

Úvodem

Biotechnologie uplatňuje řízeným způsobem metabolickou činnost živých organismů především mikroorganismů a rostlin. Z biochemického hlediska je potřebná znalost způsobu, jakým organismy získávají energii pro základní životní procesy a cest, jakými budují složité biopolymery tvořící základní strukturní složky buněk.

Jelikož zisk metabolické energie je spojen s oxidačně-redukčními ději a dochází při něm k membránovému transportu elektronů a protonů, je úvodní část skript zaměřena na základy bioenergetiky. Je věnována pozornost Gibbsově energii jako nástroji k posouzení možnosti spontánního průběhu konkrétních biochemických reakcí a vztahu Gibbsovy energie k rovnovážné konstantě a elektrochemickému potenciálu oxidačně-redukčních soustav.

Je uveden přehled základních katabolických drah a cyklů, které přispívají k zisku energie, způsobů syntézy ATP jako univerzálního přenašeče energie a výčet kofaktorů oxidoreduktas jako prostředníků transportu redukčních ekvivalentů. Tato skripta ovšem v žádném případě nejsou ucelenou učebnicí základů obecné biochemie. K četbě tohoto studijního materiálu je třeba přistoupit teprve po osvojení si základů biochemie, mikrobiologie a nezbytné jsou též základní znalosti organické chemie.

Dále věnuji pozornost rozdělení organismů dle trofiky a uvádím základní odlišnosti metabolismu jednotlivých skupin biotechnologicky využívaných mikroorganismů. Pro pochopení podstaty biodegradace látek jsem zařadil základní obecné principy xenobiochemie se zaměřením na enzymatický biodegradační aparát. Na tuto část navazuje kapitola věnovaná biodegradaci vybraných skupin kontaminantů a jejich základní charakteristika.

V části zaměřené na konkrétní sanační techniky, věnuji pozornost zejména bioremediačním metodám a některým vybraným fyzikálně-chemickým sanačním postupům. Do učebního textu jsem zahrnul i část věnovanou přirozené monitorované atenuaci kontaminovaných zemín a podzemních vod ropnými látkami a chlorovanými uhlovodíky.

Dále uvádím srovnání aerobních technik biodegradace s anaerobními postupy a zařazuji část orientovanou na mechanismy a podmínky tvorby bioplynu a skládkového plynu. Další část obsahuje základní techniky imobilizace enzymů, které jsou stále více využívány při kontinuálních fermentačních procesech v bioreaktorech, či aplikovány v analytické chemii aplikacích v podobě biosenzorů a biočipů.

Rozvoj biotechnologií je v dnešní době neodmyslitelně svázán s výsledky výzkumu v oblasti genového a genetického inženýrství. Geneticky modifikované organismy i přes určitá rizika a současné legislativní bariéry představují perspektivu i pro biodegradaci typicky rekalitrantních polutantů, které není možné odbourávat adaptovanou přirozenou mikroflórou

Autor

OBSAH

OBSAH	1
1. Metabolismus jako zdroj energie a stavebního materiálu organismů	1
1.1 Katabolismus (synonymum disimilace)	1
1.2 Anabolismus	2
1.3 Primární metabolismus	3
1.4 Sekundární metabolismus	3
1.5 Rozdělení organismů podle metabolismu	4
2. Základy bioenergetiky	7
2.1 Gibbsova volná energie jako kritérium samovolnosti chemických dějů	7
2.1.1 Charakteristika a standardní stav Gibbsovy energie	7
2.1.2 Vztah mezi Gibbsovou energií a rovnovážnou konstantou	7
2.2 Elektrochemické oxidačně redukční potenciály (redox-potenciály)	8
2.2.1 Petersova rovnice	8
2.2.2 Vztah mezi standardní změnou Gibbsovy energie a rozdílem standardních elektrochemických potenciálů při oxidačně redukční reakci	9
2.2.3 Oxidačně-redukční systém	9
2.2.4 Substrátové oxidačně-redukční soustavy v buňce	10
2.3 Oxidoreduktasy	12
2.3.1 Kofaktory transhydrogenas	12
2.3.1.1 Pyridinové (nikotinamidové) dinukleotidy	12
2.3.1.1.1 Struktura pyridinových transhydrogenas	12
2.3.1.1.2 Funkce pyridinových transhydrogenas	13
2.3.1.1.3 Biologický význam pyridinových transhydrogenas	14
2.3.1.2 Flavinové nukleotidy (FMN) a dinukleotidy (FAD)	15
2.3.1.2.1 Struktura flavinových nukleotidů a dinukleotidů	15
2.3.1.2.2 Funkce flavinových oxidoreduktas	15
2.3.1.2.3 Biologický význam flavinových transhydrogenas s prostetickou skupinou FAD nebo FMN	16
2.3.1.3 Kyselina lipoová	17
2.3.2 Koenzymy transelektronas	17
2.3.2.1 Proteiny s nehemovým Fe	18
2.3.2.2 Proteiny s hemovým Fe	18
2.4 Makroergické substráty	19
2.5 ATP jako univerzální přenašeč energie	20
2.5.1 Princip funkce univerzálních přenašečů energie	21
2.5.2 Hydrolýza ATP jako zdroj metabolicky využitelné energie	21

2.5.3 ATP jako jednotka metabolické energie	21
2.5.4 Využití energie ATP	22
2.5.5 Energetický náboj	22
2.5.6 Způsoby tvorby ATP	23
2.5.6.1 Substrátová fosforylace	23
2.5.6.2 Fosforylace spřažené s tokem elektronů a protonů	24
3. Přehled vybraných metabolických drah	1
3.1 Glykolýza	1
3.2 Glukoneogenese	3
3.3 Pentosový cyklus (hexosamonofosfátový zkrat)	4
3.4 Ketodeoxyglukonátová (Entnerova-Doudoroffova) metabolická dráha 6	
3.5 Katabolismus aminokyselin	7
3.6 Využití pyruvátu	8
3.7 Oxidační dekarboxylace pyruvátu	8
3.7.1 Princip oxidační dekarboxylace pyruvátu	8
3.7.2 Multienzymový pyruvátdehydrogenasový komplex	9
3.7.3 Kofaktory oxidační dekarboxylace pyruvátu	10
3.8 β -oxidace mastných kyselin	11
3.9 Citrátový cyklus (Krebsův cyklus, cyklus trikarboxylových kyselin)	13
3.10 Glyoxylátový cyklus	16
3.11 Fáze úplného aerobního katabolismu glukosy	18
3.12 Dýchací řetězec a oxidační fosforylace	18
3.12.1 Aerobní respirace (dýchací řetězec)	18
3.12.1.1 Princip respiračního řetězce	18
3.12.1.2 Multienzymový komplex oxidoreduktas respiračního řetězce	20
3.12.1.3 Organismy s aerobním respiračním řetězcem	21
3.12.2 Chemiosmotická teorie syntézy ATP	21
3.12.2.1 Princip chemiosmotické teorie syntézy ATP	21
3.12.2.2 Spřažení respiračního řetězce a oxidační fosforylace	22
3.12.2.3 Srovnání oxidační fosforylace se substrátovou fosforylací	22
3.12.2.4 Energetická bilance reoxidace NADH + H ⁺ v respiračním řetězci	22
3.12.3 Aerobní chemolithotrofní bakterie	23
3.12.3.1 Metabolismus aerobních chemolithotrofů	23

3.12.3.2	Nitrifikace	24
3.12.3.3	Sírné (thionové) bakterie	27
3.12.3.4	Železité bakterie	28
3.12.3.5	Manganové bakterie	30
3.12.3.6	Oxidace H_2	30
3.12.3.6.1	Aerobní oxidace	30
3.12.3.6.2	Anaerobní oxidace	30
3.12.3.7	Oxidace CO	31
3.12.4	Aerobní chemoorganotrofy	32
3.12.5	Anaerobní respirace	1
3.12.5.1	Nitrátová respirace	1
3.12.5.1.1	<i>Autotrofní chemolithotrofní denitrifikace</i>	1
3.12.5.1.2	<i>Heterotrofní denitrifikace</i>	4
3.12.5.1.3	<i>Asimilativní redukce NO_3^- na amoniak</i>	5
3.12.5.2	Sulfátová respirace (desulfurikace)	5
3.12.5.3	Respirace tetrathionátu	7
3.12.5.4	Respirace fumarátu	8
3.12.5.5	Respirace CO_2	8
3.12.5.6	Respirace H^+	8
3.12.5.7	Anaerobní respirace Fe^{3+}	8
3.12.5.8	Anaerobní respirace Mn^{4+}	9
3.12.5.9	Anaerobní respirace kyslíkatých sloučenin Se, Bi, Te	9
3.13	Fotosyntéza	1
3.13.1	Základní charakteristika fotosyntézy	1
3.13.2	Světlá fáze fotosyntézy	1
3.13.2.1	Princip světlé fáze fotosyntézy	1
3.13.2.2	Fotochemická excitace elektronů chlorofylu	4
3.13.2.3	Fotooxidace vody	4
3.13.2.4	Fotoredukce spojená s necyklickým tokem elektronů	4
3.13.2.5	Fotofosforylace	5
3.13.2.5.1	<i>Excitované elektrony z chlorofylu fotosystémů - cyklická fotofosforylace</i>	5
3.13.2.5.2	<i>Excitované elektrony z chlorofylu fotosystémů - necyklická fotofosforylace</i>	7
3.13.3	Typy fotosyntézy	8
3.13.3.1	Oxygenní fotosyntéza	9
3.13.3.1.1	<i>Chloroplast</i>	9
3.13.3.2	Anoxygenní fotosyntéza	11
3.13.3.2.1	<i>Cyklická fotofosforylace</i>	12
3.13.3.2.2	<i>Necyklický tok elektronů</i>	12
3.13.3.3	Bakteriorhodopsinová fotosyntéza	13
3.13.4	Temná fáze fotosyntézy (Calvinův cyklus)	- tzv.
	reduktivní pentosový cyklus	13
3.13.4.1	Fixace CO_2	16
3.13.4.2	Alternativní způsoby fixace CO_2 u rostlin	16
3.13.5	Regulace fotosyntézy	16

