Nejhůře odbouratelný je „čtyřkový“ uhlík



Příklady mikrobiálně asistovaných oxidací jsou uvedeny vpravo.

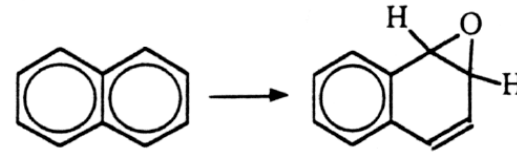
epoxide



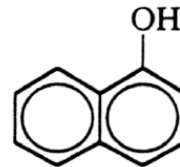
Enzymatic Epoxidation as intermediate

dicarboxylic acid

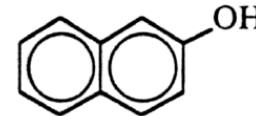
The initial attack of oxygen on naphthalene produces 1,2-naphthalene oxide



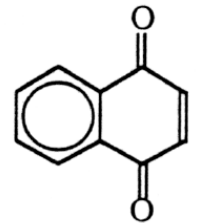
which reacts to form the other products shown



1-Naphthol (67.9%)

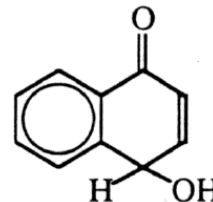


2-Naphthol (6.3%)

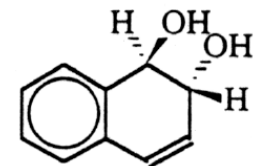


1,4-Naphthoquinone (2.8%)

diketone



4-Hydroxy-1-tetralone (16.7%)



*Trans* -1,2-dihydroxy-1,2-dihydronaphthalene (5.3%)

diol

# Bakterie

Další třídy mikrobiálně asistovaných reakcí jsou uvedeny v tabulkách vpravo.

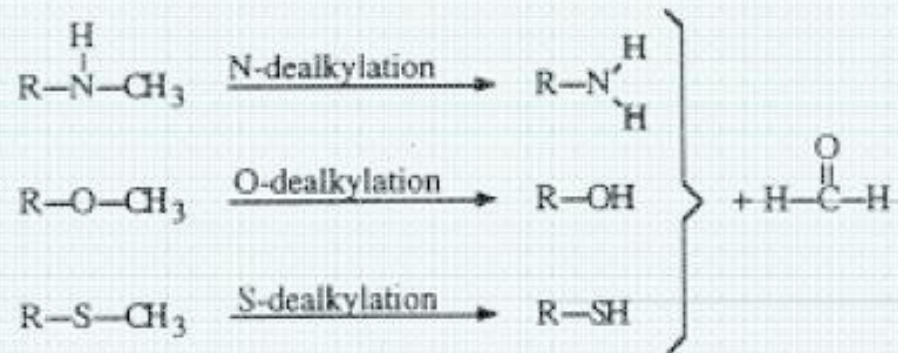
## Redukční reakce

Mnoho důležitých organických látek v prostředí obsahuje alkylovou skupinu vázanou na kyslík, dusík nebo síru.

## Oxidační reakce

Běžný mikrobiální rozklad obvykle vede v prvním kroku k dealkylaci.

