

04 Mikrobiální biogeochemie



Josef Zeman

Mikrobiální biogeochemie

Téměř všechny geochemické procesy v exogenní části jsou ovlivněny biologickou aktivitou

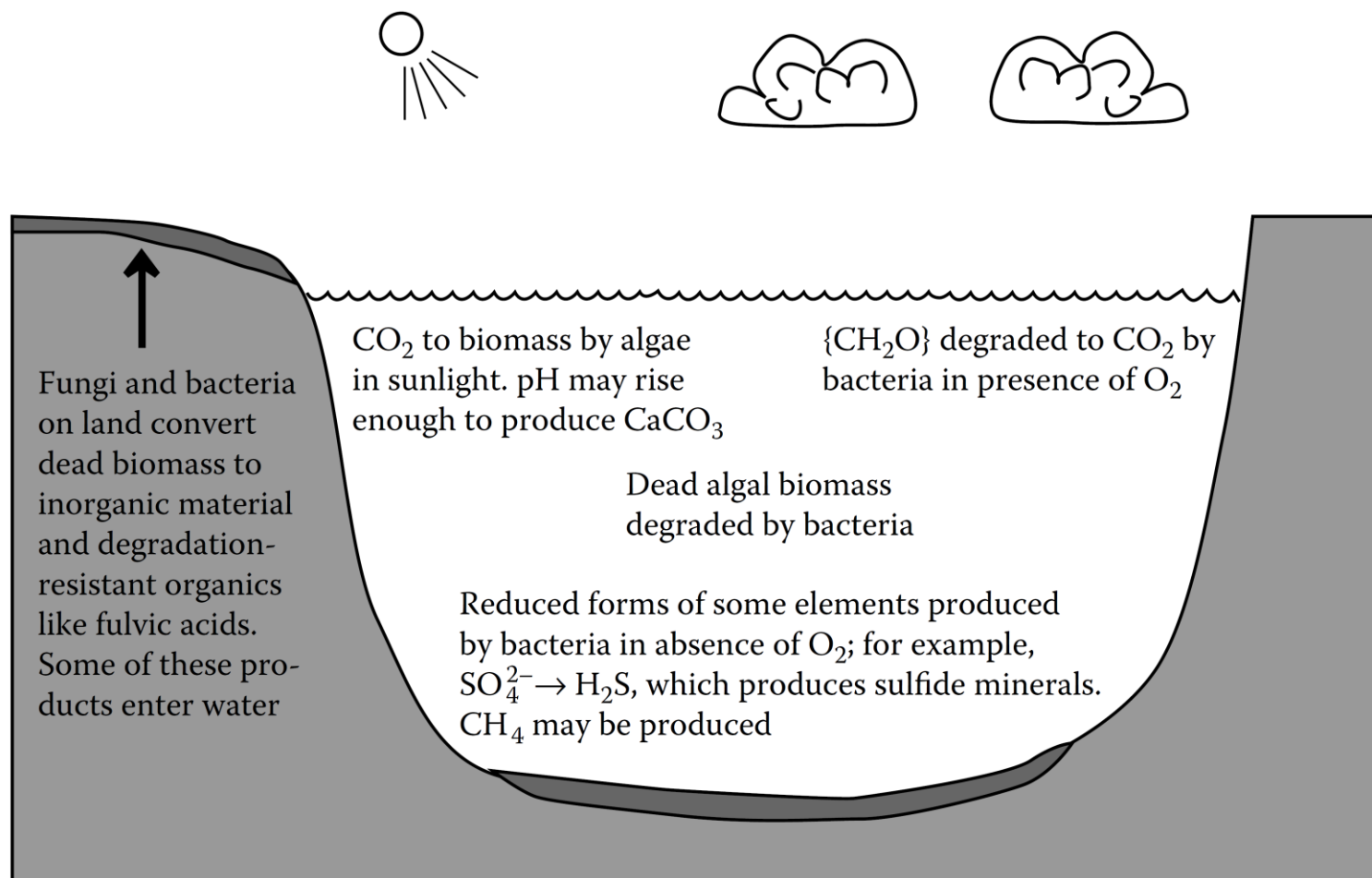
□ producenti

- 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 organely – mitochondrie, chloroplasty).



Klasifikace

- z hlediska získávání energie a uhlíku

		dýchání	využívají sluneční světlo a organický uhlík - vzácné
Carbon source ↓	Energy source →	Chemical	Photochemical (light)
	Organic matter	Chemoheterotrophs All fungi and protozoans, most bacteria. Chemoheterotrophs use organic sources for both energy and carbon	Photoheterotrophs A few specialized bacteria that use photoenergy, but are dependent on organic matter for a carbon source
Inorganic carbon (CO ₂ , HCO ₃ ⁻)		Chemoautotrophs Use CO ₂ for biomass and oxidize substances such as H ₂ (<i>Pseudomonas</i>), NH ₄ ⁺ (<i>Nitrosomonas</i>), S (<i>Thiobacillus</i>) for energy	Photoautotrophs Algae, and photosynthetic bacteria including cyanobacteria that use light energy to convert CO ₂ (HCO ₃ ⁻) to biomass by photosynthesis
		fixace anorganického uhlíku bez slunečního světla	fotosyntéza

Řasy

jeden z nejdůležitějších mikroorganismů – fotosyntetizující

Fotosyntéza

- A nejjednodušší rovnice fotosyntézy



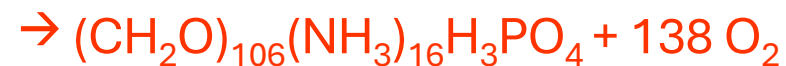
- B Foggův vzorec pro vodní organismy



- C Redfieldova reakce



nebo jinak



Stechiometrické poměry

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

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

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

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

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

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

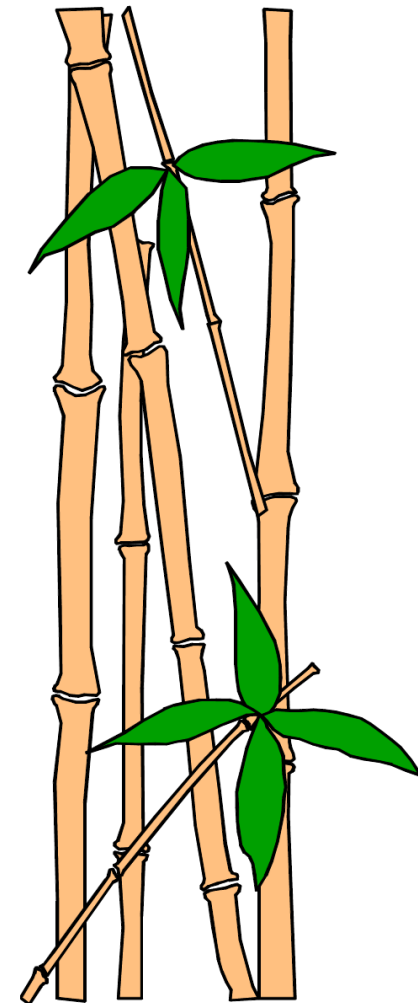
$$\Delta O_2(+) / \Delta P(-) = 138/1 = 138$$

- 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.

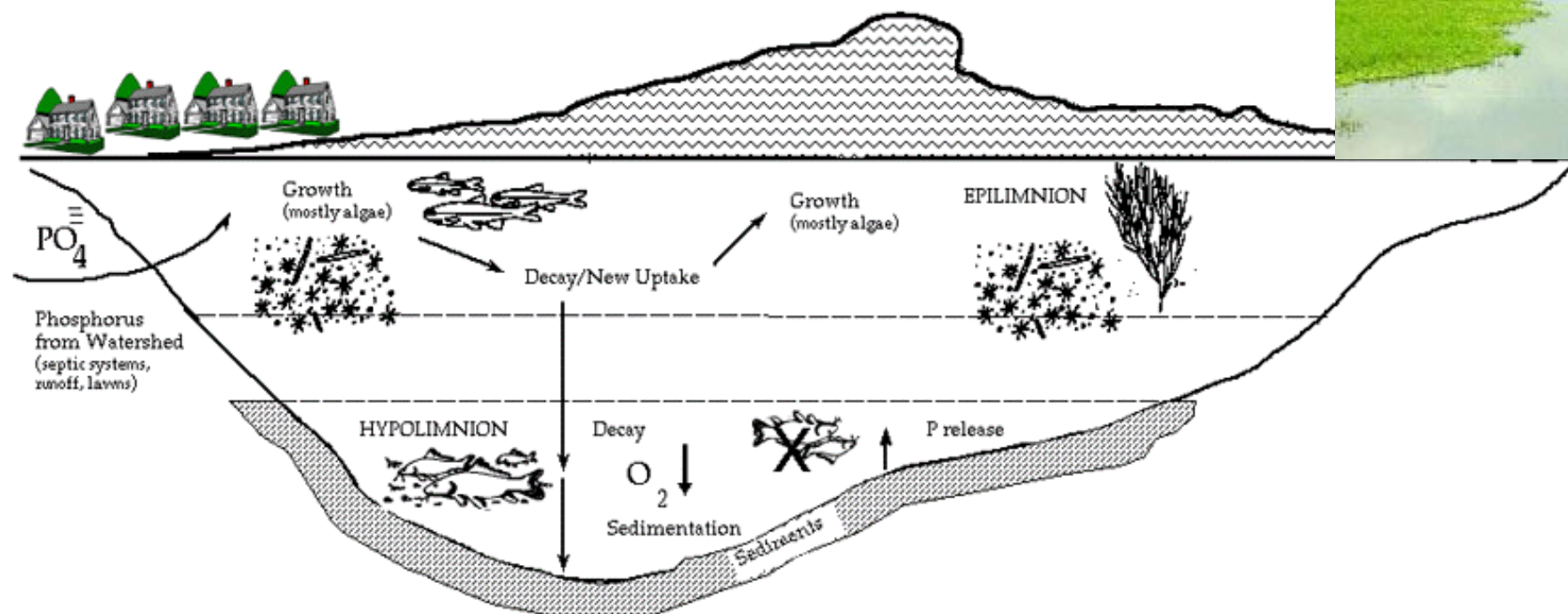


Zelené řasy

podporovány živinami z hnojiv a komunálního odpadu

Generalized Eutrophication

Long Pond, Brewster/Harwich, MA



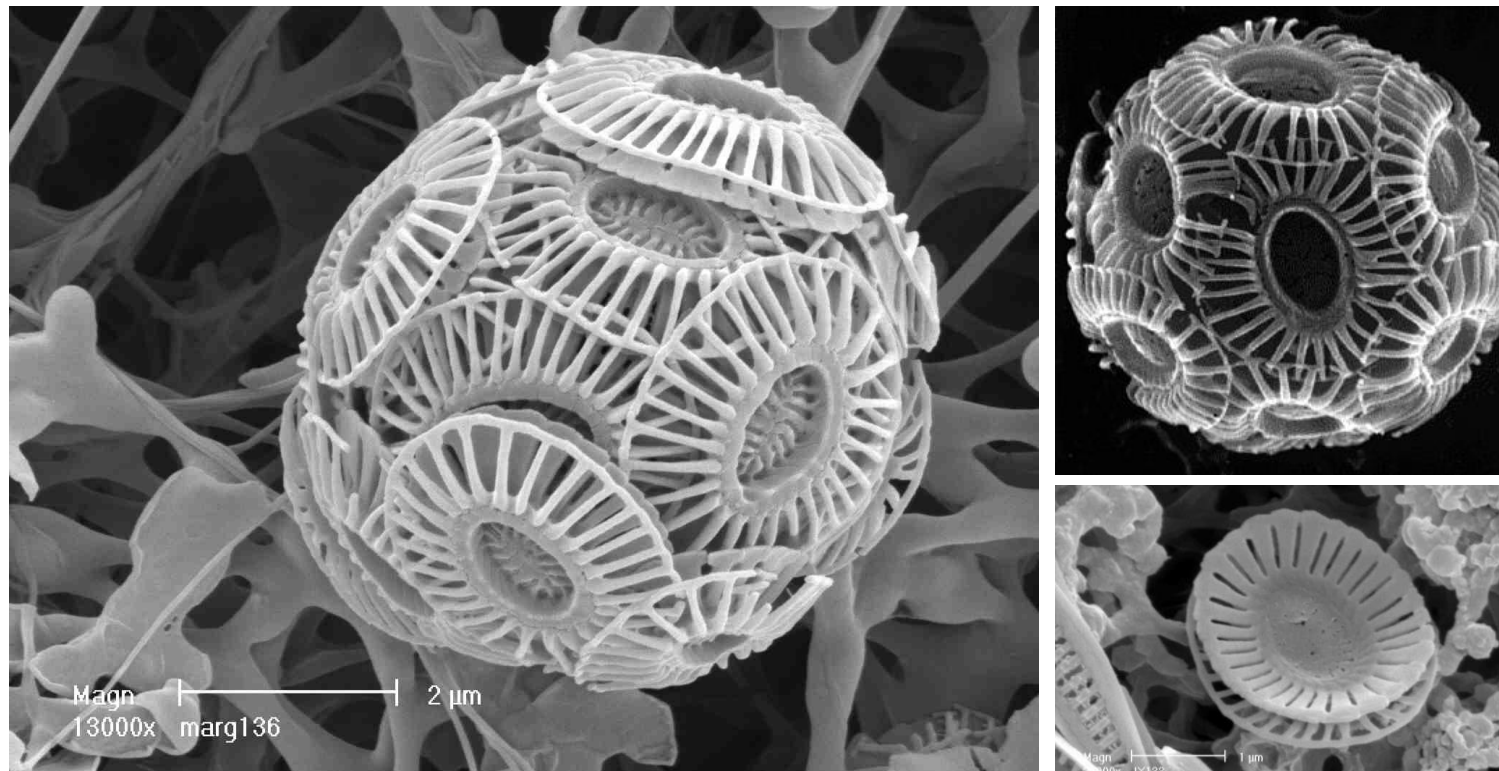
Houby

důležité heterotrofy – jen v přítomnosti O_2 , rychle rozkládají celulózu za vzniku huminových kyselin