3.14 Fermentace	1
3.14.1 Obecná charakteristika fermentací	1
3.14.2 Typy fermentací	1
3.14.2.1 Ethanolová fermentace	2
3.14.2.2 Laktátová fermentace	3
3.14.2.2.1 Podstata laktátové fermentace	3
3.14.2.2.2 Homofermentativní laktátová fermentace	3
3.14.2.2.3 Heterofermentativní laktátová fermentace	4
3.14.2.3 Smíšená kyselinotvorná fermentace	5
3.14.2.4 Butandiolová fermentace	6
3.14.2.5 Propionová fermentace	6
3.14.2.6 Máselná fermentace	7
3.14.2.7 Butanol – acetonová fermentace	8
3.14.2.8 Glycerolová fermentace	8
4. Biotické procesy v biogeochemických cyklech prvků	9
4.1 Procesy v globálních biogeochemických cyklech	9
4.2 Globální biogeochemické cykly	1
4.2.1 Koloběh uhlíku	1
4.2.2 Koloběh dusíku	1
4.2.2.1 Koloběh dusíku – základní schéma	1
4.2.2.2 Fixace atmosferického dusíku	2
4.2.2.3 Asimilace amoniaku	4
4.2.2.4 Nitrifikace	4
4.2.2.4.1 Nitritace	5
4.2.2.4.2 Nitratace	5
4.2.2.5 Asimilační redukce nitrátů	5
4.2.2.6 Amonifikace	5
4.2.2.7 Denitrifikace	6
4.2.2.8 Nitrátamonifikace	6
4.2.3 Koloběh síry	1
4.2.3.1 Mineralizace (rozklad) organických sloučenin síry	1
4.2.3.2 Imobilizace jednoduchých sloučenin síry a jejich inkorporace do buněk	2
4.2.3.2.1 Oxidace anorganických látek (sulfidů, thiosíranů, polythionátů, elementární síry) :	2
4.2.3.2.2 Disimilativní redukce síranů až na sulfidy (biologická desulfurikace)	2
4.2.4 Koloběh fosforu	1
5. Základy xenobiochemie	1
5.1 Xenobiotika	1
5.2 Derivatizace xenobiotik (1. fáze detoxikace)	1
5.3 Konjugace derivatizovaných xenobiotik (2.fáze detoxikace)	1

5.4 Enzymy uplatňující se při derivatizaci xenobiotik	1
5.4.1 Hydrolytické enzymy	1
5.4.2 Oxidační enzymy	1
5.4.2.1 Oxygenasy (hydroxylasy)	1
5.4.2.1.1 <i>Monoxygenasy</i>	2
5.4.2.1.2 <i>Dioxygenasy</i>	8
5.4.2.2 Peroxidasý	10
5.4.2.2.1 <i>Hemové peroxidasý</i>	11
5.4.2.3 Katalasy-peroxidasý	12
5.4.3 Redukční enzymy	13
5.4.3.1 Charakteristika reduktas	13
5.4.3.2 <i>NAD(P)H : chinonoxido-reduktasa (DT-diaforasa)</i>	13
5.4.3.3 <i>Xanthinoxidasa</i>	14
5.4.3.4 <i>NADPH : cytochrom P 450 (CYP) oxidoreduktasa</i>	14
Literatura :	2
Rejstřík	2
Seznam obrázků	7

1. Metabolismus jako zdroj energie a stavebního materiálu organismů

Látková přeměna, která představuje vysoce organizovaný regulovaný soubor chemických reakcí probíhajících v živých systémech a mezi nimi a okolním prostředím reprezentovaný látkovými a energetickými přeměnami. Zahrnuje protikladné vzájemně se doplňující dráhy, které dělíme na :

- a) **katabolické**
– rozkladné, při kterých je energie uvolňována (**exergonické**)
- b) **anabolické**
– syntetické, probíhající za spotřeby energie (**endergonické**)

Rozlišujeme následující základní procesy spojené s látkovou a energetickou přeměnou :

1.1 Katabolismus (*disimilace*)

Degradační fáze metabolismu, při které jsou na energii bohaté složitější organické látky odbourávány na jednodušší produkty za zisku energie.

Význam katabolismu spočívá :

v zisku chemické energie v podobě ATP

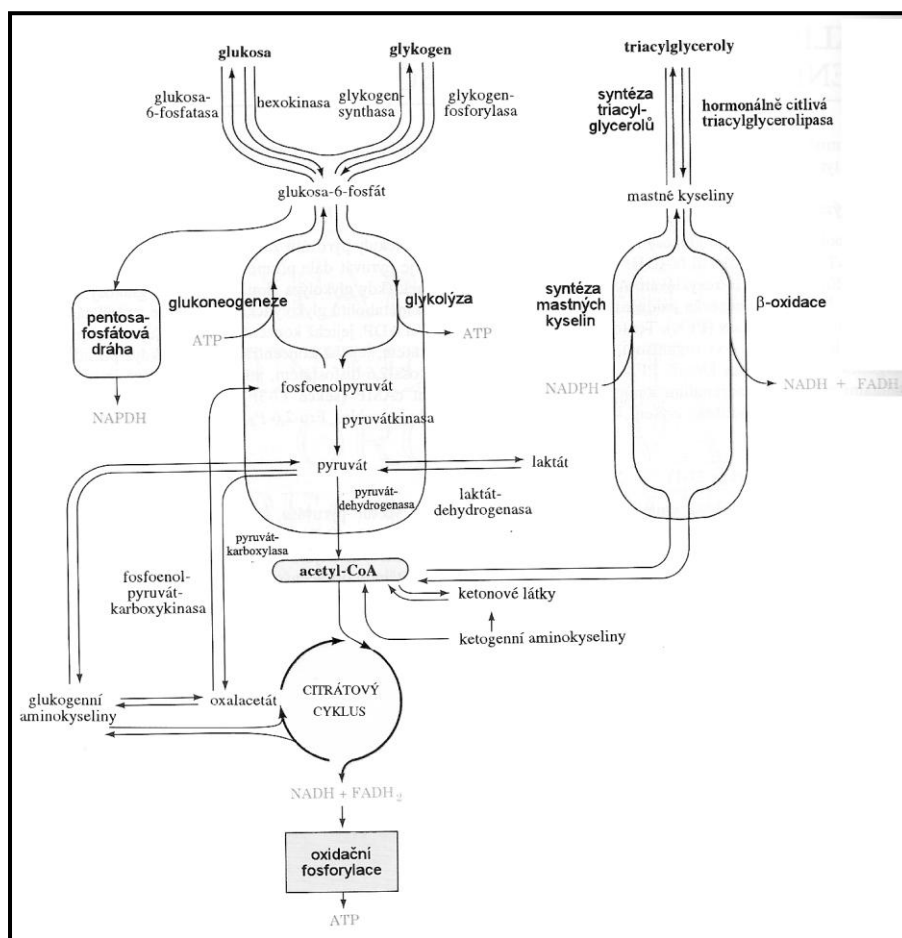
- 1) **ve vzniku prekursorů o menším počtu uhlíků pro biosyntetické reakce**
- 2) **v tvorbě redukčního činidla NADPH**

Katabolismus u chemoorganotrofních organismů probíhá ve třech fázích :

- 1) **hydrolýza biomakromolekul na monomery**, což představuje **štěpení biomakromolekul** (polysacharidů, proteinů, lipidů, nukleových kyselin) **na monomery** (monosacharidy, aminokyseliny, mastné kyseliny a glycerol, pentosy a dusíkaté báze) za katalýzy **enzymy z třídy hydrolas** (glykosidasy, proteasy, lipasy, nukleasy). Tyto děje probíhají v **trávicím traktu vyšších organismů** nebo **intracelulárně ve specifických organelách lysosomech**. **Prokaryotní mikroorganismy vylučují příslušné hydrolasy do vnějšího prostředí** a štěpení živin probíhá extracelulárně. Reakce v této fázi katabolismu probíhají bez uplatnění kyslíku (anaerobně) a nejsou zdrojem metabolicky využitelné energie (ATP).
- 2) **dehydrogenace a štěpení produktů 1.fáze katabolismu na acetyl-CoA**, kdy jsou organickým látkám odnímány při dehydrogenačních reakcích **vodíky a přenášeny na akceptory NAD⁺, NADP⁺ a FAD za vzniku NADH + H⁺, NADPH + H⁺ a FADH₂**. V této fázi katabolismu je syntetizováno ATP

v menší míře substrátovou fosforylací. Energetický přínos je z větší části realizován teprve po přenosu redukčních ekvivalentů v podobě $\text{NADH} + \text{H}^+$ a FADH_2 do respiračního řetězce v navazující oxidační fosforylaci.

- 3) **úplné odbourání acetyl-CoA v citrátovém cyklu,** kdy produktem odbourání acetyl-CoA v citrátovém cyklu jsou **2 CO_2** a **osm dvojic aktivovaných vodíků (redukčních ekvivalentů) v podobě tří ($\text{NADH} + \text{H}^+$) a jednoho FADH_2 ,** které jsou přenášeny do respiračního řetězce. Vznikající protonový gradient pohání syntézu ATP oxidační fosforylací. Ta se podílí až 95% na celkové produkci ATP. Elektrony z dýchacího řetězce jsou přenášeny systémem oxidoreduktas na terminální akceptor - za aerobních podmínek na O_2 za vzniku vody, při anaerobní respiraci např. na NO_3^- , SO_4^{2-} (nitrátová resp. sulfátová respirace).



Obrázek 1 : Katabolické dráhy intermediárního metabolismu

1.2 Anabolismus

Asimilace - (lat. *assimilatio* = přizpůsobení, splynutí) představuje **biosyntetické metabolické děje, kdy z jednoduchých organických látek jsou organismu syntetizovány složitější organické látky až za vzniku strukturně**

složitých energeticky bohatých biopolymerů.

Biosyntetické reakce jsou energeticky náročné (endergonické) a probíhají za spotřeby ATP.

Pro anabolické děje jsou typické **redukční hydrogenační reakce** využívající **jako donor vodíků univerzální redukční činidlo NADPH + H⁺.**

Jednoduché organické prekursory vstupují do biosyntéz v termodynamicky aktivované formě po vazbě na aktivující látky např. nukleosidtrifosfáty.

Jsou využívány pro zvýšení Gibbsovy energie výchozích látek při následujících biosyntézách :

- a) oligo- a polysacharidů (**UTP**)
- b) mastných kyselin (**HSCoA**)
- c) fosfolipidů (**CTP**)
- d) proteinů (**GTP**)

Po proběhnutí reakce a zařazení příslušné stavební jednotky do struktury biopolymeru dochází k odštěpení aktivující látky.