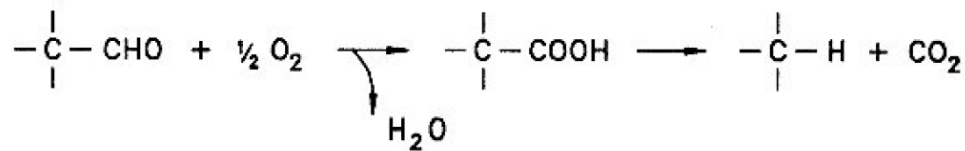
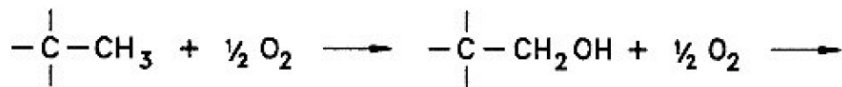
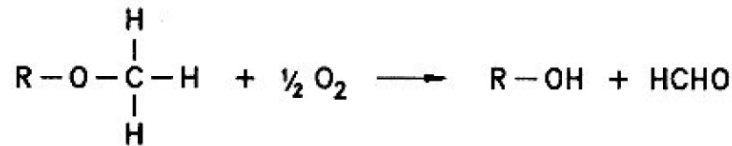
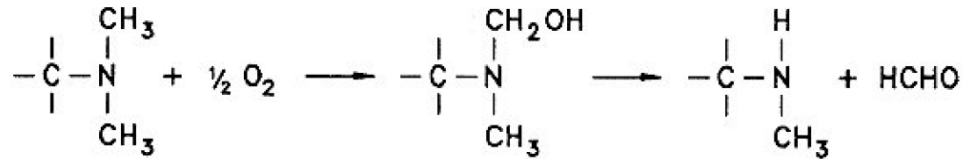
Reactant	Process	Product
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Aldehyde reduction	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Ketone reduction	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\   \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{R}' \end{array}$	Sulfoxide reduction	$\text{R}-\text{S}-\text{R}'$
$\text{R}-\text{SS}-\text{R}'$	Disulfide reduction	$\text{R}-\text{SH}, \text{R}'-\text{SH}$
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R}' \end{array}$	Alkene reduction	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R}' \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
$\text{R}-\text{NO}_2$	Nitro group reduction	$\text{R}-\text{NO}, \text{R}-\text{NH}_2,$ $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{OH} \end{array}$



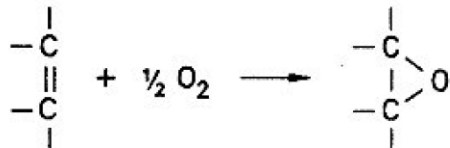
# Bakterie

Příklady mikrobiálně asistovaných přeměn organických látek

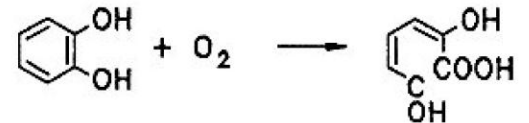
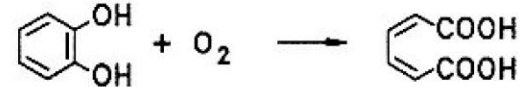
## dealkylace



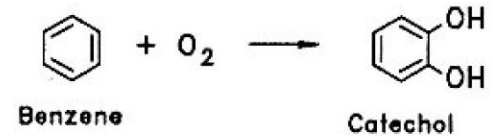
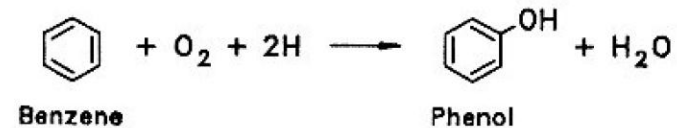
## epoxidace