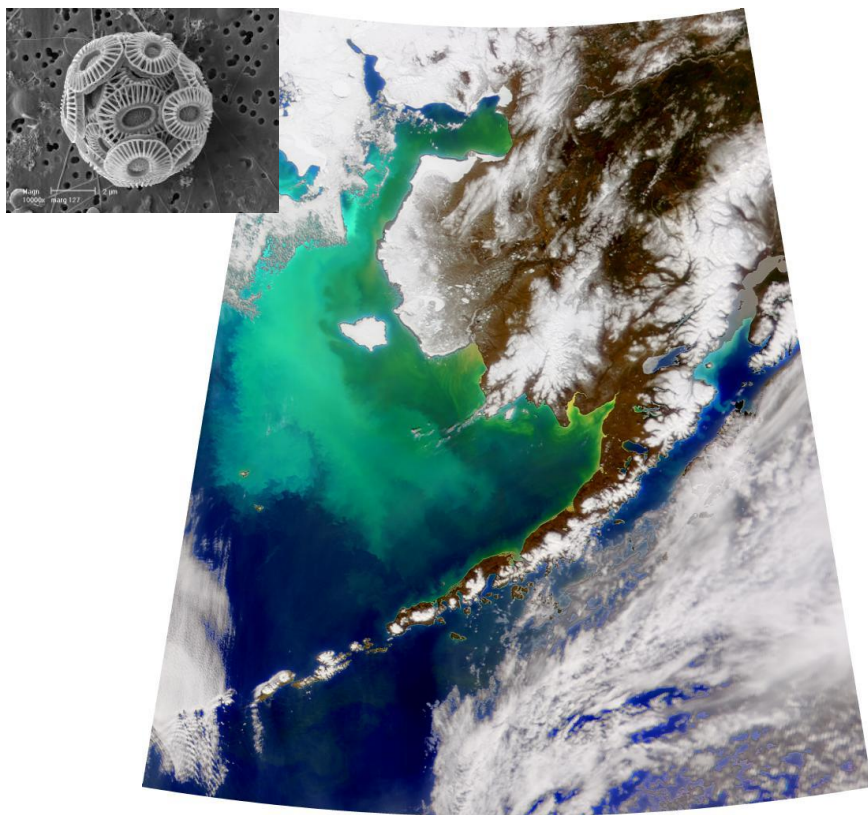
Protozoa

jednobuněčné organismy, nejdůležitější plankton (zooplankton, fytoplankton); významně přispívají k cyklu C fotosyntézou a tvorbou schránek CaCO_3

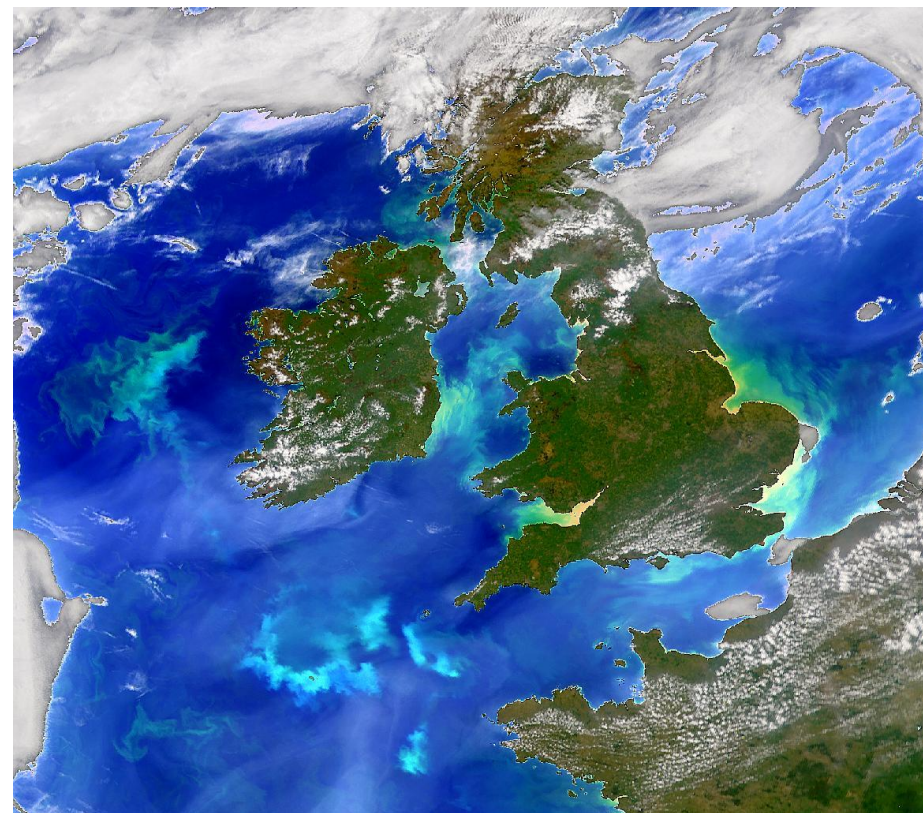


Protozoa

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



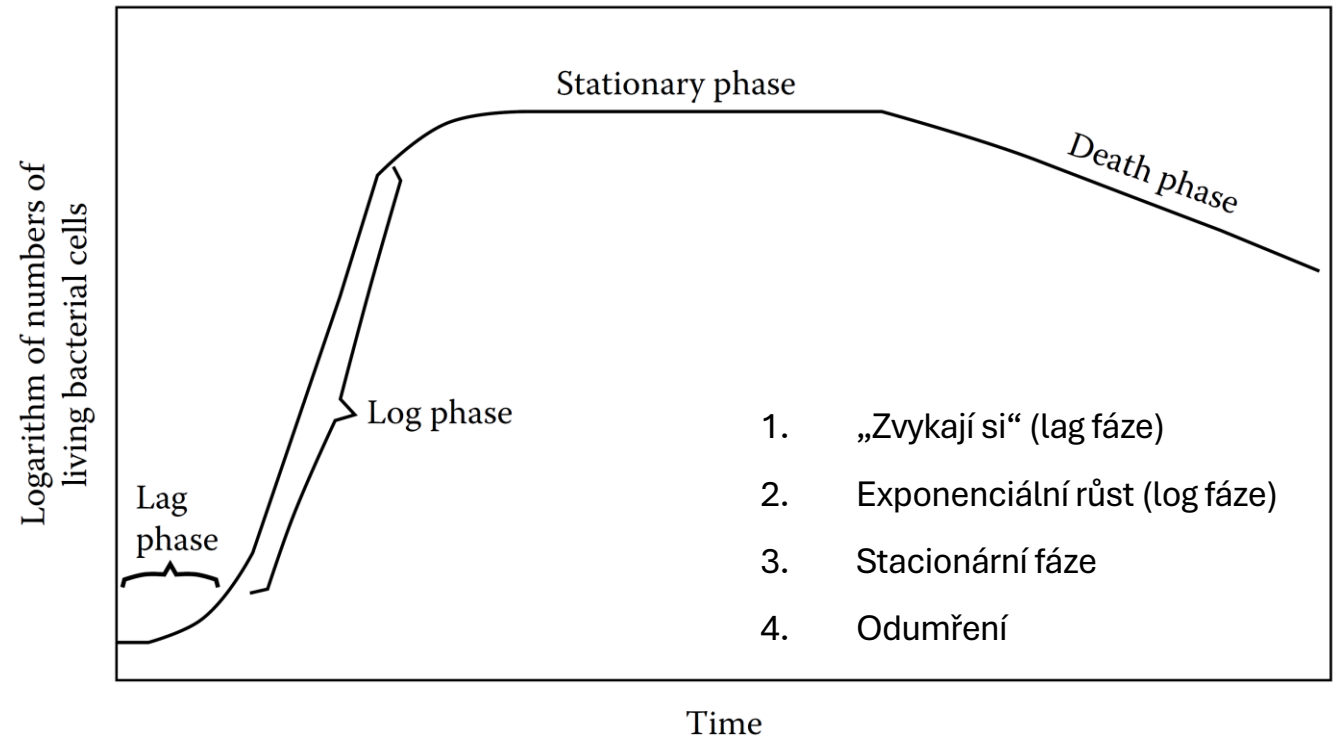
Výkvět kokolitofor v Beringově moři 25. dubna 1998. Foto: SeaWiFS Project, NASA/Goddard Space Flight Center a ORBIMAGE.



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

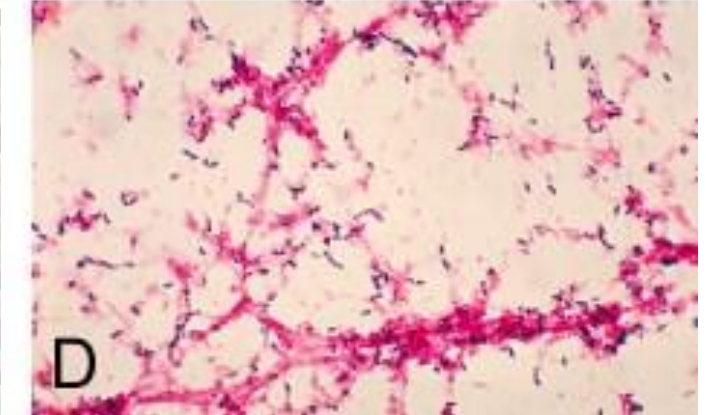
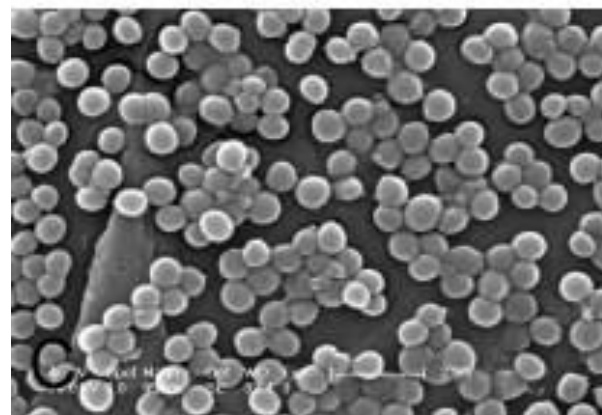
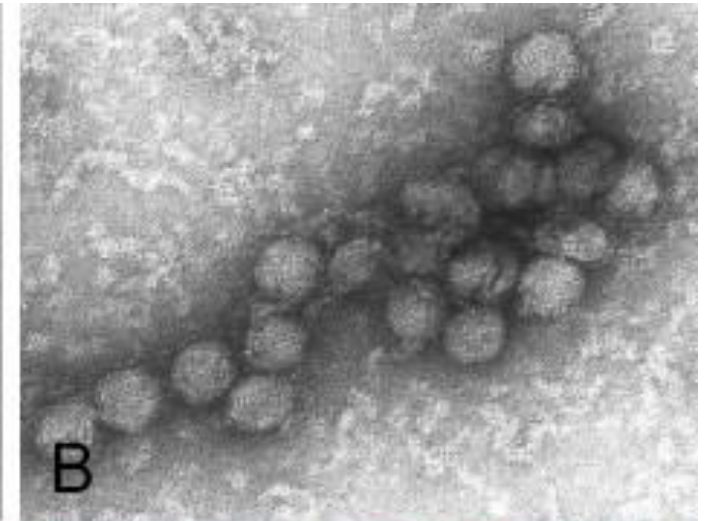
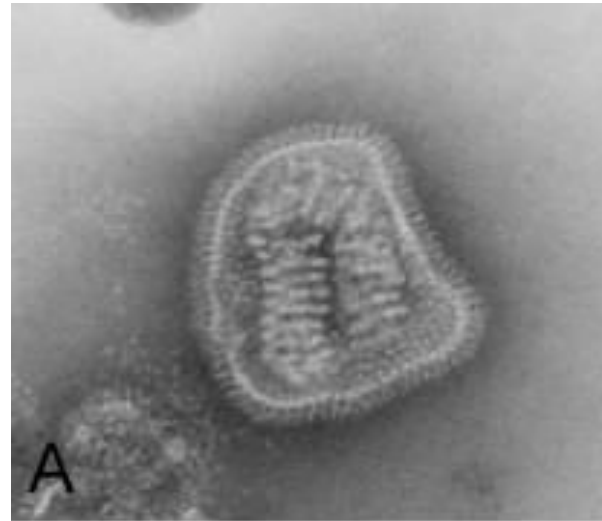
Bakterie

- heterotrofní i autotrofní
- významně se účastní redox procesů (ovlivňují p_E, kontrola pohybu kovů v hydrosféře). Nebezpečné, způsobují nemoci ve znečištěné hydrosféře. Jednoduchý životní cyklus (od hodin po roky)
- buňky velké od 0,5 μm do několika μm. Jejich poměr objemu a povrchu je 100–1000krát větší než u eukariotických buněk → malé množství biomasy má velký vliv.