1.3 Primární metabolismus

Zahrnuje **procesy, které zahrnují metabolické děje zajišťující energii a syntézu základních stavebních složek organismu a prekursorů biosyntetických procesů**

např. aminokyselin, nukleotidů, monosacharidů, mastných kyselin atd.

- Probíhá s různou intenzitou **ve všech organismech a řada primárních metabolitů (např. ATP, aminokyseliny atd.) je univerzálních u taxonomicky značně odlišných druhů**
- Primární metabolity jsou syntetizovány v množství nezbytně nutném v závislosti na energetickém stavu a fyziologických potřebách organismu.
- Syntéza primárních metabolitů podléhá citlivé regulaci na několika úrovních.

1.4 Sekundární metabolismus

Zahrnuje **procesy navazující na primární metabolismus, jejichž produkty (sekundární metabolity) neslouží organismu jako zdroj energie a základního stavebního materiálu.**

Je pro něj charakteristické, že :

- Sekundární metabolity zahrnují **širokou škálu látek** (např. antibiotika, alkaloidy)
- Jsou **produkovány především nižšími organismy (mikroorganismy, rostlinami) s méně dokonalou kontrolou primárního metabolismu**
- tvorba konkrétních sekundárních metabolitů je omezena na **úzké taxonomické skupiny.**

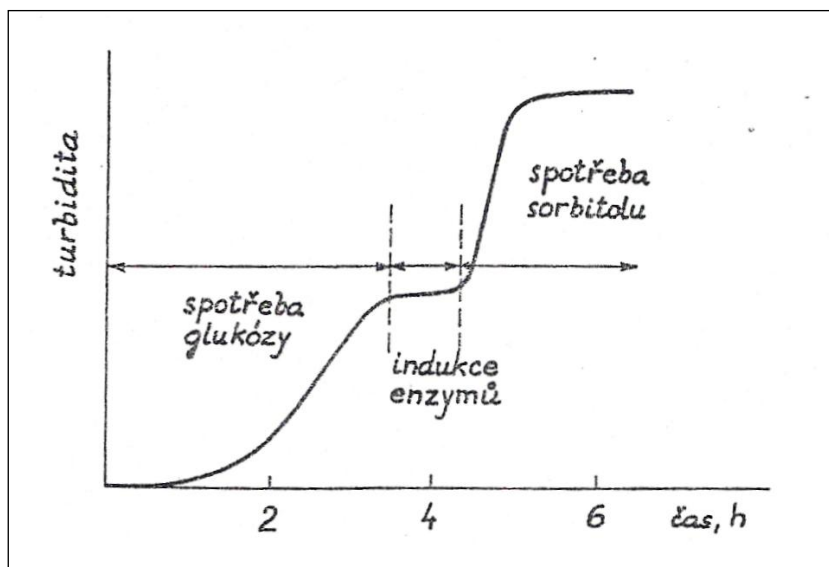
- sekundární metabolity vznikají většinou v **nerostoucích buněčných populacích** (ve stacionární fázi růstu), **či v populacích s omezeným růstem**
- na sekundární metabolity lze nahlížet jako na **produkty detoxikačních mechanismů** za situace **metabolického stresu**, kdy v důsledku poruchy regulace primárního metabolismu dochází k hromadění primárních metabolitů, které se mohou stát výchozími látkami sekundárního metabolismu.

1.5 Rozdělení organismů podle metabolismu

Organismy podle výživy (trofiky z řec. *trofē* = výživa) se dělí na :

A. Podle zdroje přijímané energie :		
fototrofy	světloživné	využívají energii fotonů slunečního záření
chemotrofy	látkoživné	využívají energii získanou oxidací (dehydrogenací) energeticky bohatých organických nebo anorganických sloučenin, které slouží jako živiny. Získanou energii transformují na formy univerzálně použitelné pro pohon endergonických reakcí, tedy na energii uloženou v makroergních sloučeninách či v elektrochemických gradientech iontů na buněčných membránových strukturách.
B. Podle zdroje uhlíku pro syntézu organických sloučenin jako základních stavebních prvků organismu :		
autotrofy	samoživné řec. <i>autos</i> = sám, <i>trofein</i> = žít	Syntéza organických sloučenin z látek anorganických probíhá fixací CO ₂ u fotosyntetizujících organismů (sinic, zelených řas, nižších a vyšších rostlin) označovaných pojmem autotrofní fototrofy . Z CO ₂ se za účasti slunečního záření syntetizují složitější tělu vlastní látky. Autotrofie je známá též u chemotrofních organismů (autotrofní chemotrofy)
heterotrofy	cizoživné	Využívají přeměnu organických látek, které vedle toho, že poskytují prekursory pro biosyntézy, se současně uplatňují jako zdroje energie.
mixotrofy		Mají schopnost jak fixovat CO ₂ , tak i heterotrofně asimilovat organické látky
auxotrofy	z řec. <i>auxanó</i> = rostu <i>trofein</i> = žít	K syntéze stavebních organických látek organismus vyžaduje příjem určitých sloučenin např. různých růstových faktorů, vitamínů, purinových či pyrimidinových bází. Může se jednat o tzv. auxotrofní mutanty , které ztratili schopnost tyto látky syntetizovat,

		a proto se pro ně stávají růstovým faktorem.
prototrofy		Jako živiny jsou schopny využívat pouze jednoduché organické látky – ethanol, jednoduché organické kyseliny atd.
paratrofy		využívají látkového a energetického potenciálu hostitelské buňky
syntrofismus	Je druhem symbiosy, kdy jsou různé druhy mikroorganismů s odlišným metabolismem vzájemně troficky závislé a svou metabolickou aktivitou se zájemně doplňují resp. na sebe navazují.	
diauxie	představuje proces, kdy bakteriální buňka disponuje kontrolním mechanismem, kterým v případě současné přítomnosti dvou živin se stejnou fyziologickou funkcí, může pozastavit utilizaci jedné z nich a reprimovat syntézu enzymů potřebných k jejímu odbourávání.	



Obrázek 2 : Diauxie

C. Podle primárních donorů elektronů při oxidoredukčních dějích		
organotrofy	organoživné	Elektrony jsou uvolňovány při dehydrogenaci organických látek
lithotrofy	nerostoživné (řec. <i>lithos</i> = kámen)	Elektrony jsou uvolňovány oxidací jednoduchých anorganických látek (H ₂ , H ₂ O, H ₂ S, NH ₃).
D. Podle terminálních akceptorů elektronů při oxidoredukčních dějích		
aerobní	kyslíkaté	Energii získávají aerobní respirací, kdy terminálním akceptorem elektronů je O ₂
anaerobní	bezokyslíkaté	Terminálními akceptory elektronů jsou anorganické látky o vyšším oxidačním stupni např. NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Fe ³⁺ , CO ₂ (<i>anaerobní respirace</i>) nebo méně redukované organické látky (<i>fermentace</i>),
a) striktně anaerobní	synonymum obligátně anaerobní	Disponují anoxybiotickým metabolismem probíhajícím bez atmosférického kyslíku. Kyslík na ně působí inhibičně nebo přímo toxicky. Toxický účinek je zprostředkován v průběhu oxidace generovanými peroxidy a superoxidovými radikály vzhledem k nepřítomnosti katalas a peroxidas v buňkách.
b) fakultativně anaerobní		Jsou schopny růst jak v přítomnosti, tak i v nepřítomnosti kyslíku. Rychleji se rozmnožují za aerobních podmínek, jelikož je aerobní metabolismus energeticky výhodnější. Přednostně využívají kyslík, ale při jeho nedostatku přecházejí na využívání NO ₃ ⁻ , Mn (IV) nebo Fe (III).
c) mikroaerofilní	synonymum aerotolerantní	Kyslík není využíván při získání energie, kterou získávají fermentačně, ale v menším množství působí příznivě při jejich rozmnožování např. <i>Lactobacillus</i> .

2. Základy bioenergetiky

2.1 Gibbsova volná energie jako kritérium samovolnosti chemických dějů

2.1.1 Charakteristika a standardní stav Gibbsovy energie

Gibbsova energie představuje část vnitřní energie schopnou vykonávat při vratném (reverzibilním) ději za isotermicko-isobarických podmínek maximální užitečnou práci.

Je ukazatelem samovolnosti chemických dějů probíhajících při konstantním tlaku a teplotě.

Volná slučovací energie látek představuje změnu volné energie při vzniku 1 molu látky v standardním stavu z prvků ve standardních stavech.

Podle dohody je volná energie všech prvků v jejich standardním stavu při teplotě 25°C, tlaku 0,101 MPa v jejich nejstálejší formě rovna nule.

Standardní změna volné energie pro danou reakci je rozdílem součtu Gibbsovy energie produktů a výchozích látek a je vyjádřena rovnicí :

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ \text{C (produkty)} - \sum \Delta G^\circ \text{ (výchozí látky)}$$

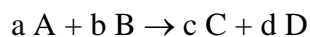
Standardní změna volné energie je definována při 25°C, tlaku 0,1 MPa a jednotkových aktivitách výchozích látek a produktů.

Standardní stav při biochemických reakcích navíc obsahuje podmínku, že se jedná o vodné roztoky při pH 7.

Při posuzování uskutečnitelnosti chemických reakcí je třeba vycházet z reálných podmínek zahrnujících aktuální koncentrace všech zúčastněných látek.

2.1.2 Vztah mezi Gibbsovou energií a rovnovážnou konstantou

Pro následující chemickou rovnici :



lze vyjádřit změnu Gibbsovy energie v závislosti na rovnovážné konstantě následujícím vztahem :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln\left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}\right) = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K$$

V rovnovážném stavu platí $\Delta G = 0$ tj.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln K$$

Změna Gibbsovy energie určuje, zda bude reakce při daném složení reakční směsi, při daném konstantním tlaku a teplotě probíhat v určitém směru samovolně. Při spontánním průběhu chemických reakcí jsou preferovány takové děje, při nichž :
 se uvolňuje při vzniku nových vazeb nejvíce tepla a tyto vazby v produktech jsou silnější než ve výchozích látkách
 při nichž vznikají ve srovnání s výchozími látkami produkty méně uspořádané
 Z II.věty termodynamické vyplývá vztah :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

kde ΔH° = **standardní změna entalpie**

(množství energie vyměněné systémem ve formě reakčního tepla).