## štěpení cyklů



## aromatická hydroxylace



# Bakterie

Příklady mikrobiálně asistovaných přeměn organických látek

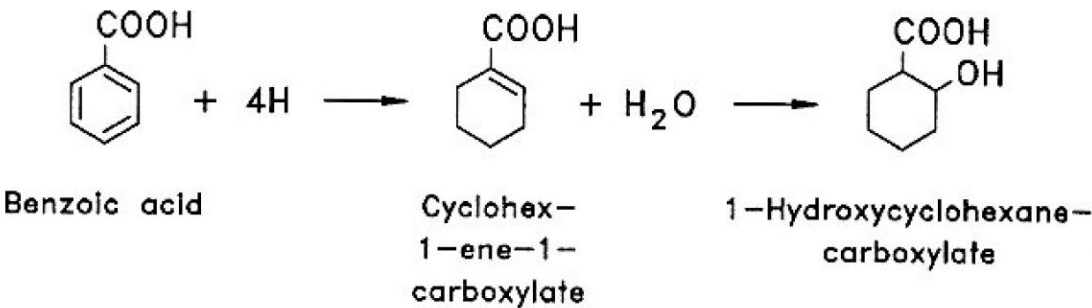
## dekarboxylace



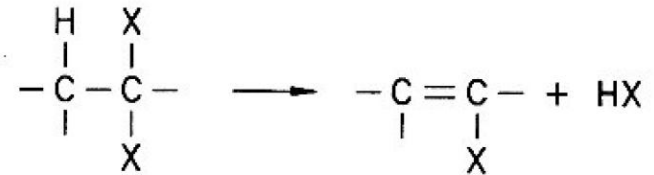
## postupná dehalogenace



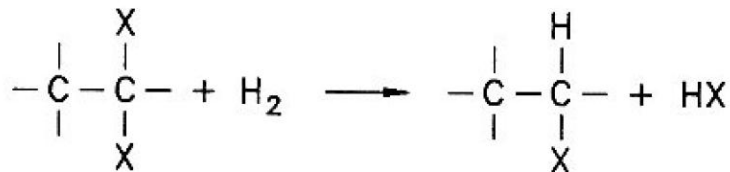
## aromatická hydroxylace



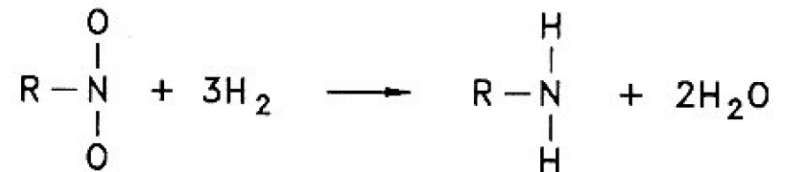
## dehydrohalogenace



## redukční dehalogenace



## nitroredukce



# Bakterie

Bakterie hrají důležitou roli v mnoha chemických transformacích zemských rezervoárů

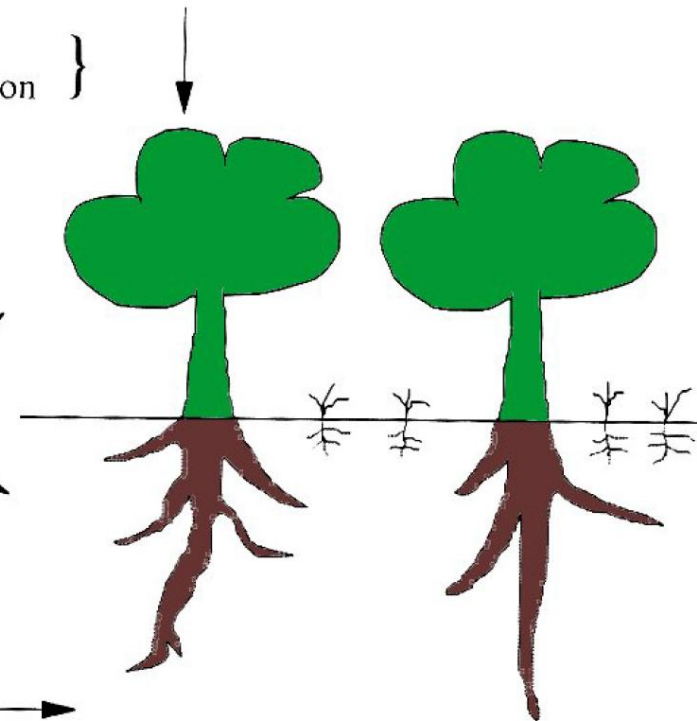
- „záchyt“ N v biologicky využitelné podobě
- regenerace „živinových“ prvků z rozkládající se organické hmoty (mnohonásobné cyklování živin v ekosystému)
- uvolňování anorganických živin z minerálů