Bakterie

- způsobují celou řadu nemocí
 - A chřipkový virus
 - B západonilský virus
 - C zlatý stafylokok
 - D streptokok pneumonie



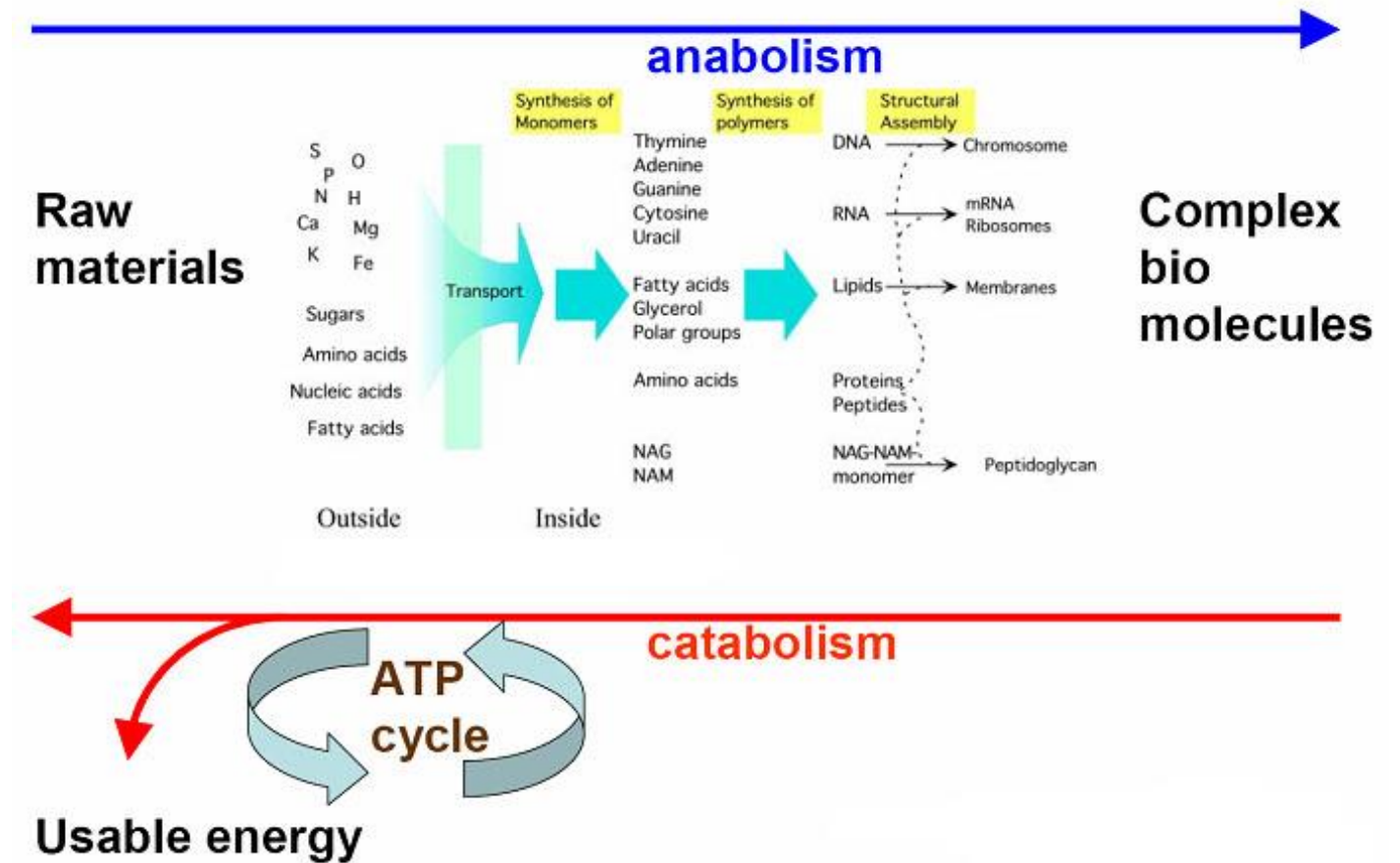
Bakterie

☐ bakteriální metabolismus

- fyziologická a biochemická aktivita získávání, syntézy a organizace chemických složek bakteriální buňky

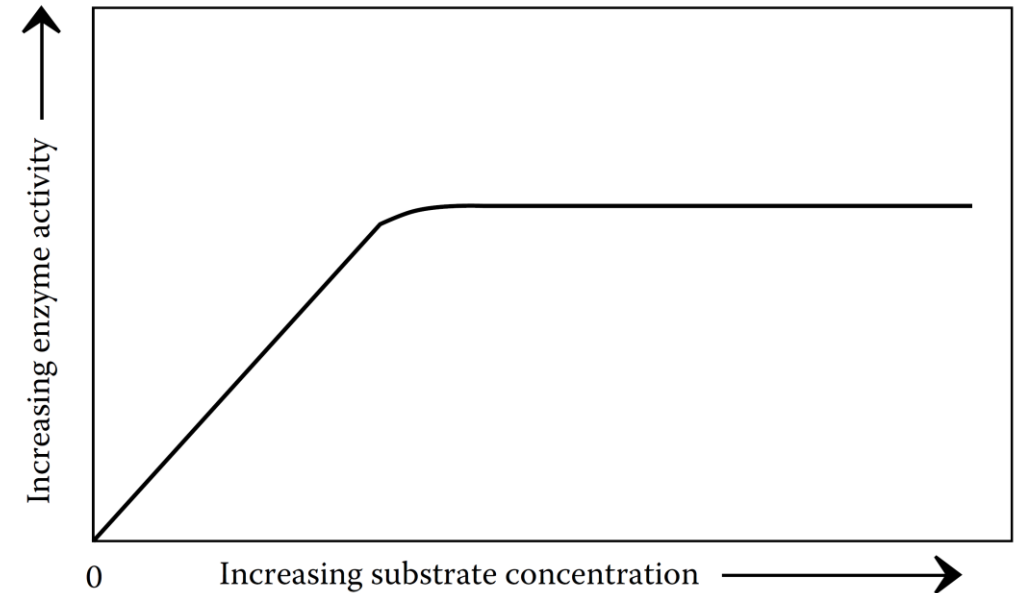
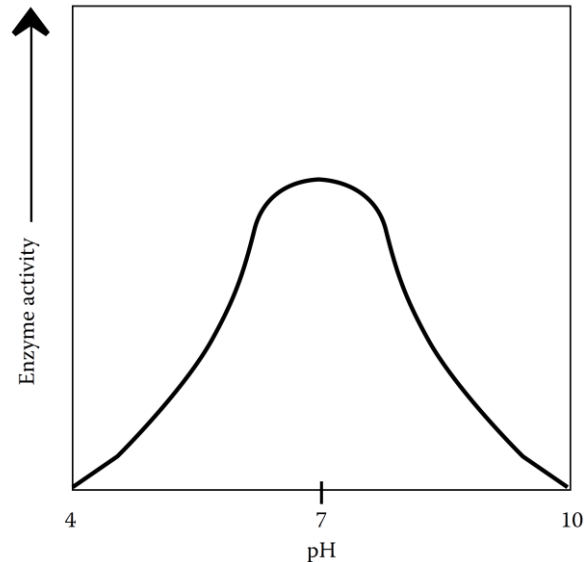
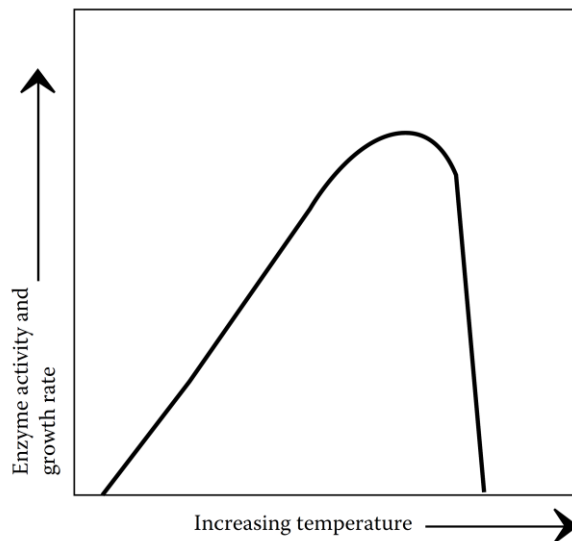
☐ bakteriální katabolismus

- 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



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.

Obecná posloupnost mikrobiálně asistovaných reakcí:

$NO_3^- \rightarrow N_2$ nebo NO_2^- (obě formy rozpustné)

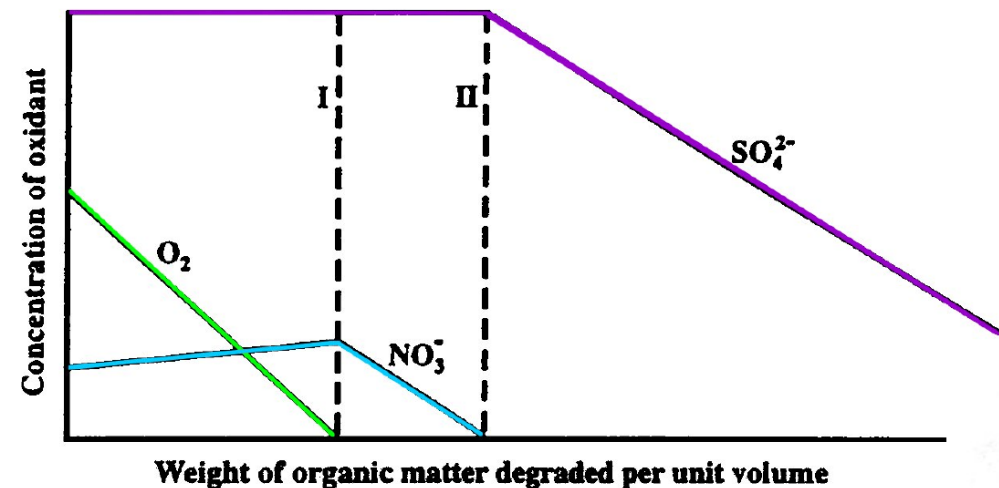
$MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$ (nerozpustné formy $\rightarrow$ rozpustné formy)

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe^{2+}$ (nerozpustné formy $\rightarrow$ rozpustné formy)

$SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$ (obě rozpustné formy)

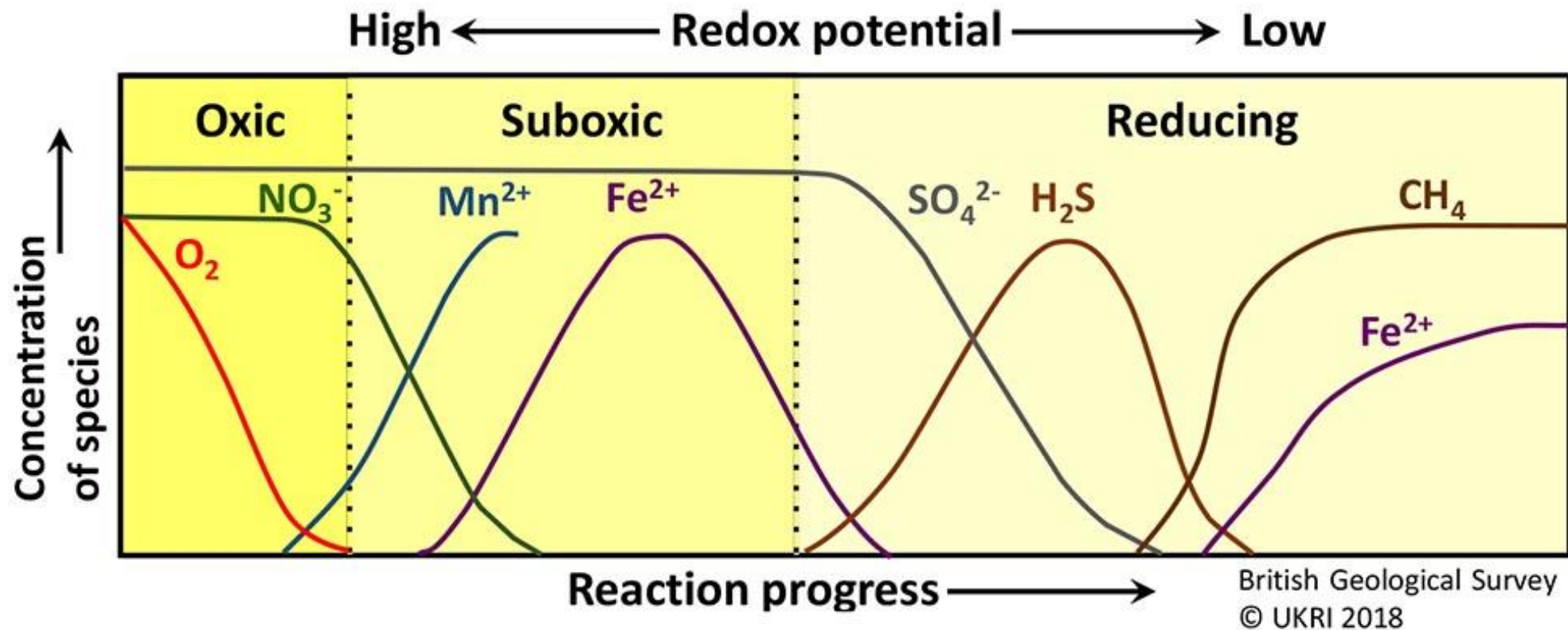
$CH_2O \rightarrow CH_3OH$ (jen některé mikroorganismy)

CO_2 nebo $CH_2O \rightarrow CH_4$ (fermentace)