- Je-li $\Delta H^{\circ} < 0$ jedná se o **exotermickou reakci** při níž se reakční teplo uvolňuje (při reakci vznikají pevnější vazby)
- Naopak pokud je $\Delta H^{\circ} > 0$ jde o **endotermickou reakci** při níž se teplo spotřebovává (ve výchozích látkách jsou pevnější vazby než v produktech)

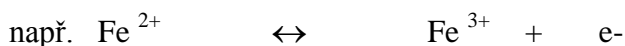
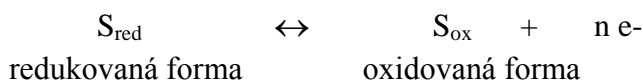
$T\Delta S^{\circ}$ vyjadřuje tendenci po dosažení maxima nahodilosti resp. neuspořádanosti :

- Je-li $T\Delta S^{\circ} > 0$ je pravděpodobnost konečného stavu vyšší než počátečního a **konečný stav je méně uspořádaný**.
Samovolný průběh reakce je **entropicky zvýhodněn**.
- Při $T\Delta S^{\circ} < 0$ je pravděpodobnost konečného stavu nižší než počátečního, resp.konečný stav je **uspořádanější**.
Samovolný průběh reakce je **entropicky nevýhodný**.
Aby byla splněna podmínka $\Delta G < 0$ musí být reakce exotermická a $\Delta H^{\circ} > T\Delta S^{\circ}$.
- Pokud je $\Delta G < 0$ probíhají chemické reakce **samovolně** - jsou **exergonické**.
- V případě, že $\Delta G > 0$ chemické reakce **neprobíhají samovolně** - jsou **endergonické**.
K tomu, aby mohly probíhat, musí být spřaženy s exergonickou reakcí, z níž odebírají energii.
- Při $\Delta G = 0$ je systém je v rovnováze – **vratná reakce**

2.2 Elektrochemické oxidačně redukční potenciály (redox-potenciály)

2.2.1 Petersova rovnice

Pro následující oxidační reakci :



má Petersonova rovnice tento tvar :

$$E = E^\circ + (RT/nF) \cdot \ln(c_{S_{\text{ox}}} / c_{S_{\text{red}}})$$

kde E° je *standardní oxidačně-redukční potenciál* .

Je definován jako potenciál elektrody z ušlechtilého kovu ponořené do roztoku o jednotkové aktivitě všech reagujících látek SH_2 , S a H^+ vztažený k standardní vodíkové elektrodě.

Z Petersovy rovnice vyplývá, že je roven potenciálu elektrody z ušlechtilého kovu ponořené do roztoku ekvimolární směsi redukováné (S_{red}) a oxidované (S_{ox}) formy látky. Při nízkých koncentracích lze aktivity redukováného a oxidovaného substrátu nahradit koncentracemi.

Pro biochemické reakce je výhodnější definovat standardní oxidačně-redukční potenciál E° při pH 7 ($H^+ = 10^{-7}$ mol/l) a atmosferickém tlaku 0,1 MPa.

Skutečný redoxpotenciál soustavy je závislý na poměru aktuálních koncentrací oxidované a redukováné formy.

R je *universální plynová konstanta*

T je *absolutní teplota*

n vyjadřuje *počet vyměněných elektronů*

F představuje *Faradayovu konstantu* (cca 96 400 C.mol⁻¹).

2.2.2 Vztah mezi standardní změnou Gibbsovy energie a rozdílem standardních elektrochemických potenciálů při oxidačně redukční reakci

Množství uvolněné energie vyjádřené změnou Gibbsovy energie je úměrné rozdílu redoxpotenciálů a počtu přenášených redukčních ekvivalentů.

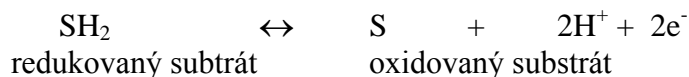
Rozdílu 0,1 V odpovídá zhruba 20 kJ .

$$\Delta G = nF \Delta E^\circ = -R T \cdot \ln K$$

Elektrony přecházejí samovolně ze systémů s negativnějším redoxním potenciálem (redukčních činidel) na systémy s vyšším redoxním potenciálem (oxidační činidla)

2.2.3 Oxidačně-redukční systém

Biologická oxidace substrátu má vždy charakter dehydrogenace, kdy se ze substrátu odštěpí 2H podle rovnice :



Oxidovaná a redukovaná forma substrátu tvoří oxidačně-redukční soustavu SH_2 / S , kterou lze charakterizovat hodnotou

standardního oxidačně-redukčního potenciálu.

Na redoxpotenciálech substrátové soustavy (SH_2 / S) a akceptorové soustavy (AH_2 / A) závisí, kterým směrem bude oxidačně-redukční reakce probíhat.

Při oxidaci jsou elektrony odnímány a jsou převáděny ze systémů elektronegativnějších na elektropozitivnější.

Má-li soustava SH_2 / S nižší redoxpotenciál než AH_2 / A bude reakce probíhat zleva doprava. SH_2 se bude oxidovat na S a A bude redukována na AH_2 .

Rovnice této oxidačně-redukční reakce se skládá ze dvou dílčích dějů:

1. oxidace (dehydrogenace) substrátové soustavy $\text{SH}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
2. redukce (hydrogenace) akceptorové soustavy $\text{A} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{AH}_2$
sumární rovnice oxidoredukční reakce $\text{SH}_2 + \text{A} \leftrightarrow \text{AH}_2 + \text{S}$

- V biologických systémech je nejelektropozitivnější soustava $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ (+ 0,8 V).
- Hodnoty standardních redoxpotenciálů organických substrátů buněčného metabolismu se pohybují v rozmezí -0,7 V až 0 V. Proto mohou být všechny organické látky oxidovány kyslíkem.
- V nepřítomnosti kyslíku při fermentaci se uplatňují redoxpotenciály substrátových oxidoredukčních soustav, mezi kterými jsou jen malé rozdíly.
- Rozdíl redoxpotenciálů 0,3 V stačí k syntéze jedné molekuly ATP ($\Delta G = 50 \text{ kJ/mol}$).
- Soustavy $\text{NADP}^+ / \text{NADPH}$ a $\text{NAD}^+ / \text{NADH}_2$ mají zhruba stejný standardní redoxpotenciál $E^{\circ'}$ (-0,4 V), ale mají odlišnou funkci v metabolismu.
- NAD^+ se účastní hlavně katabolických drah (fermentace a respirace) a $\text{NADPH} + \text{H}^+$ reduktivních anabolických dějů..

2.2.4 Substrátové oxidačně-redukční soustavy v buňce

Soustava	Rovnice a poznámka
$\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^{\circ'} = +0,81 \text{ V}$
	Tato soustava má nejvyšší standardní redoxpotenciál ze všech přirozeně se vyskytujících substrátových soustav. Zleva doprava probíhá reakce při fotosyntéze zelených rostlin a v opačném směru při respiraci.
nasycená / nenasycená	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \leftrightarrow \text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $+ 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

sloučenina	sukcinát	fumarát	$E^{\circ'} = 0,0 \text{ V}$
alkohol / aldehyd resp. hydroxy-kyselina / oxokyselina	$\text{HOOC-CH(OH)-COO}^- \leftrightarrow \text{HOOC-CO-COO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$		$E^{\circ'} = -0,2 \text{ V}$
	laktát	pyruvát	
	soustavy laktát / pyruvát, ethanol / acetaldehyd, malát / oxalacetát		$E^{\circ} \cong -0,2\text{V}$
	β-hydroxybutyrát / acetoacetát		$E^{\circ'} = -0,35 \text{ V}$
dehydrogenace provázená dekarboxylací	Oxidace hydroxylové skupiny vícesytné karboxylové kyseliny provázená dekarboxylací :		
	isocitrát → α-ketoglutarát + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ + CO ₂		$E^{\circ'} = -0,38 \text{ V}$
	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-COO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{CO}_2$		$E^{\circ} = -0,33 \text{ V}$
malát	pyruvát		
oxosloučenina / karboxylová kyselina			
aldehyd / karboxylová kyselina	glyceraldehyd-3-fosfát + H ₂ O ↔ 3-fosfoglycerát + 3 H ⁺ + 2 e ⁻		$E^{\circ} = -0,54\text{V}$
α-oxokyselina / karboxylová kyselina + CO₂	$\text{CH}_3\text{-CO-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{CO}_2$		$E^{\circ} = -0,65 \text{ V}$
	pyruvát	acetát	
α-oxoglutarát / sukcinát + CO₂	α-oxoglutarát + H ₂ O ↔ sukcinát + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ + CO ₂		$E^{\circ} = -0,65 \text{ V}$
	Tato dvojice má nižší redoxpotenciály než soustava molekulární vodík / protony. . Protony proto mohou být využívány jako akceptory elektronů za vzniku molekulárního vodíku a energie.		
	H ₂ ↔ 2H ⁺ + 2 e ⁻		$E^{\circ} = -0,41 \text{ V}$

Elektrochemické potenciály oxidoredukčních soustav			
oxidovaná forma	redukována forma	n	E°' (V)
1/2 O ₂	H ₂ O	2	0,82
SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	2	0,48
NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	2	0,42
cyt a 3 (Fe ³⁺)	cyt a 3 (Fe ²⁺)	1	0,39
O ₂	H ₂ O ₂	2	0,3
ubichinon	ubichinol	2	0,05
fumarát	sukcinát	2	0,03
FAD	FADH ₂ (flavoprot)	2	0
oxalacetát	malát	2	-0,17
pyruvát	laktát	2	-0,19
acetaldehyd	ethanol	2	-0,2
S	H ₂ S	2	-0,23
lipoová kyselina	dihydrolipoová kys.	2	-0,29
NAD ⁺	NADH	2	-0,32
NADP ⁺	NADPH	2	-0,32
acetoacetát	3-hydroxybutyrát	2	-0,35
H ⁺	1/2 H ₂	1	-0,42
acetát	acetaldehyd	1	-0,58

Tabulka 1 : Elektrochemické potenciály oxidoredukčních soustav

2.3 Oxidoreduktasy

Enzymy z třídy oxidoreduktas nekatalyzují přímou interakci dvou substrátových redoxních systémů, ale přenos redukčních ekvivalentů na koenzym nebo prostetickou skupinu enzymu.