Atmospheric : rainfall }  
dry deposition }

Biological fixation of nitrogen

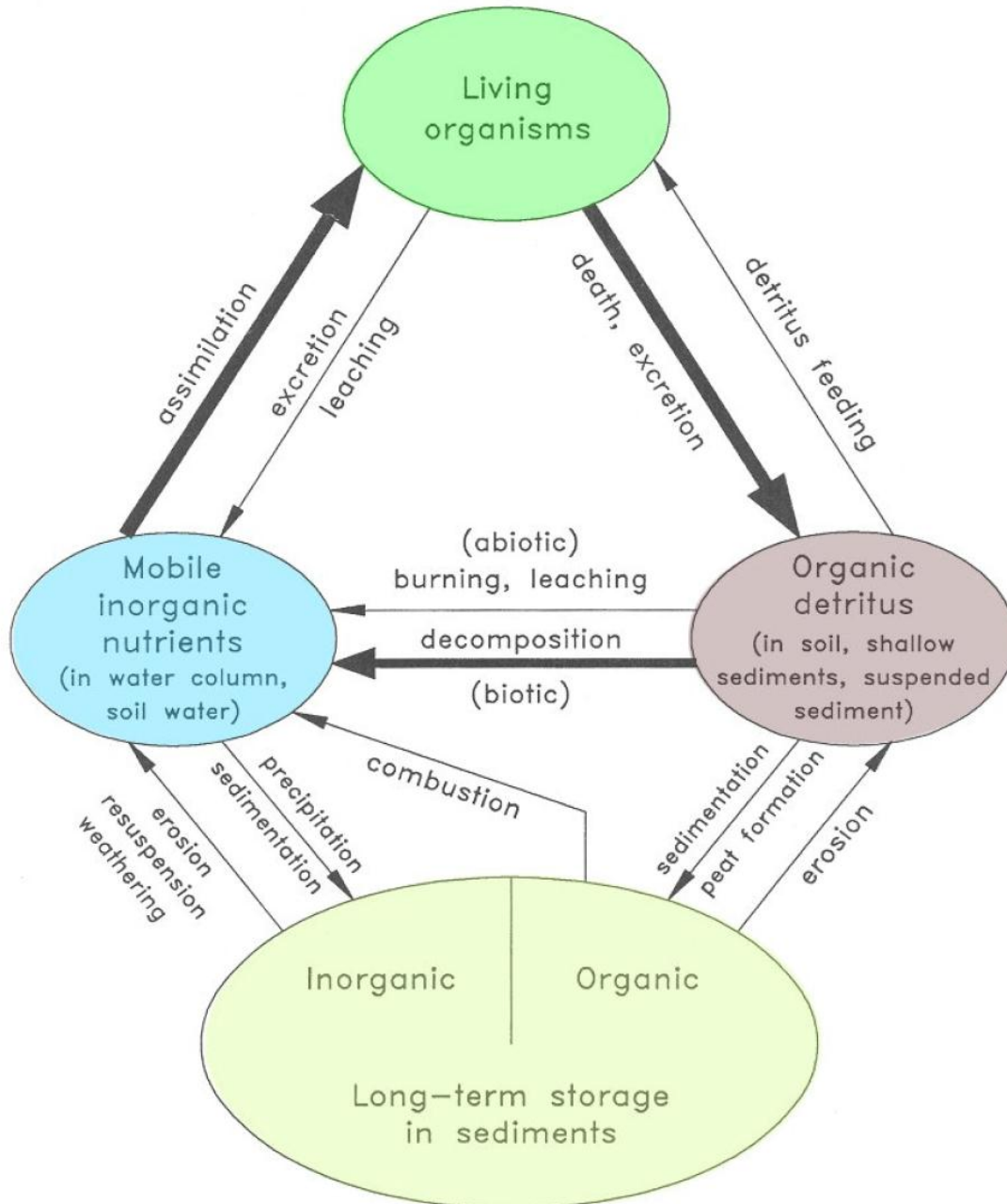
*microbes play an important role in these processes*