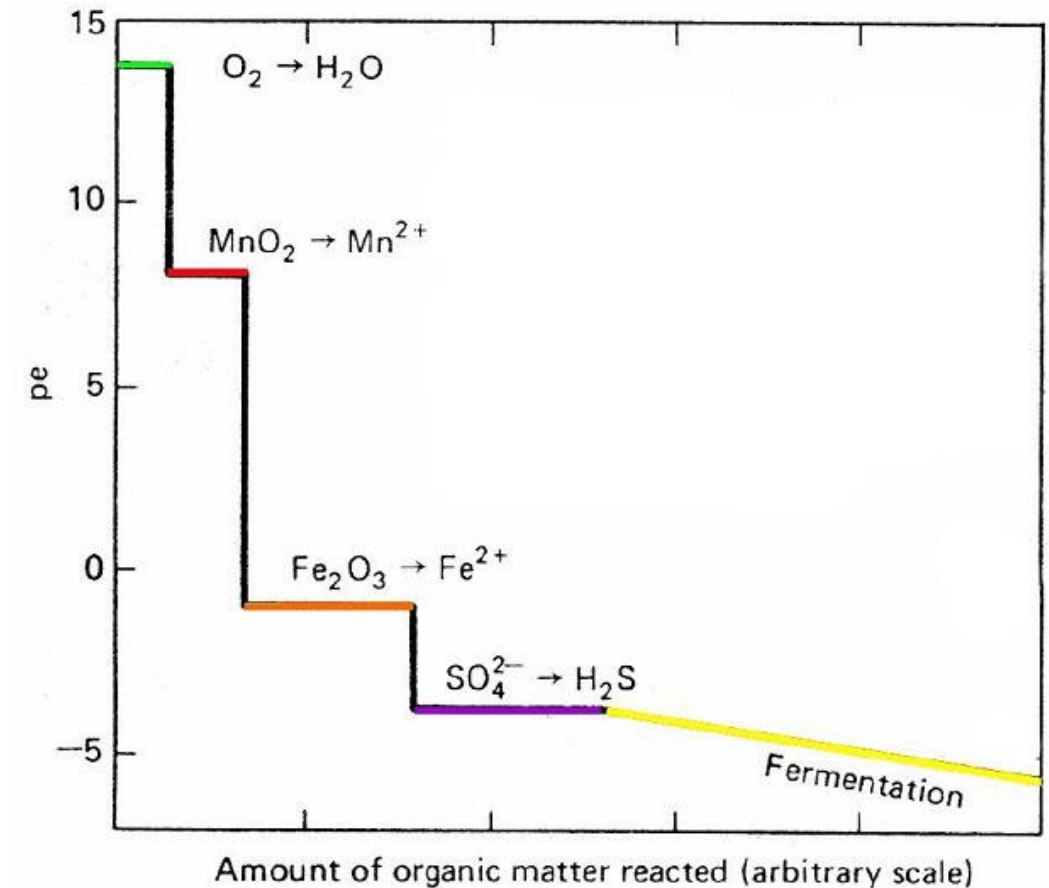
Mikrobiální redox pochody

- obecná posloupnost mikrobiálně asistovaných reakcí



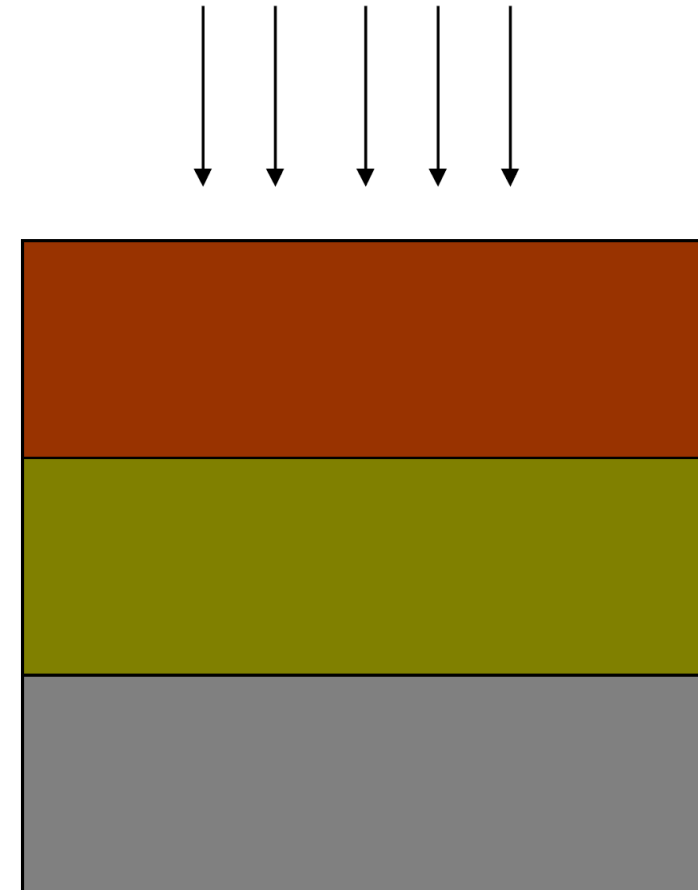
Mikrobiální redox pochody

- v systému, kde působí „redox žebřík“, se vyvine stupňovitý profil p_e , který platí pro určitý čas a určitou pozici, dokud není spotřebován příslušný oxidant
- 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



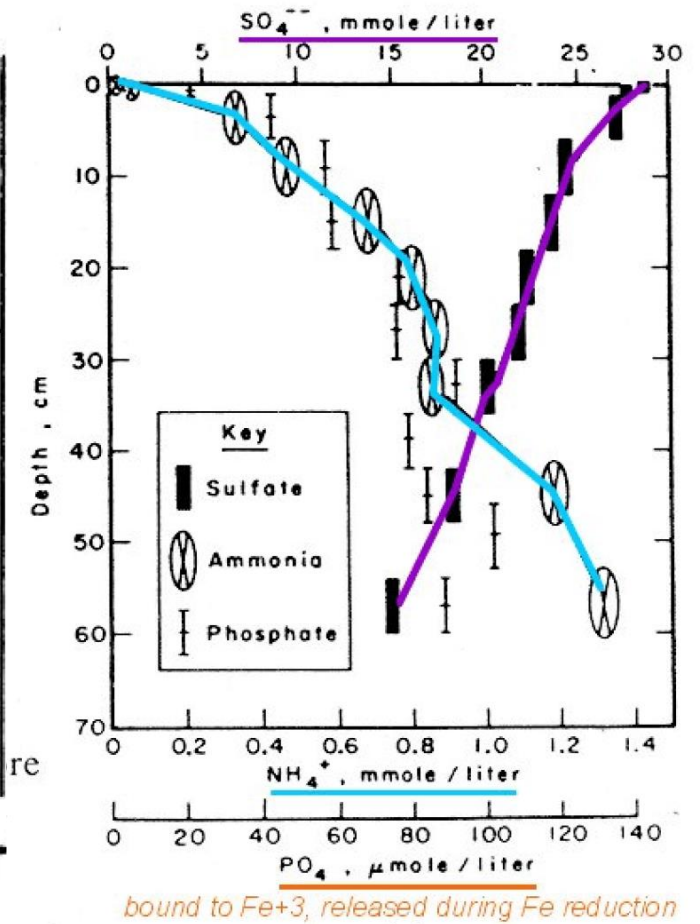
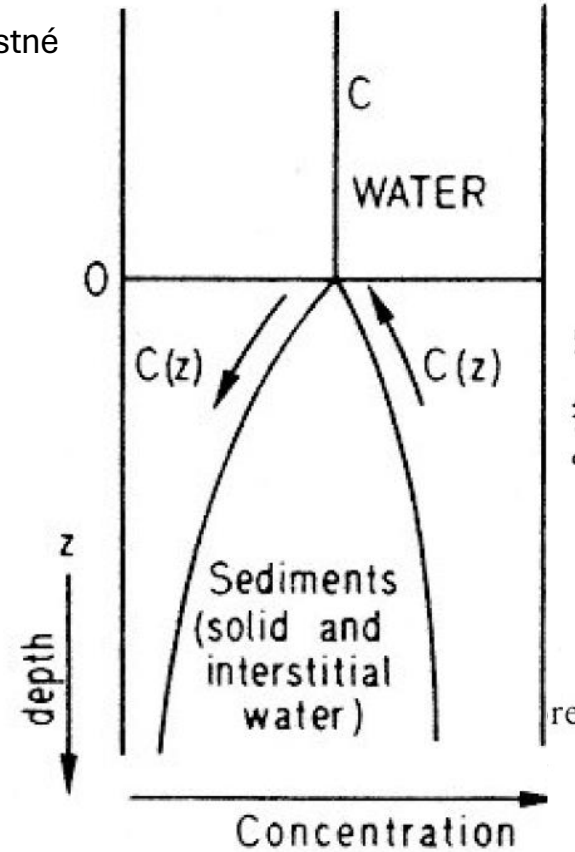
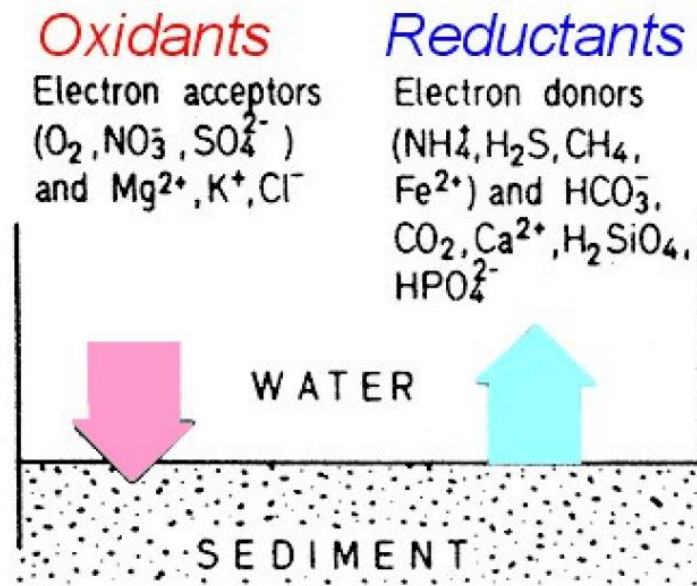
Mikrobiální redox pochody

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



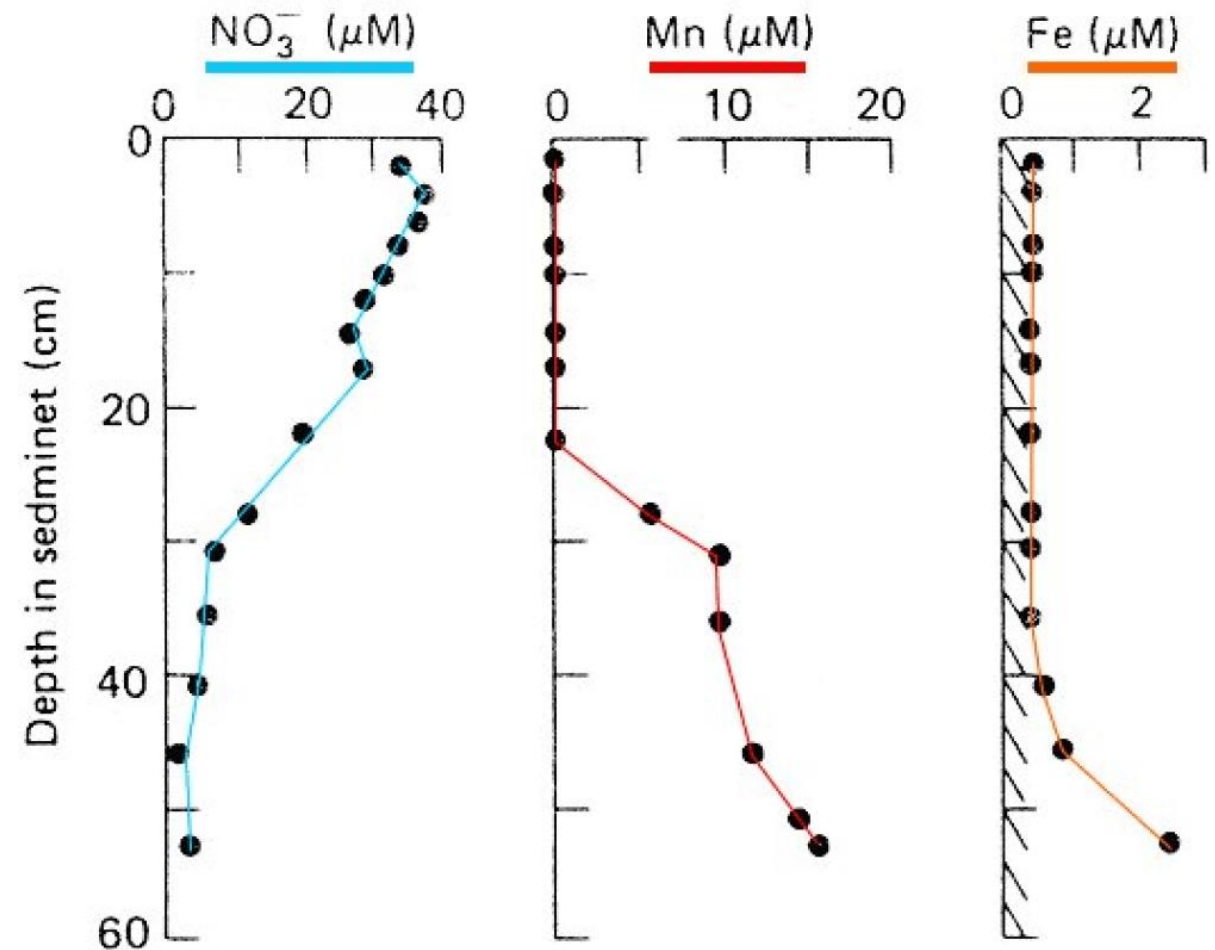
Mikrobiální redox pochody

- 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).



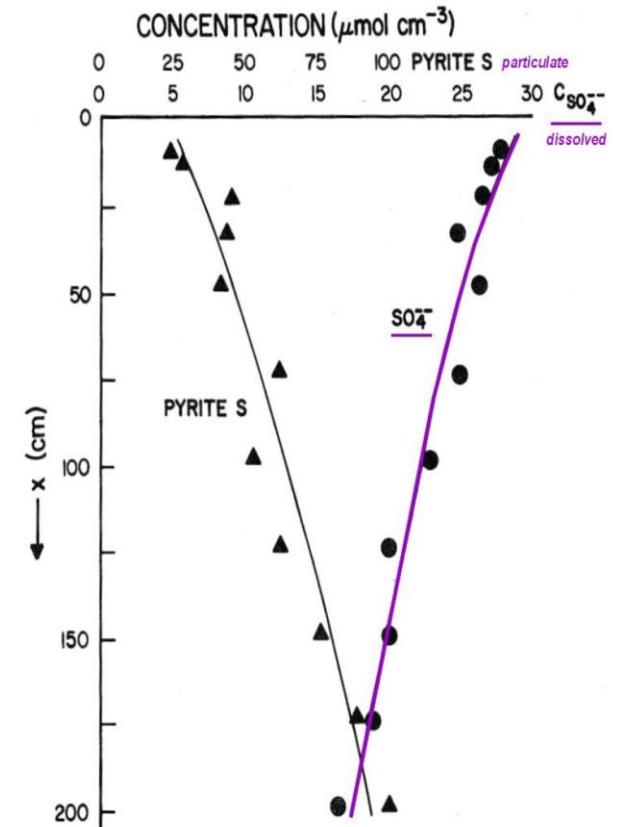
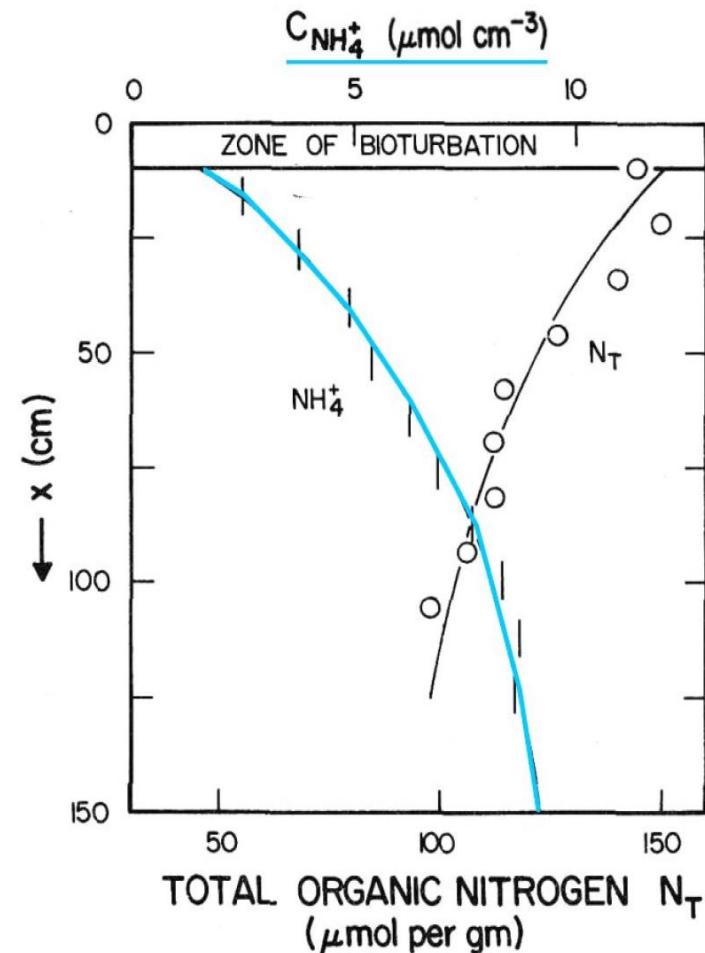
Mikrobiální redox pochody

- ❑ Redukované Mn^{2+} a Fe^{2+} difundují ze sedimentu směrem k „nadložní“ oxidující vodě, a oxidant 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 pe příliš vysoké na to, aby se v prostředí udržely ve stabilním redukováném stavu.