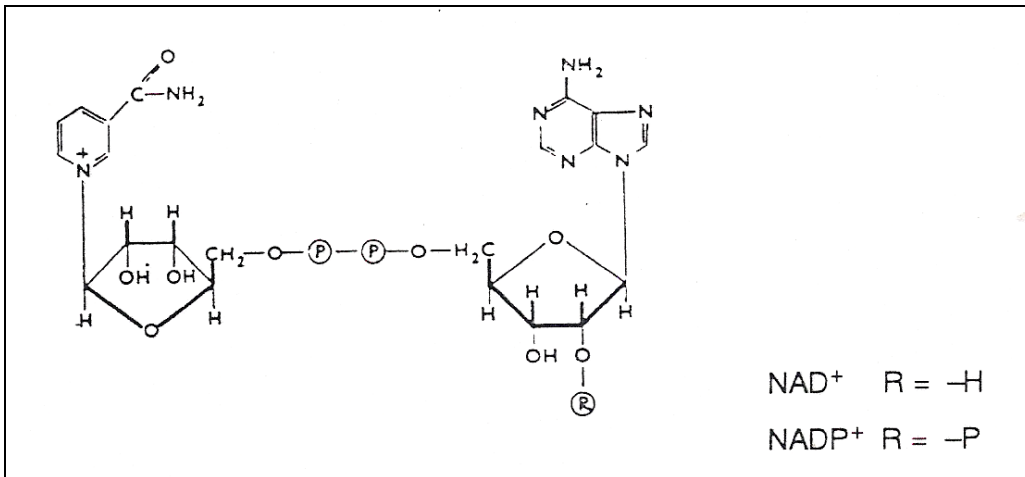
2.3.1 Kofaktory transhydrogenas

2.3.1.1 Pyridinové (nikotinamidové) dinukleotidy

Kofaktory	Chemická struktura
Pyridinové (nikotinamidové) dinukleotidy – NAD ⁺ , NADP ⁺	nikotinamid – ribosa – fosfát- fosfát – - - ribosa – adenin

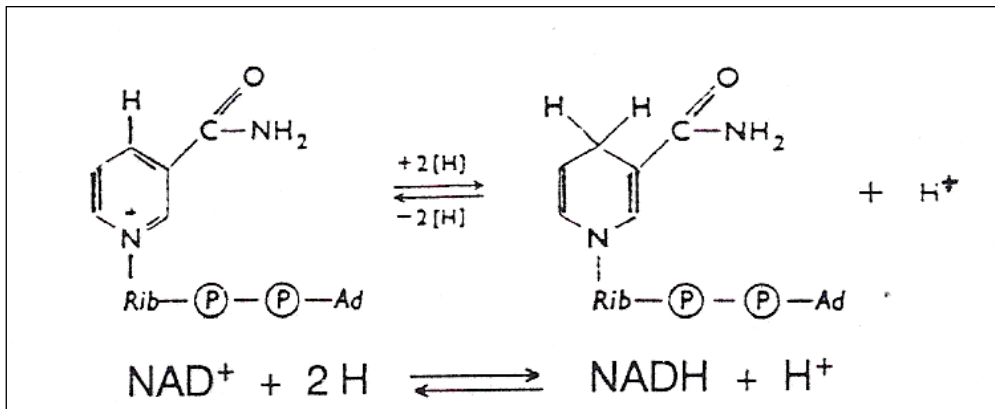
2.3.1.1.1 Struktura pyridinových transhydrogenas

Pyridinový nikotinamidový kruh je spojen β -N glykosidickou vazbou s ribosou, jejíž OH skupina na pátém uhlíku je esterifikovaná kyselinou fosforečnou. Tento nukleotid je spojen fosfoanhydridovou vazbou s druhým nukleotidem adenosin-5-fosfátem za vzniku dinukleotidu. V případě NADP^+ je v ribose adenosinu OH- skupina na druhém uhlíku esterifikována kyselinou fosforečnou.



Obrázek 3 : NAD^+ a NADP^+ - chemická struktura

Nikotinamid je pro lidský organismus esenciální složkou NAD^+ , která musí být přijímána potravou (vitamín B 3)



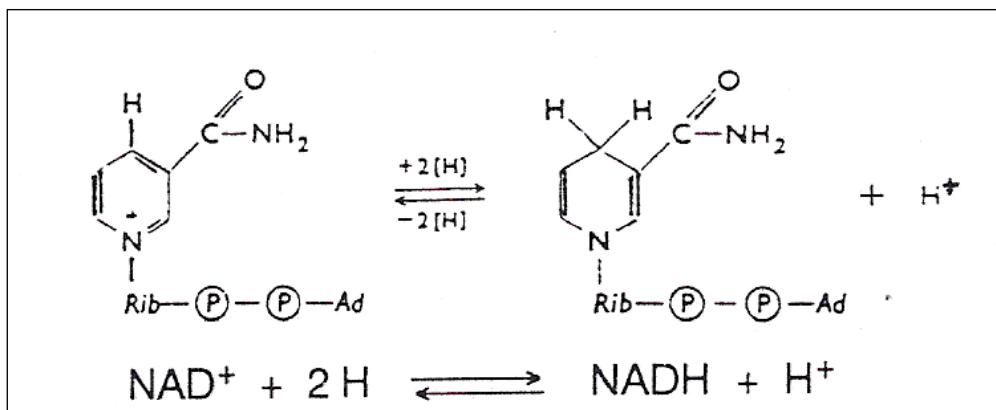
Obrázek 4 : Funkce NAD^+ v transhydrogenačních reakcích

2.3.1.1.2 Funkce pyridinových transhydrogenas

Důsledkem toho ztrácí heteroatom dusíku kladný náboj a pyridinový kruh pozbývá svůj aromatický charakter.

Ten je provázen změnou spektrálních vlastností v UV oblasti s širokým absorpčním maximem $\text{NADH} + \text{H}^+$ a $\text{NADPH} + \text{H}^+$ při 340 nm, zatímco NAD^+ a NADP^+ při této

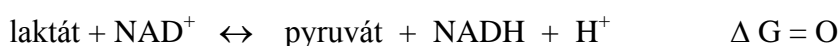
vlnové délce neabsorbuje. Tato skutečnost je široce využívána v analytické chemii



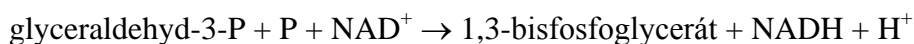
Obrázek 5 : Funkce NAD^+ v transhydrogenačních reakcích

2.3.1.1.3 Biologický význam pyridinových transhydrogenas

- Rovnováha je závislá na pH a při kyselém pH se posouvá doleva.
- Dehydrogenace substrátu spojené s dekarboxylací mohou probíhat pouze tehdy, když je redoxpotenciál koenzymové soustavy $\text{NAD}^+ / \text{NADH}$ vysoký (oxidovaná forma převažuje nad redukovanou) a naopak substrátové soustavy SH_2 / SH nízký (redukovaná forma převažuje nad oxidovanou).



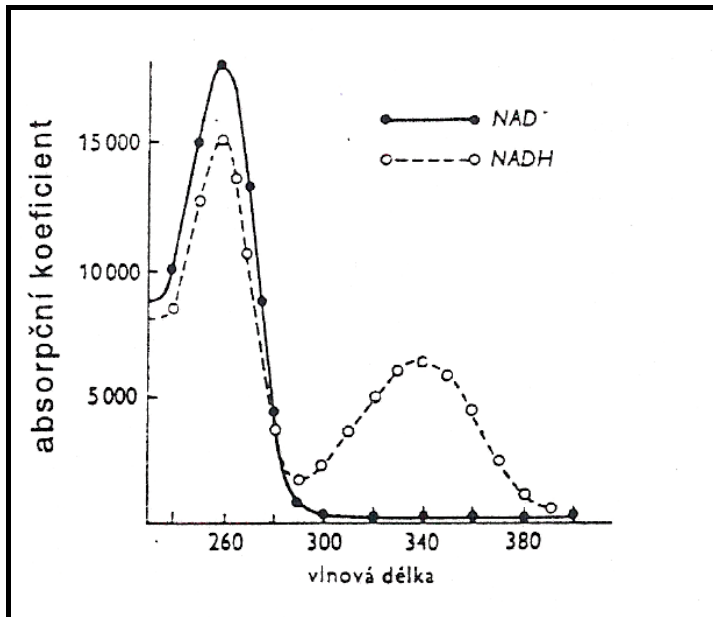
- U soustav **oxosloučenina / karboxylová sloučenina** je redoxpotenciál velmi nízký. Při reakci se uvolňuje velké množství energie, která kdyby nebyla využita, odcházela by ve formě tepla. Energie je využita pro pohon substrátové fosforylace vedoucí k syntéze makroergického substrátu.



Produkováný **makroergický acylfosfát** (3-fosfoglyceroylfosfát) je schopen při hydrolýze uvolnit až $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- NAD^+ je koenzymem většiny dehydrogenas citrátového cyklu, glykolýzy, zčásti β -oxidace mastných kyselin, dehydrogenas aminokyselin atd. NADP^+ slouží v redukované formě **$\text{NADPH} + \text{H}^+$** jako donor vodíků při redukčních hydrogenačních reakcích biosyntetických drah

např. při syntéze mastných kyselin, cholesterolu atd.



Obrázek 6 : Spektrální vlastnosti NAD^+ a $\text{NADH} + \text{H}^+$

2.3.1.2 Flavinové nukleotidy (FMN) a dinukleotidy (FAD)

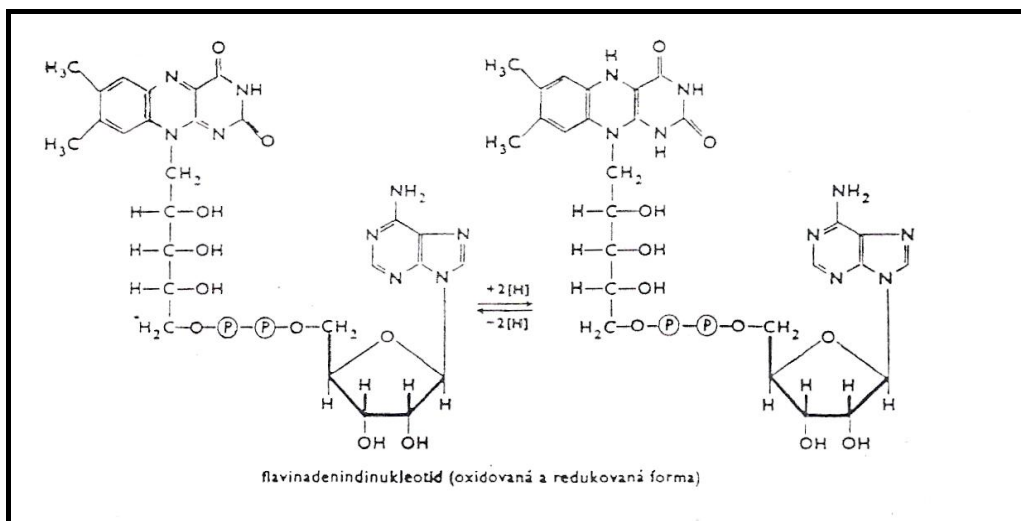
2.3.1.2.1 Struktura flavinových nukleotidů a dinukleotidů

6,7-dimethylisoalloxazin – ribitol	riboflavin (vitamín B 2)
6,7-dimethylisoalloxazin – ribitol–fosfát	flavinmononukleotid (FMN)
6,7-dimethylisoalloxazin – ribitol–fosfát–fosfát–ribosa-adenin	flavinadenindinukleotid (FAD)

2.3.1.2.2 Funkce flavinových oxidoreduktas

Flavinové nukleotidy a dinukleotidy jsou prostetickou skupinou oxidoreduktas, to znamená, že jsou kovalentní vazbou pevně spojeny s proteinovou částí enzymu (apoenzymem).