Mineral weathering





# Bakterie

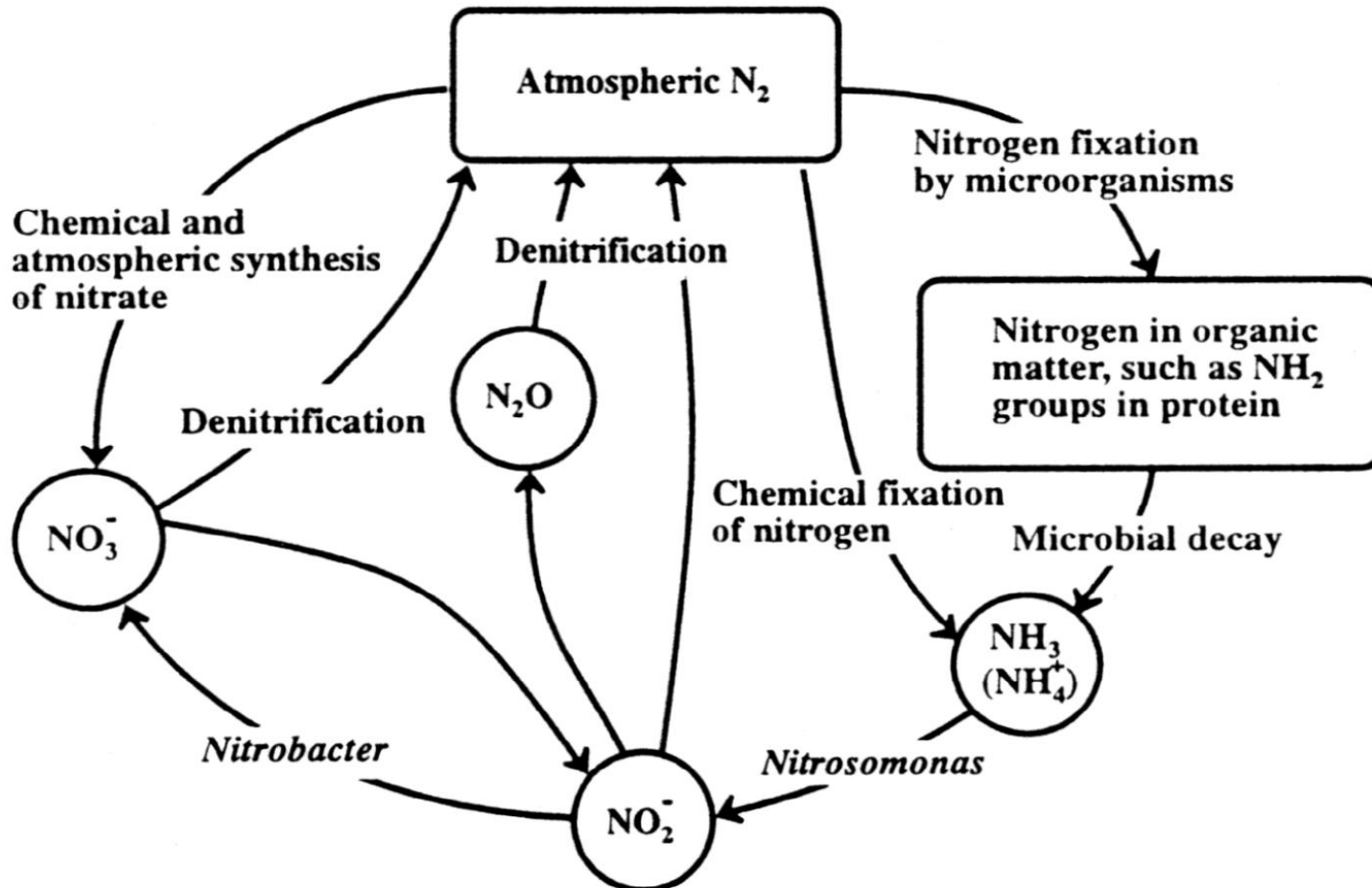


Bakterie hrají podstatnou úlohu v cyklování (oběhu) organické hmoty v různých subrezervoárech zdravého ekosystému prostřednictvím dříve uvedených reakcí.

# Bakterie

Většina biomolekul obsahuje dusík v oxidačním stavu  $N^{-III}$  (aminy, aminokyseliny). Dusík ve vyšších oxidačních stavech, zejména jako  $N^{+V}$  ( $NO_3^-$ ), je forma, kterou rostliny nejnáze přijímají. Pro další využití v metabolismu však musí být enzymaticky redukována.

Cyklus dusíku je zvláště závislý na bakteriální aktivitě. Jako  $N_2$  jej většina rostlin nedokáže využít.  $N_2$  fixující bakterie: (a) volně žijící v půdě, (b) v symbióze s rostlinami.



Fixace probíhá redukcí  $N_2$  na amoniak prostřednictvím enzymu nitrogenázy, který komplexuje Fe a Mo. Energii získávají bakterie z hostitelských rostlin nebo z rozkladu org. látek v půdě. Nitrogenáza je velmi citlivá na kyslík, proto se jej rostliny nebo bakterie snaží z prostředí odstranit.

# Bakterie



V místech, kde bakterie infikuje rostoucí kořenové vlásky, vznikají výrůstky. Bakterie redukují dusík na formu, kterou mohou rostliny využít, a ty naopak poskytují jednoduché organické látky pro bakteriální výživu. Na obr. bakterie *Rhizobium* na kořenech sojových bobů.

# Houby

Houby *arbuscular mycorrhizas*, které se nacházejí na většině divokých i hospodářských plodin, hrají důležitou úlohu při získávání minerální výživy rostlinami, zvláště fosforu, a někdy chrání rostlinu před vyschnutím a patogenním útokem. Houba získává od rostliny cukry, rostlina od houby živiny sorbované z půdy.