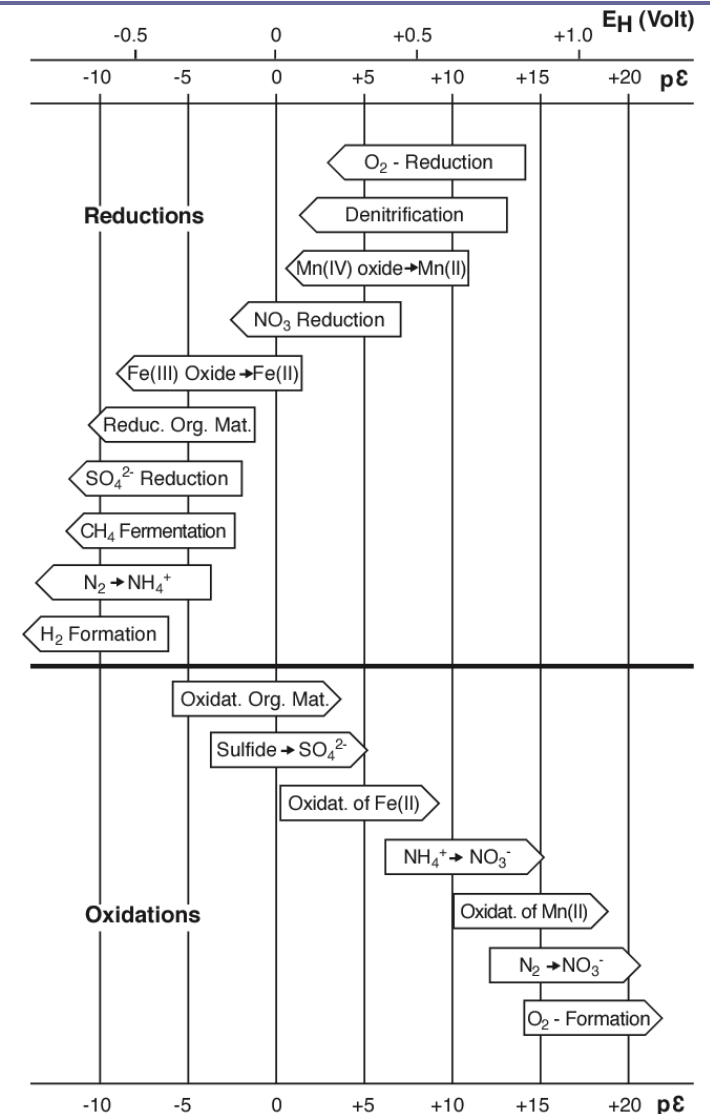
Mikrobiální redox pochody

- Geochemie pórových vod a složení pevných látek jsou těsně provázány.
- 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 $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ na U^{IV} , který je nerozpustný).



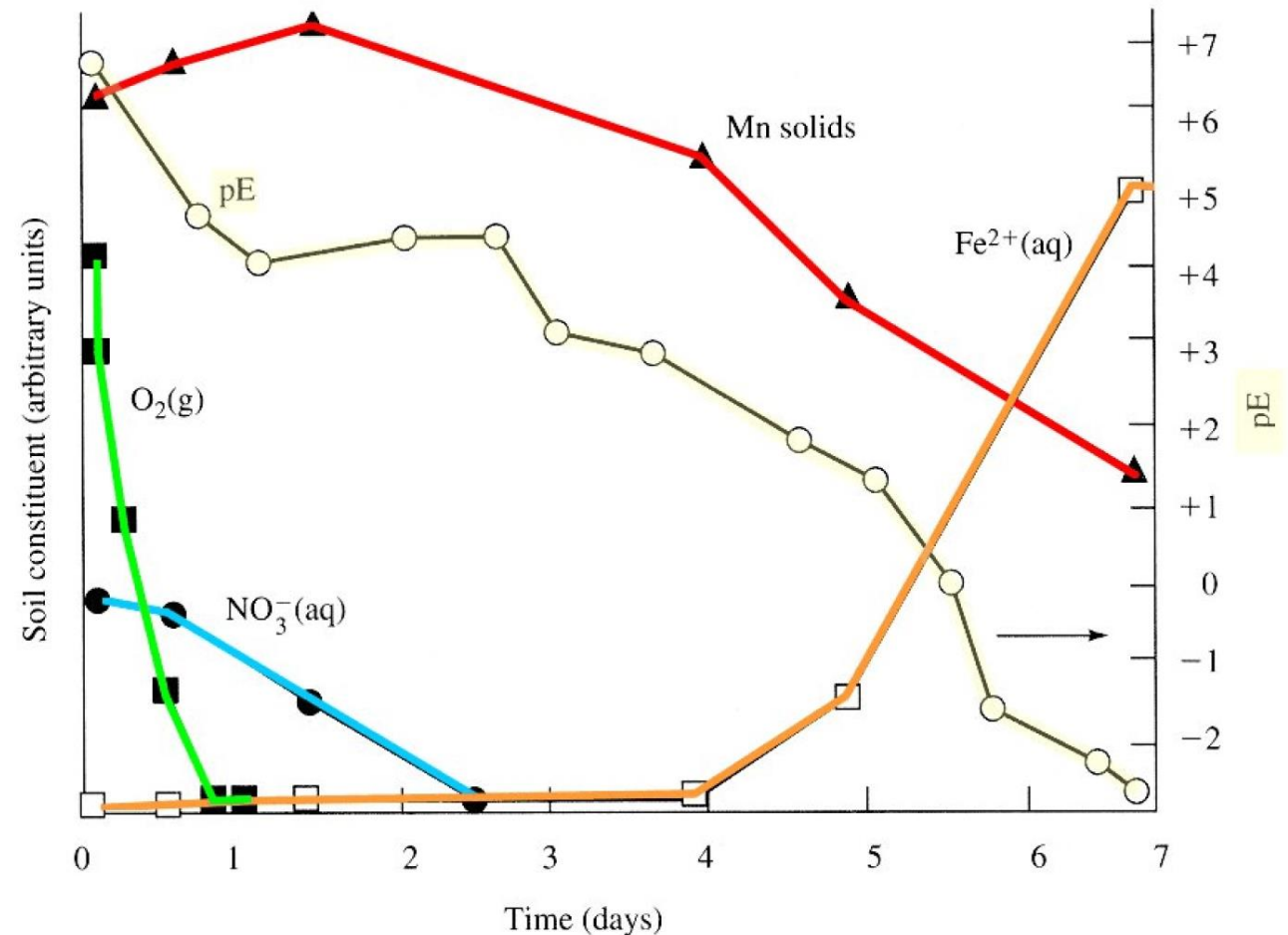
Mikrobiální redox pochody

- Změny redox potenciálu jsou způsobované 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 změn redox potenciálu jako součást svých metabolických cyklů. Různé redox reakce (jedna redukční a jedna oxidační) jsou kombinovány tak, že dochází ke změně pE prostředí.



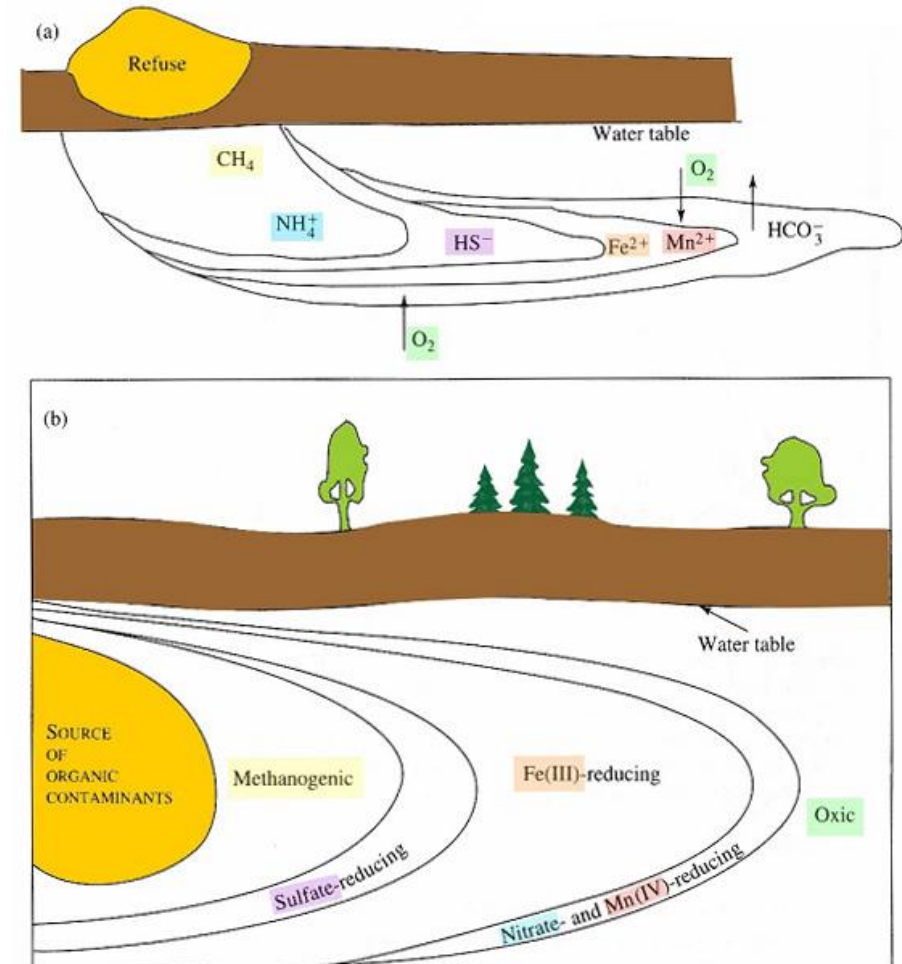
Mikrobiální redox pochody

- 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).



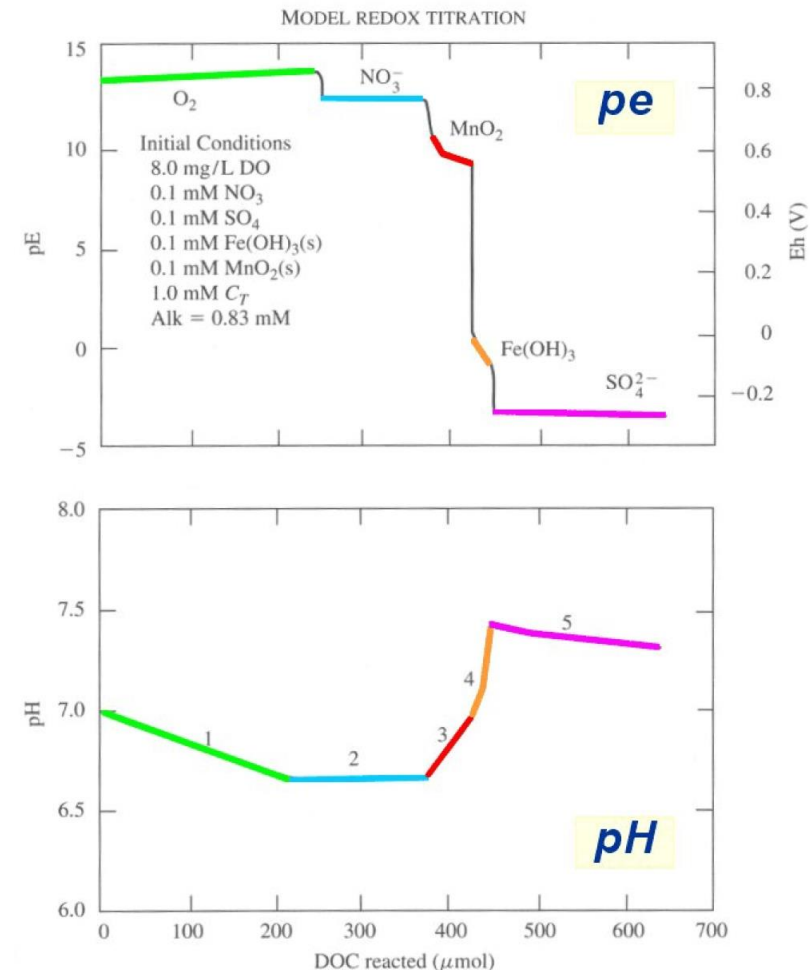
Mikrobiální redox pochody

- ❑ 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.