Oxidoredukční děj při transhydrogenačních reakcích probíhá v isoalloxazinové části struktury FMN, FAD. Přijetím dvou vodíků za vzniku FMNH_2 resp. FADH_2 se ruší konjugovaný systém dvojných vazeb a redukované formy ztrácí charakteristické žluté zbarvení.



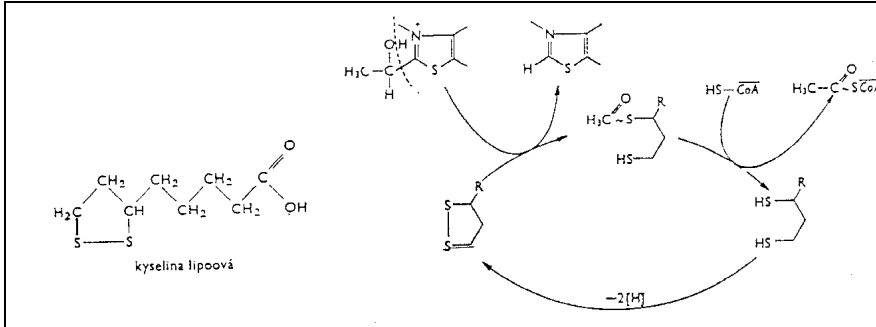
Obrázek 7 : FAD- Chemická struktura

2.3.1.2.3 Biologický význam flavinových transhydrogenas s prostetickou skupinou FAD nebo FMN

- Jsou akceptory vodíku především pro soustavy nasycená / nenasyčená sloučenina
- V citrátovém cyklu při přeměně sukcinátu na fumarát je FAD prostetickou skupinou sukcinátdehydrogenasy
- Při β -oxidaci participuje FAD při dehydrogenaci acyl-CoA na enoyl-CoA v reakci katalyzované acyl-CoA dehydrogenasou
- V multienzymovém pyruvátdehydrogenasovém komplexu se uplatňuje při reoxidaci lipoamidu v reakci katalyzované dihydrolipoyldehydrogenasou.
- Jsou pevně vázány v mitochondriální membráně
- Redoxní potenciál redoxních reakcí při jejichž katalýze se uplatňují se blíží nule.
- Rozpustné flavinové dehydrogenasy s nízkým redoxpotenciálem mohou zprostředkovávat redukci NAD^+ nebo NADP^+ (např. ferredoxin-NADPH –oxidoreduktasa redukuje NADP^+ v chloroplastech při redoxpotenciálu $-0,4 \text{ V}$)

2.3.1.3 Kyselina lipoová

Uplatňuje se při oxidační karboxylaci α -oxokyselin.

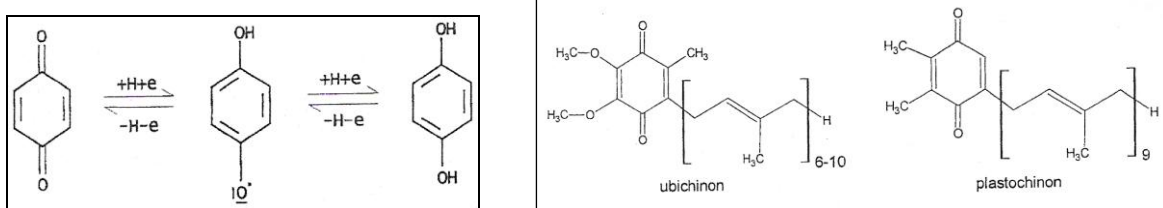


Obrázek 8 : Kyselina lipoová - chemická struktura

2.3.1.4 Benzochinony s isoprenoidním postranním řetězcem (koenzym Q)

Ubichinon a plastochinon slouží jako mobilní přenašeče elektronů a H atomů mezi oxidoreduktasami respiračního řetězce (**ubichinon**) a mezi oxidoreduktasami v thylakoidní membráně chloroplastů při světlé fázi fotosyntézy (**plastochinon**).

Je pro ně společná struktura 1,4-benzochinonu s postranním isoprenoidním řetězcem, který je určující pro lipofilní charakter těchto látek a umožňuje jim volně migrovat v hydrofobním prostředí fosfolipidové dvojvrstvy vnitřní mitochondriální membrány resp. thylakoidní membrány chloroplastu. Liší se povahou substituentů na chinonovém jádře a délkou polyisoprenového zbytku.



Obrázek 9 : Ubichinon a plastochinon - chemická struktura

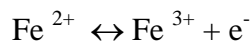
2.3.2 Koenzymy transelektronas

Do této skupiny patří proteiny :

- s nehemovým železem vázaným na S (FeS- proteiny tzv. *ferredoxiny*)
- obsahující cyklické tetrapyroly s koordinačně vázaným Fe (*hem*)

Funkce transelektronas

Projev transelektronas spočívá ve střídavém ukládání a uvolňování elektronů z 3 d orbitalů železa jako tranzitního kovu spojeném se změnou jeho oxidačního čísla.

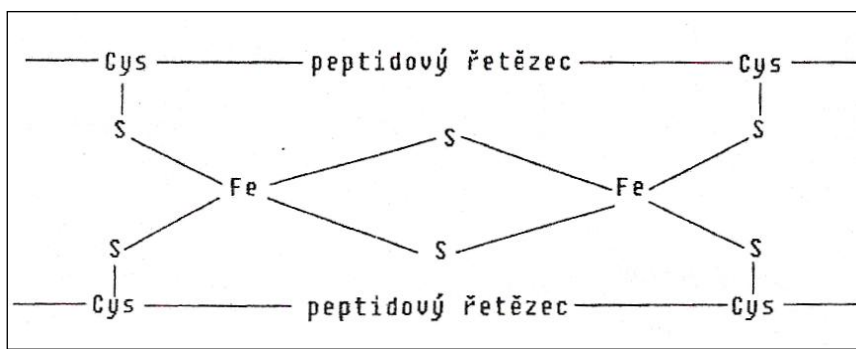


2.3.2.1 Proteiny s nehemovým Fe

Fe je na proteiny vázáno prostřednictvím atomů síry bez přítomnosti porfyrinového skeletu (**FeS-proteiny**).

Jsou součástí respiračního řetězce a fotosyntetického aparátu.

Uplatňují se také při fixaci atmosferického dusíku a oxidu uhličitého bakteriemi.

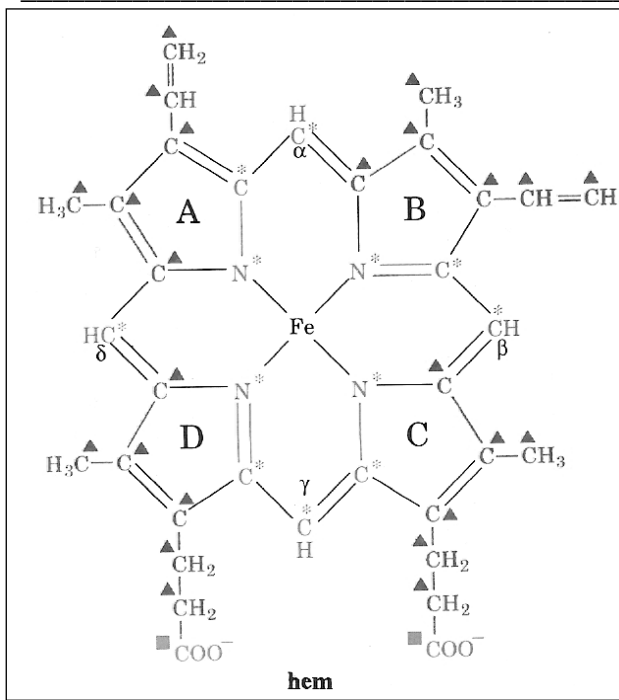


Obrázek 10 : FeS - proteiny

2.3.2.2 Proteiny s hemovým Fe

Hem obsahuje cyklickou rovinnou porfyrinovou strukturu tvořenou čtyřmi pyrollovými jádry spojenými methinovými můstky. K volným elektronovým párům na dusíku pyrollových jader je koordinačně vázán kation železa.

- V hemoglobinu a myoglobinu je železo ve formě Fe^{2+} a může reverzibilně vázat O_2
- V cytochromech se vyskytuje převážně ve formě Fe^{3+}
- Je součástí aktivního centra některých oxidoreduktas - peroxidas, katalas.

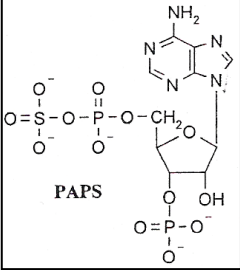


Obrázek 11 : Hem - chemická struktura

2.4 Makroergické substráty

Takto jsou označovány sloučeniny s vysokým obsahem chemické energie, kterou uvolňují při exergonickém hydrolytickém enzymaticky katalyzovaném štěpení. Uvolněná energie je využita pro endergonické děje probíhající v organismu (syntézu biomakromolekul, aktivní tranport iontů, pohyb atd.).

Do této skupiny patří :

enolfosfáty	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}=\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{OPO}_3^{2-} \end{array}$	fosfoenolpyruvát
fosfoamidy	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{S}-\text{R}^1 \end{array}$	argininfosfát, kreatinfosfát
acylfosfáty	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OPO}_3^{2-} \end{array}$	např. 1,3-bisfosfoglycerát
thioestery	$\begin{array}{c} \text{NH}_2^+ \\ \\ \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-\text{PO}_3^{2-} \end{array}$	acetylkoenzym-A
polyfosfáty	 <p>PAPS</p>	např. ATP a ADP
fosfosulfáty	$\text{R}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{O}^-$	fosfoadenosylfosfosulfát

2.5 ATP jako univerzální přenašeč energie

2.5.1 Princip funkce univerzálních přenašečů energie

Přenašeče chemické energie jsou schopny transportovat energii z procesů uvolňujících energii (katabolické děje) do procesů energii spotřebovávajících (biosyntézy, mechanická práce, aktivní transport iontů proti koncentračnímu gradientu). Jako přenašeče energie v buňce jsou využívány makroergické **organické fosforečné estery** event. thioestery.

2.5.2 Hydrolýza ATP jako zdroj metabolicky využitelné energie

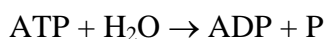
K uvolnění energie dochází při jejich **hydrolýze** provázené odštěpením fosfátu. Energetický zisk při této reakci vyplývá :

- z **poklesu elektrostatické odpudivosti** (repulze) negativních nábojů fosfátových skupin po odštěpení anorganického fosfátu. ATP je silnou kyselinou odštěpující čtyři protony z fosfátových skupin. Trifosfát je tedy zcela disociován. Čtyři negativní náboje na sebe působí značnou elektrostatickou odpudivou silou.
- z **nízké vnitřní energie** hydrolýzou odštěpeného **anorganického fosfátu** v důsledku stabilizace struktury delokalizací elektronů (rezonancí).
- Při odštěpení se zvyšuje počet možných rezonančních stavů a energie systému je proto nižší.

2.5.3 ATP jako jednotka metabolické energie

Změna ΔG° při hydrolýze ATP na ADP cca 33 kJ/mol je využívána **jako jednotka metabolické energie** pro posouzení množství energie uvolněné při katabolických dějích eventuelně spotřebované při dějích anabolických.

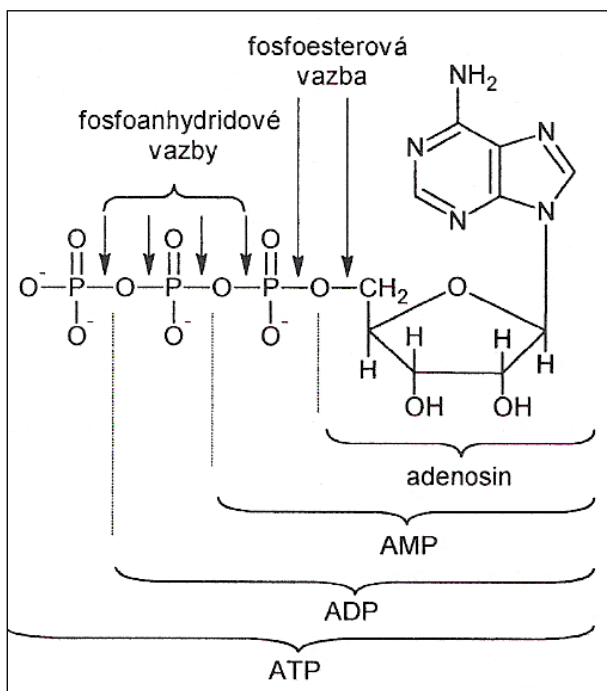
Hodnota ΔG° hydrolýzy ATP závisí na teplotě, pH, koncentraci Mg^{2+} . Množství energie, které se uvolní hydrolýzou ATP na ADP se v buňce v reálných podmínkách (např. koncentraci ATP a fosfátu okolo 0,01 mol/l a ADP 0,001 mol/l) liší od standardní změny volné energie $\Delta G^{\circ\prime} = -33$ kJ/mol a je vyšší cca 50 kJ/mol. Při štěpení ATP na AMP a pyrofosfát se může uvolnit dokonce 70 kJ/mol.



$$\Delta G = \Delta G^{\circ\prime} + RT \cdot \ln ([ADP] \cdot [P] / [ATP])$$

$$\Delta G = -33 \text{ kJ/mol} + (-17 \text{ kJ/mol}) = -50 \text{ kJ/mol}$$

- Množství uvolněné energie bude tím větší, čím vyšší bude koncentrace ATP vzhledem k ADP.
- Tento poměr je odlišný v různých buňkách a mění se při změnách fyziologického stavu buňky.
- ATP má obrovský metabolický obrát. Syntetizované ATP je ihned využíváno.
- ATP je allosterickým inhibitorem enzymů katabolických drah zvláště glykolýzy a citrátového cyklu.
ADP a AMP jsou naopak aktivátory katabolických drah.



Obrázek 12 : ATP - chemická struktura

2.5.4 Využití energie ATP

Energie ATP se využívá např. pro :

- **aktivaci molekul** při vstupu do metabolických drah
- **osmotickou práci** - transport látek přes membrány proti koncentračnímu gradientu
- **mechanickou práci** např. svalovou kontrakci
- **syntézu biomakromolekul**

2.5.5 Energetický náboj

Energetický náboj (Energy charge) je vyjádřen poměrem součtu makroergních vazeb

v soustavě k celkové koncentraci adeninových nukleotidů :

$$\text{energetický náboj} = ([\text{ATP}] + 0,5 [\text{ADP}]) / ([\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}])$$

- Pokud je v buňce z nukleotidů pouze ATP nabývá energetický náboj hodnoty 1.
- V případě, že je přítomno pouze AMP je jeho hodnota 0.
- Koeficient 0,5 u ADP ukazuje, že jeho štěpení na AMP vede ve srovnání s ATP k polovičnímu zisku energie.
- Pokles koncentrace ATP stimuluje katabolické děje a jeho vzestup naopak děje anabolické

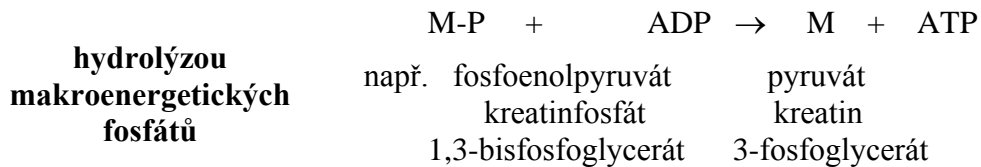
2.5.6 Způsoby tvorby ATP

ATP vzniká :

- a) **substrátovou fosforylací**
- b) **fosforylacemi spřaženými s tokem elektronů a protonů**

2.5.6.1 Substrátová fosforylace

Substrátová fosforylace je jediným mechanismem syntézy ATP v buňkách s fermentačním typem metabolismu .V daném případě je energie uvolňována :



Syntéza GTP je z energetického hlediska ekvivalentní syntéze ATP, jelikož GTP může být na ATP převedeno bez nároků na energii.



2.5.6.2 Fosforylace spřažené s tokem elektronů a protonů

Hybnou silou syntézy ATP je **přenos elektronů v multienzymovém komplexu oxidoreduktas** ze soustav s negativnějším redoxním potenciálem na soustavy s kladnějším redoxním potenciálem provázený tvorbou protonového gradientu.

oxidační fosforylace	Zdrojem elektronů a protonů jsou dehydrogenační reakce provázející katabolické děje při odbourávání organických látek (chemoorganotrofy) nebo z oxidace anorganických látek (chemolithotrofy)
fotofosforylace	Elektrony pocházejí z molekul chlorofylu excitovaných absorbovanými fotony slunečního záření.

- Proton-motivní síla vzniká jako důsledek vzniku gradientu elektrochemických potenciálů protonů na obou stranách biomembrán v mitochondriích, thylakoidech a na buněčných membránách nefermentujících mikroorganismů.
- Energeticky dotuje endergonickou syntézu ATP probíhající za pomoci membránových ATPas (**membránová fosforylace**).
- ATP slouží buňkám jako universální přenašeč energie z exergonických dějů do všech procesů, které energii spotřebovávají.