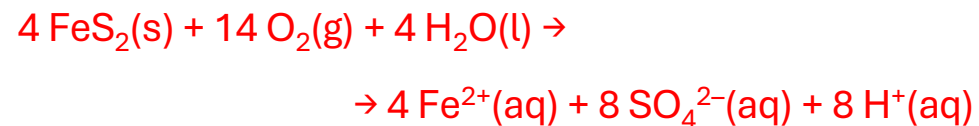
Mikrobiální redox pochody

- Stejně jako p_e je i pH důležitým parametrem systému, který určuje podmínky v přírodní nebo znečištěné vodě.
- Oxidační dýchání uvolňuje H^+ a tedy snižuje pH prostředí. Další cesty mikrobiální oxidace organických látek také uvolňují protony, ale v jiném poměru vůči „ CH_2O “ než je tomu u Redfieldovy reakce.
- Celkový vliv každého kroku je uveden v idealizované podobě na obrázku vlevo pro vodu s výchozím pH = 7. Při redukci Mn a Fe dochází ke zvýšení pH.

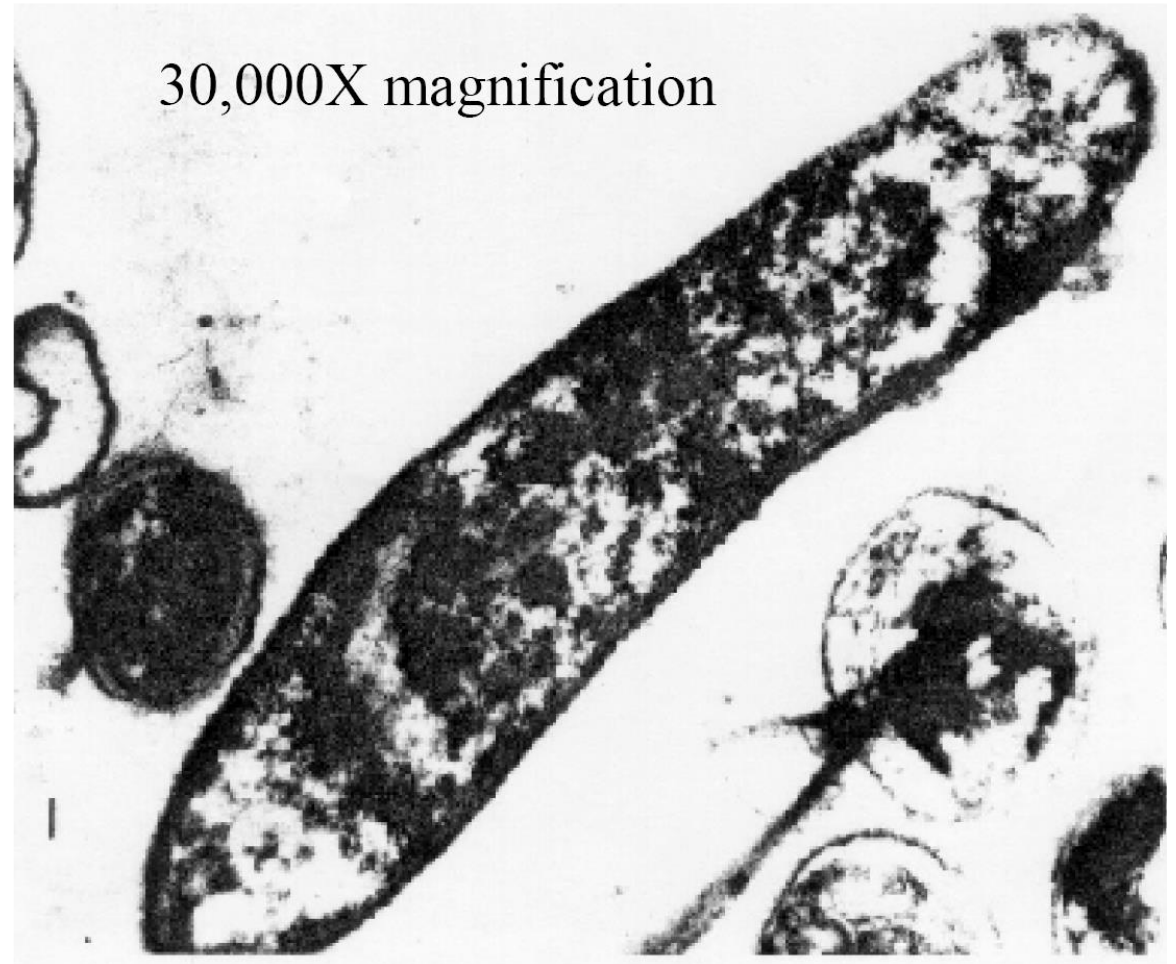


Mikrobiální redox pochody

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

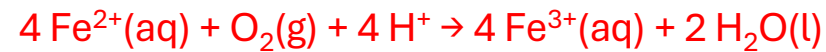


- Abiotická oxidace pyritu je pomalá. *Thiobacillus ferrooxidans* katalyzuje oxidaci pyritu vlastní oxidací železa a sirných látek (důlní odpady, odkaliště, doly, výchozy rudní mineralizace).

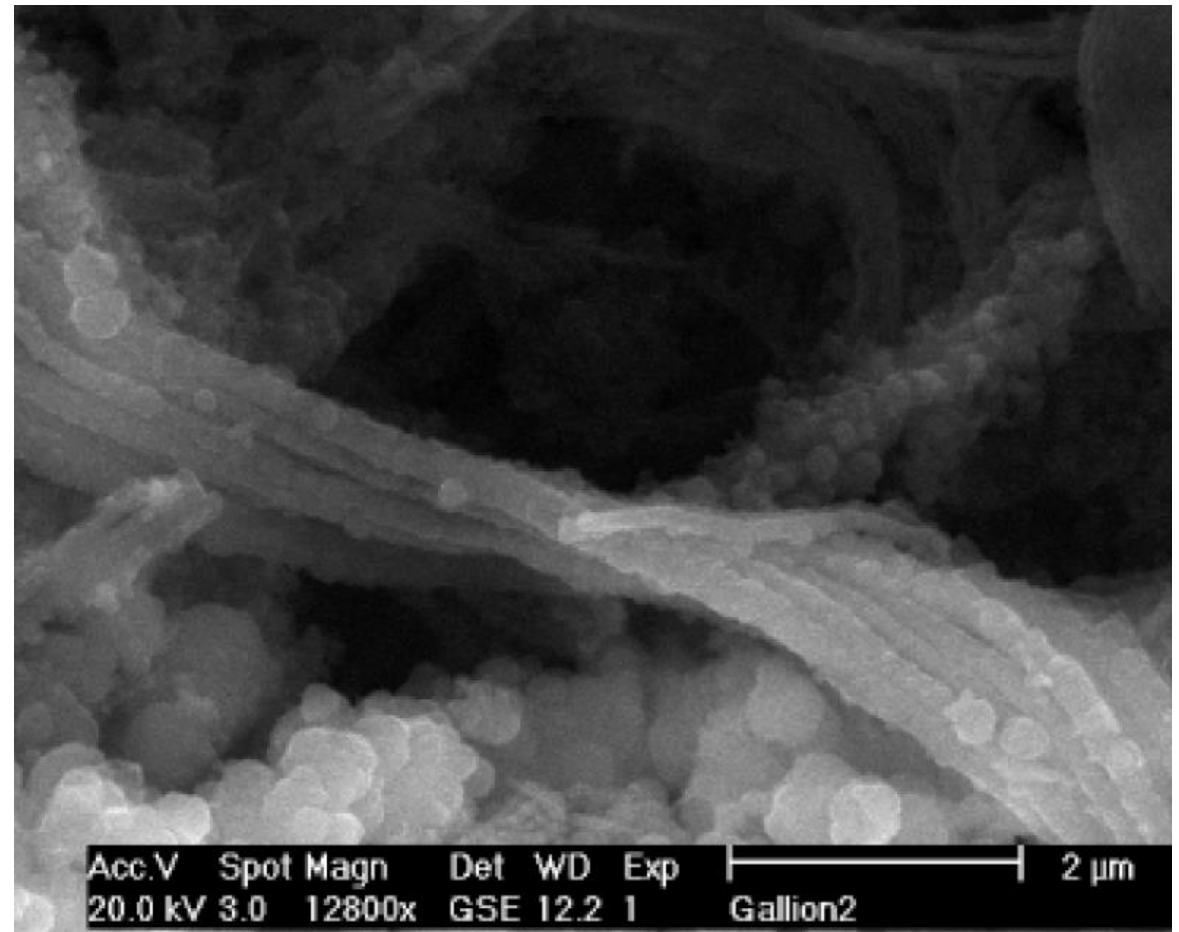


Mikrobiální redox pochody

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



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



Mikrobiální redox pochody

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

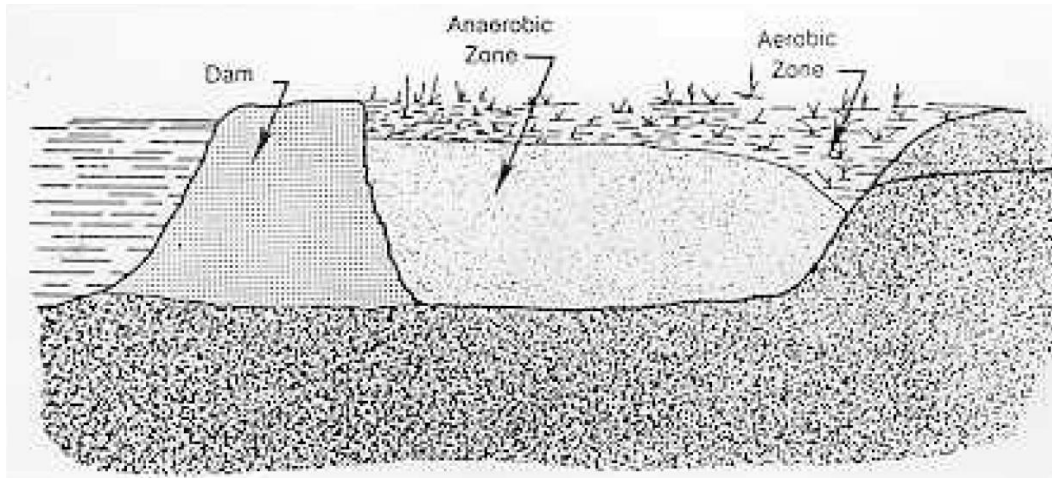


Důlní vody – Roudný.



Mikrobiální redox pochody

- ❑ 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.



Mikrobiální redox pochody

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

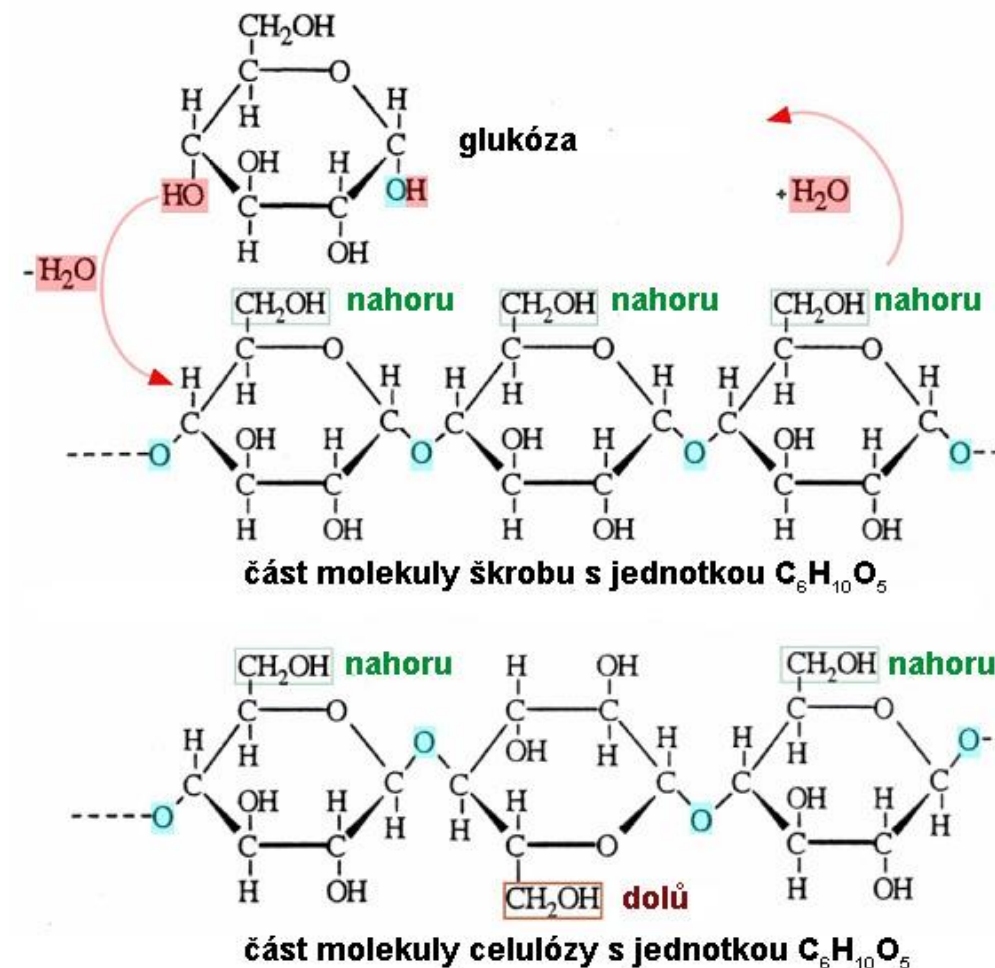


Mikrobiální přeměna organických látek

- 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

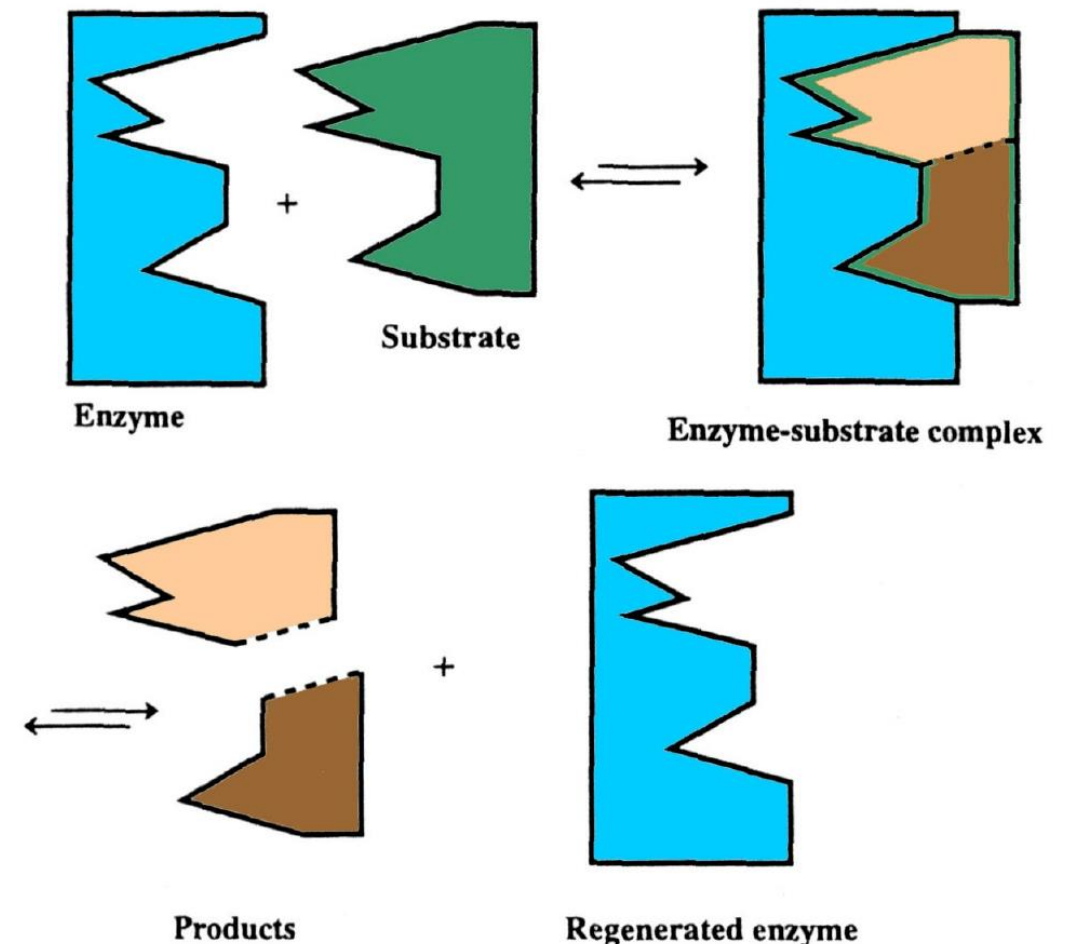


- Škrob je polysacharid (polymerizovaný cukr), který patří ke snadno štěpitelným.
- 2 molekuly glukózy se spojí za uvolnění molekuly vody. Při rozkladu se naopak molekuly vody spotřebovávají.
- Malé změny v upořádání molekul cukrů je činí „snadno“ nebo „obtížně“ stravitelnými.
- Většina živočichů včetně člověka snadno tráví škrob ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)_n, zatímco nedokáží zpracovávat celulózu (další forma ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)_n).



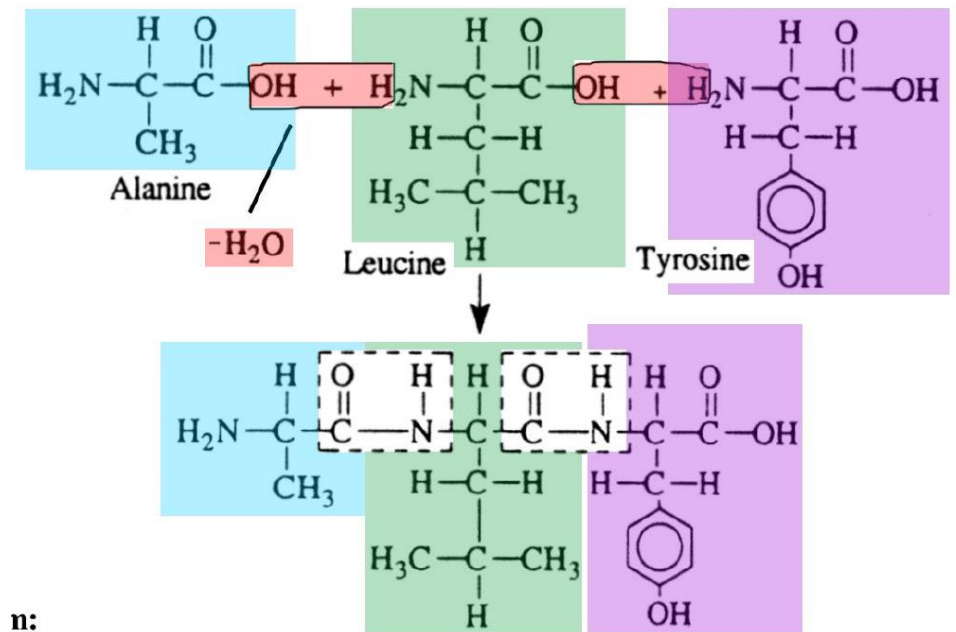
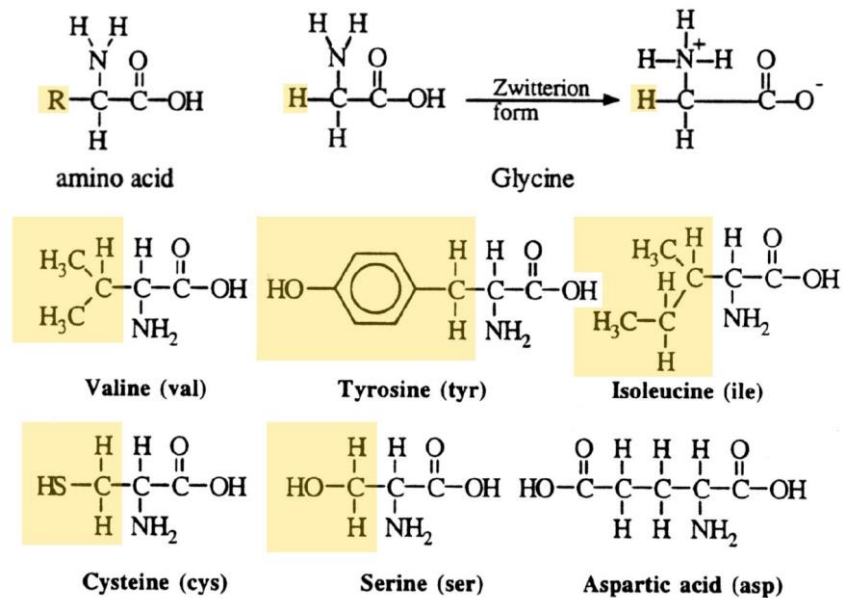
Enzymy

- ❑ 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.



Enzymy

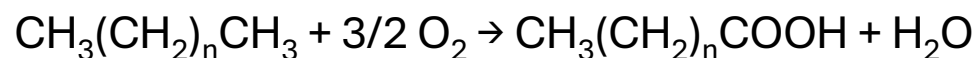
- Důležitou skupinou enzymaticky asistovaných reakcí v organismech je tvorba a rozklad bílkovin.
- Bílkoviny jsou polymerizované aminokyseliny, svázané do „polypeptidových“ makromolekul.



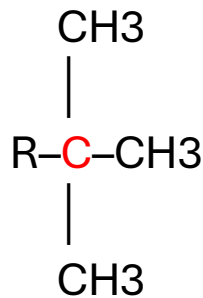
n:

Enzymy

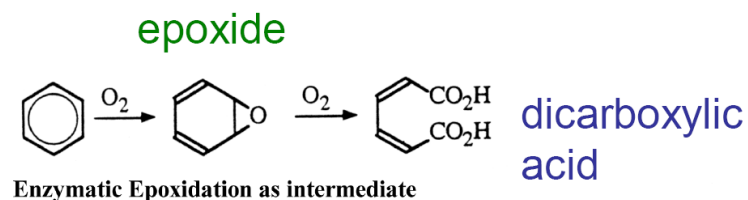
- Nejčastější reakcí rozkladu organických látek je oxidace. Zdánlivě stabilní molekuly jsou za účasti enzymů mikrobiálně rozkládány vznikem karboxylových kyselin



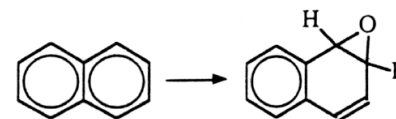
- Nejhůře odbouratelný je „čtyřkový“ uhlík



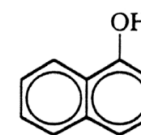
- Příklady mikrobiálně asistovaných oxidací jsou uvedeny vpravo.



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



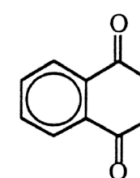
which reacts to form the other products shown



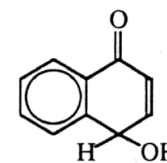
1-Naphthol (67.9%)



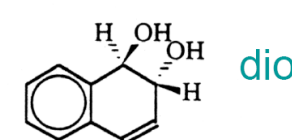
2-Naphthol (6.3%)



1,4-Naphthoquinone (2.8%)



4-Hydroxy-1-tetralone (16.7%)



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

Mikrobiálně asistované reakce

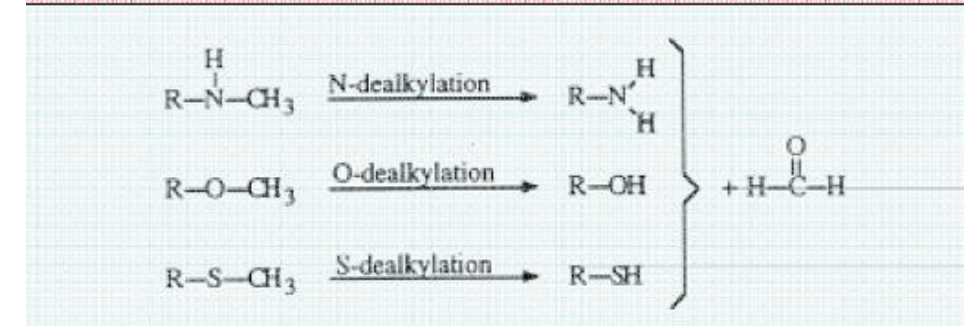
Redukční reakce

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

Reactant	Process	Product
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Aldehyde reduction	$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	Ketone reduction	$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R}'$
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}'$	Sulfoxide reduction	$\text{R}-\text{S}-\text{R}'$
$\text{R}-\text{SS}-\text{R}'$	Disulfide reduction	$\text{R}-\text{SH}, \text{R}'-\text{SH}$
$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R}'$	Alkene reduction	$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R}'$
$\text{R}-\text{NO}_2$	Nitro group reduction	$\text{R}-\text{NO}, \text{R}-\text{NH}_2, \text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{N}}}$

Oxidační reakce

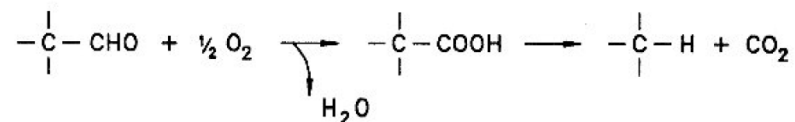
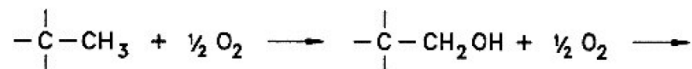
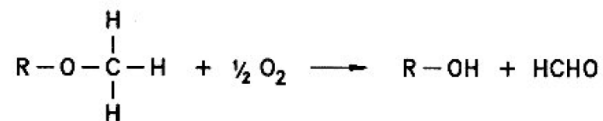
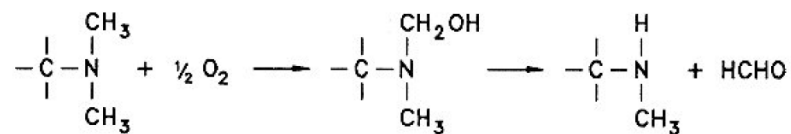
- Běžný mikrobiální rozklad obvykle vede v prvním kroku k dealkylaci.



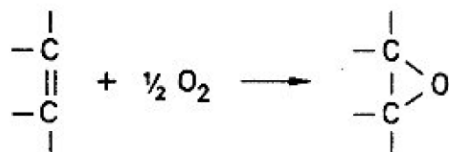
Mikrobiálně asistované reakce

- příklady mikrobiálně asistovaných přeměn organických látek

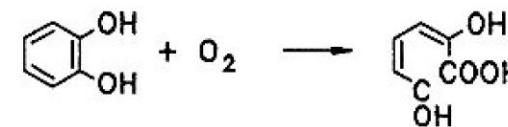
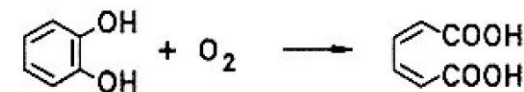
dealkylace



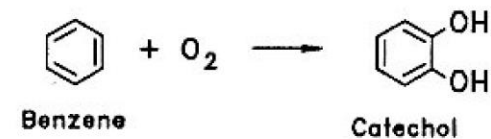
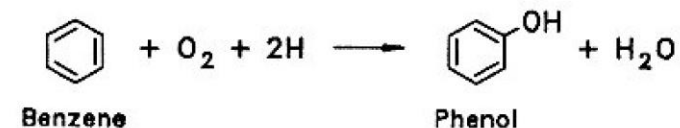
epoxidace



štěpení cyklů

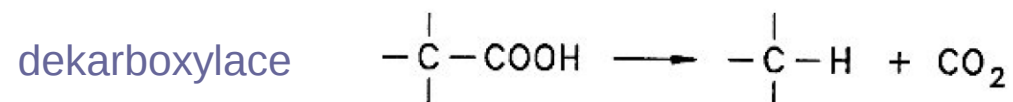


aromatická hydroxylace

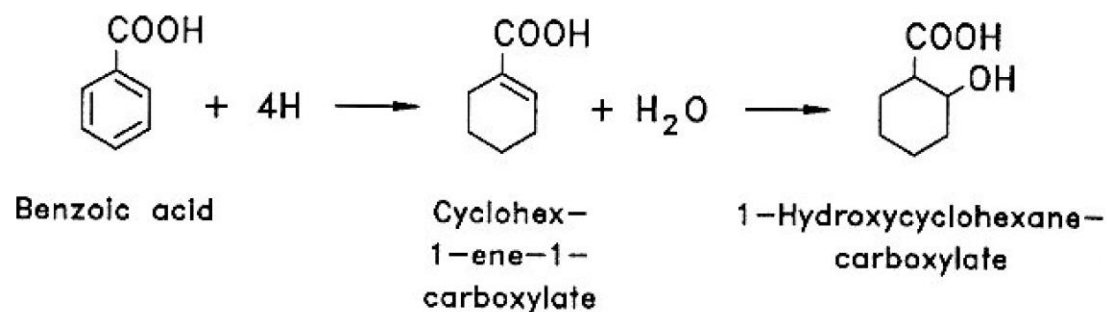


Mikrobiálně asistované reakce

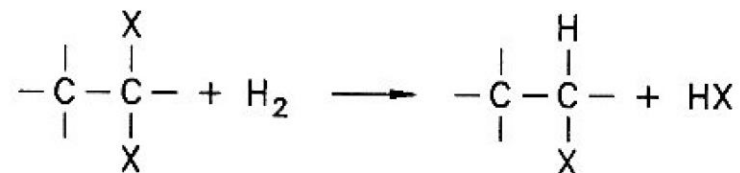
□ příklady mikrobiálně asistovaných přeměn organických látek



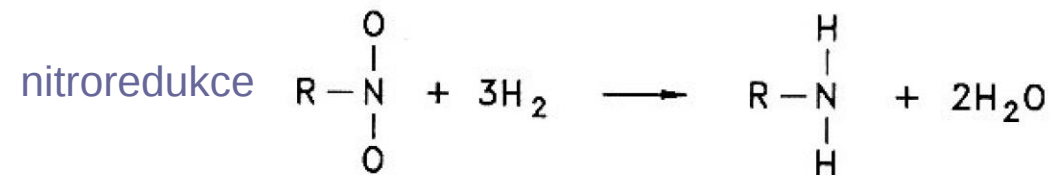
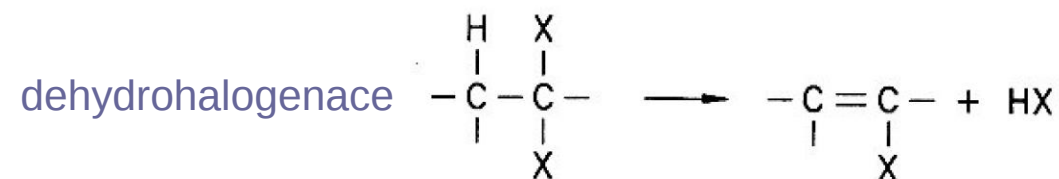
aromatická hydroxylace



redukční dehalogenace

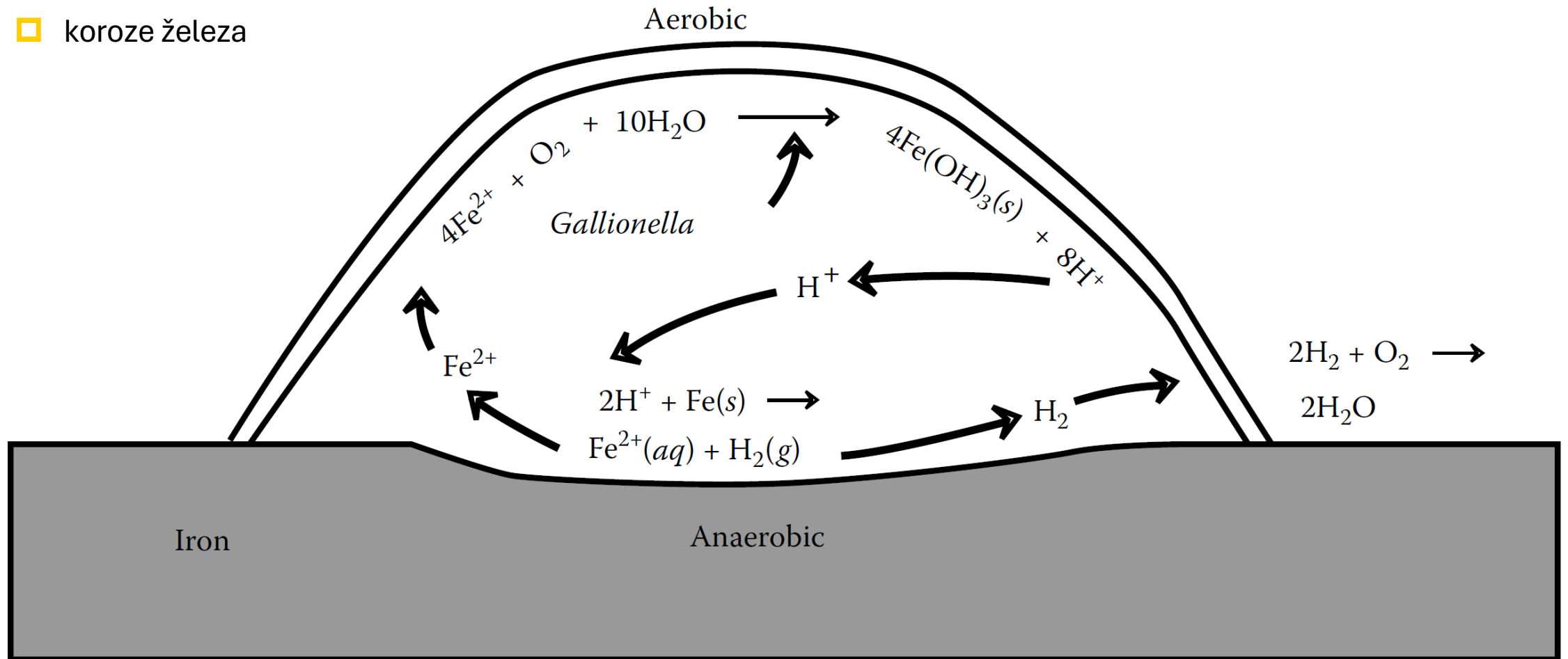


postupná dehalogenace



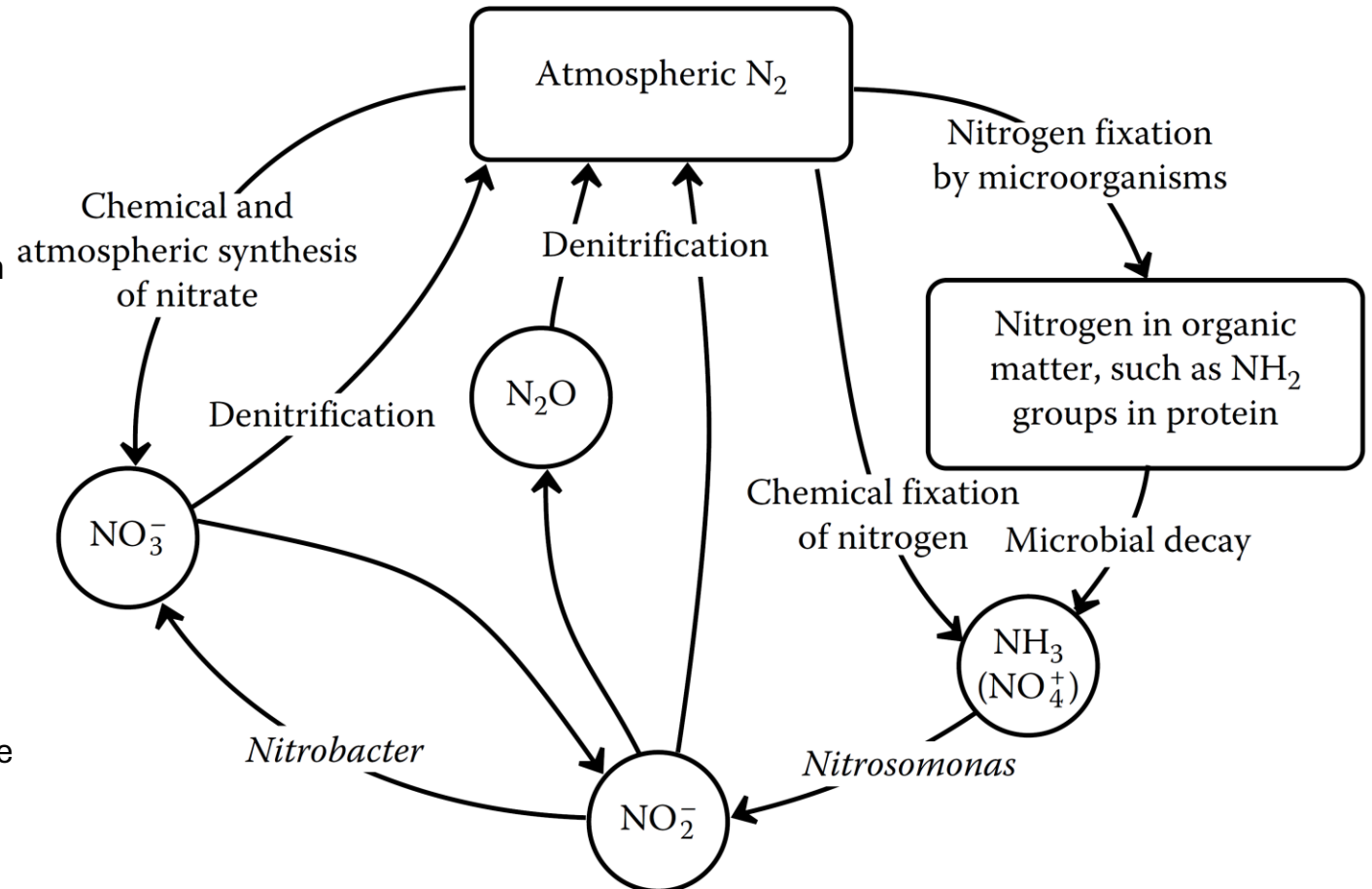
Mikrobiálně asistované reakce

□ koroze železa



Mikrobiálně asistované reakce

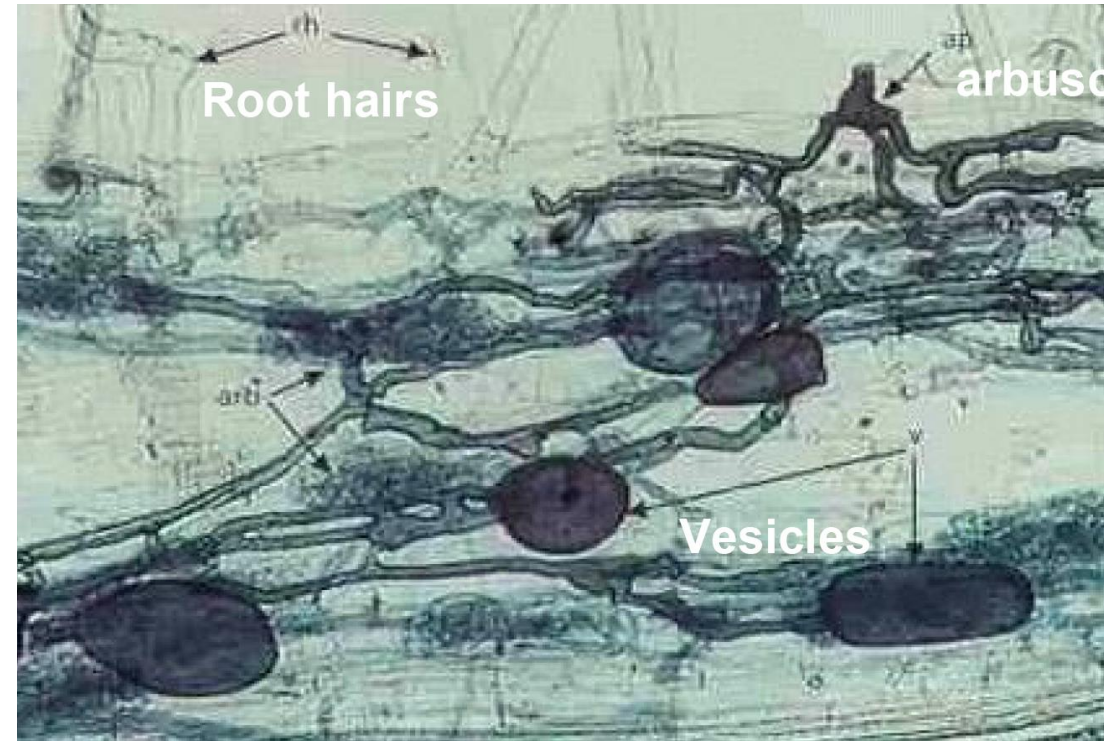
- ❑ Cyklus dusíku je zvláště závislý na bakteriální aktivitě. Jako N_2 jej většina rostlin nedokáže využít. N_2 fixující bakterie: (a) volně žijící v půdě, (b) v symbióze s rostlinami.
- ❑ Většina biomolekul obsahuje dusík v oxidačním stavu N^{-III} (aminy, aminokyseliny). Dusík ve vyšších oxidačních stavech, zejména jako N^{+V} (NO_3^-) je forma, kterou rostliny nejlépe přijímají. Pro další využití v metabolismu však musí být enzymaticky redukována.
- ❑ 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.



Mikrobiálně asistované reakce



V místech, kde bakterie infikuje rostoucí kořenové vlásky, vznikají výrůstky. Bakterie redukuje 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 *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.

Mikrobiálně asistované reakce

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