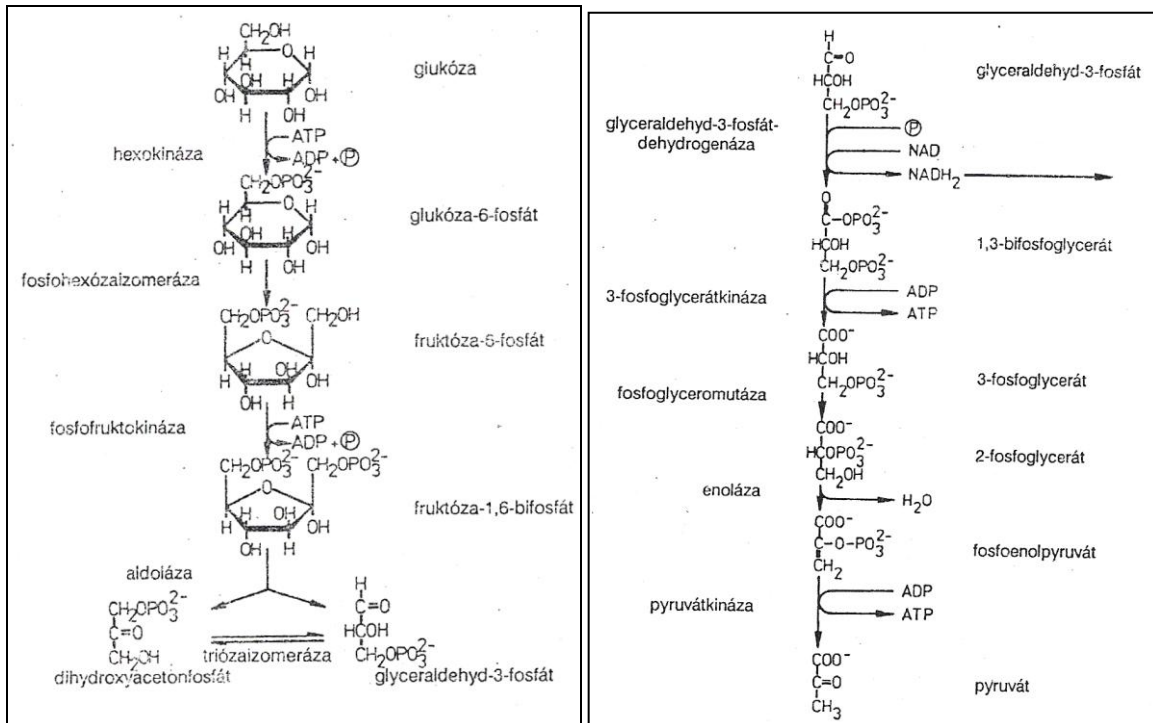
3. Přehled vybraných metabolických drah

3.1 Glykolýza

princip	katabolický rozklad glukosy odehrávající se v cytoplasmě. Zahrnuje deset enzymaticky katalyzovaných reakcí.
výchozí látka	glukosa
konečný produkt	2 molekuly pyruvátu
lokalizace	cytosol
význam	a) uvolněná energie je transformována do ATP. b) jsou produkovány tříuhlíkaté stavební molekuly (triosafosfáty)
reakční průběh glykolýzy	
1. aktivace glukosy dvojnásobnou fosforylací za spotřeby dvou ATP	1) α -D-glukopyranosa je fosforylována ATP na glukosa-6-P za katalýzy hexokinasou. Pro reakci je nutná přítomnost Mg^{2+} kationtů. Fluoridové anionty tento enzym inhibují.
	2) glukosa-6-P isomeruje za katalýzy glukosa-6-P-isomerasou na fruktoso-6-fosfát
	3) fruktosa-6-P je fosforylován ATP za katalýzy fosfofruktokinasou na fruktoso-1,6-difosfát.
2. štení fosforylované hexosy na dva triosafosfáty	4) fruktosa-1,6-difosfát je aldolasou štěpen (obrácená aldolová kondenzace) na glyceraldehyd-3-fosfát a dihydroxyaceton-3-fosfát
	5) rovnováha mezi převládajícím dihydroxyacetonfosfátem (96%) a glyceraldehyd-3-P je udržována za katalýzy triosafosfátisomerasou
3. oxidace triosafosfátů a syntéza dvou ATP	6) glyceraldehyd-3-P je dehydrogenován na 3-fosfoglycerovou kyselinu za katalýzy glyceraldehyd-3-P-dehydrogenasou. Akceptorem vodíků je NAD^+ za tvorby $NADH + H^+$.
	7) 3-fosfoglycerová kyselina je esterifikována kyselinou fosforečnou na 1,3-difosfoglycerovou kyselinu
	8) 1,3-difosfoglycerová kyselina odevzdá fosfát ADP za vzniku ATP (substrátová fosforylace) a katalýzy fosfoglycerátkinasou. Produktem je 3-fosfoglycerová kyselina.
	9) 3-fosfoglycerová kyselina isomeruje za katalýzy

Aerobní respirace

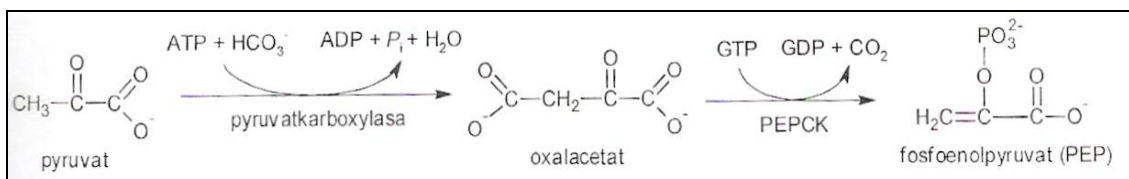
	fosfoglyceromutasou na 2-fosfoglycerovou kyselinu.
	10) 2- fosfoglycerová kyselina dehydratuje za katalýzy enolasy na 2-fosfoenolpyruvát
	11) Fosfoenolpyruvát substrátovou fosforylací produkuje z ADP ATP a přitom přechází na pyruvát. Reakci katalyzuje pyruvátkinasa.
zisk energie	$2 \text{ ATP} + 2 \text{ NADH} + \text{H}^+$
regenerace NAD^+	za anaerobních podmínek probíhá fermentace reoxidací NADH na laktát za katalýzy laktátdehydrogenasy (LDH) nebo při přeměně na ethanol (kvasinky) Za aerobních podmínek je NAD^+ regenerováno oxidační fosforylací
regulace glykolýzy	<ul style="list-style-type: none"> • Z hlediska kinetiky glykolýzy je určující aktivita fosfofruktokinasy (PFK).
	<ul style="list-style-type: none"> • AMP a ADP jsou allosterickými aktivátory PFK , což se uplatňuje při vyšších energetických nárocích organismu
	<ul style="list-style-type: none"> • ATP a citrát působí inhibičně.



Obrázek 13 : Glykolýza

3.2 Glukoneogenese

princip glukoneogenese	- biosyntéza (novotvorba) glukosy z nesacharidických prekursorů. Většina reakcí glykolýzy probíhá v obou směrech (zvrtně) až na tři kinasové reakce, které jsou ireverzibilní (reakce katalyzované hexokinasou, fosfofruktokinasou a pyruvátkinasou). Zpětná reakce musí probíhat za katalýzy odlišným enzymem nebo oklikou (vznik fosfoenolpyruvátu přes oxalacetát).
konečný produkt	glukosa
výchozí látky	pyruvát, laktát, glycerol, glukogenní aminokyseliny, všechny meziprodukty citrátového cyklu (po cyklické přeměně na oxalacetát)
reakční průběh glukoneogenese :	enzymy
1) karboxylace pyruvátu na oxalacetát	pyruvátkarboxylasa s biotinem jako prostetickou skupinou ve funkci akceptoru CO ₂ (spotřeba 1 ATP)
2) přeměna oxalacetátu na fosfoenolpyruvát	fosfoenolpyruvátkarboxykinasa (spotřeba 1 GTP)
3) hydrolýza fruktosa-1,6-difosfátu	fruktosa-1,6-bisfosfatasa - ve směru glykolýzy katalyzuje enzym fosfofruktokinasa
4) hydrolýza glukosa-6-fosfátu na glukosu a fosfát	glukosa-6- fosfát-fosfatasa - v opačném směru glykolýzy katalyzuje hexokinasu

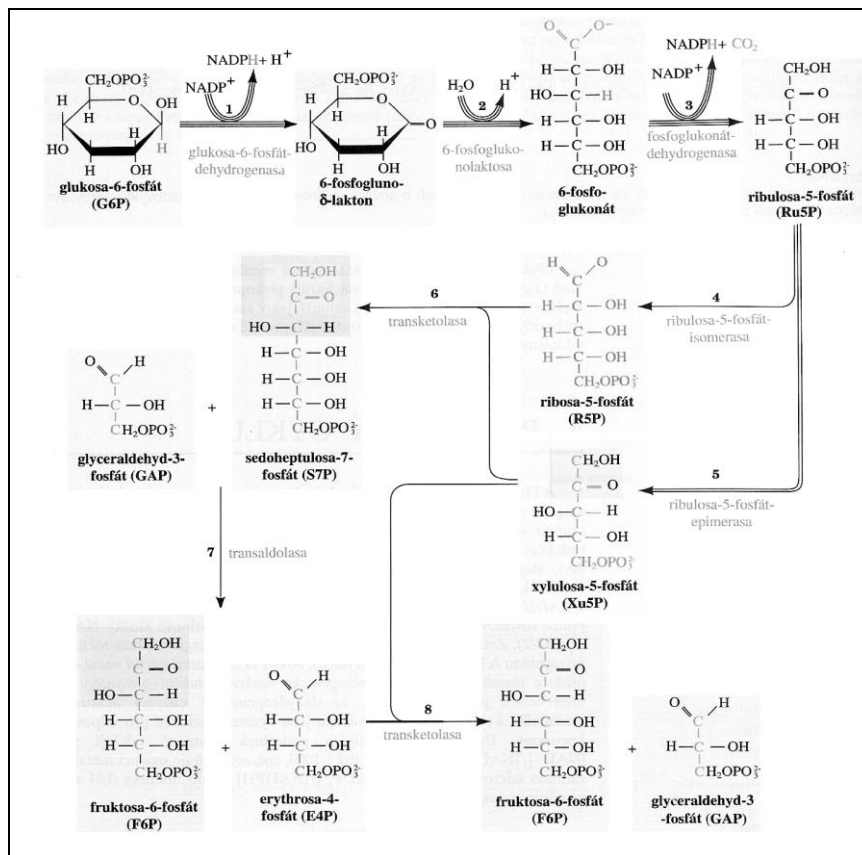


Obrázek 14 : Syntéza fosfoenolpyruvátu z pyruvátu

3.3 Pentosový cyklus (hexosamonofosfátový zkrat)

princip	aerobní katabolický děj
výchozí látka	glukosa
konečný produkt	pentosafosfáty a NADPH
lokalizace	cytosol
biologický význam	<ul style="list-style-type: none"> • přímá oxidace hexos na CO₂ a H₂O bez zahrnutí citrátového cyklu a respiračního řetězce. $\text{glukosa-6-P} + 12 \text{ NADP}^+ + 7 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 12 \text{ NADH} + \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ <ul style="list-style-type: none"> • vznik pentos potřebných pro tvorbu nukleotidů a nukleových kyselin • zdroj redukovaného koenzymu NADPH, který se využívá jako redukční činidlo při hydrogenačních reakcích v biosyntetických procesech • poskytuje intermediáty pro biosyntézy • získání energie $\text{glukosa-6-P} + 2 \text{ NADP}^+ \rightarrow \text{ribulosa-5-fosfát} + 2 \text{ NADPH} + \text{H}^+ + \text{CO}_2$
reakční průběh pentosového cyklu	
A) oxidativní dekarboxylace hexosy na pentosu	1) fosforylace glukosy na glukosa-6-fosfát za katalýzy hexokinasou
	2) oxidace na 6-fosfoglukono-δ-lakton za katalýzy glukosa-6-P-dehydrogenasou. Akceptorem H při dehydrogenační reakci je NADP ⁺ a vzniká NADPH + H ⁺
	3) hydrolýza laktonu na 6-fosfoglukonát za katalytického účinku laktonasy.
	4) oxidační dekarboxylace na ribosa-5-fosfát za současné redukce NADP ⁺ na NADPH + H ⁺
B) přeměna skeletu pentosy - ribosa-5-fosfátu	5) epimerací na xyluloso-5-fosfát
	6) isomerací aldosy (ribosa-5-fosfátu) na ketosu ribuloso-5-fosfát
C) regenerace	Děje se za účinku specifických transferas přenášejících

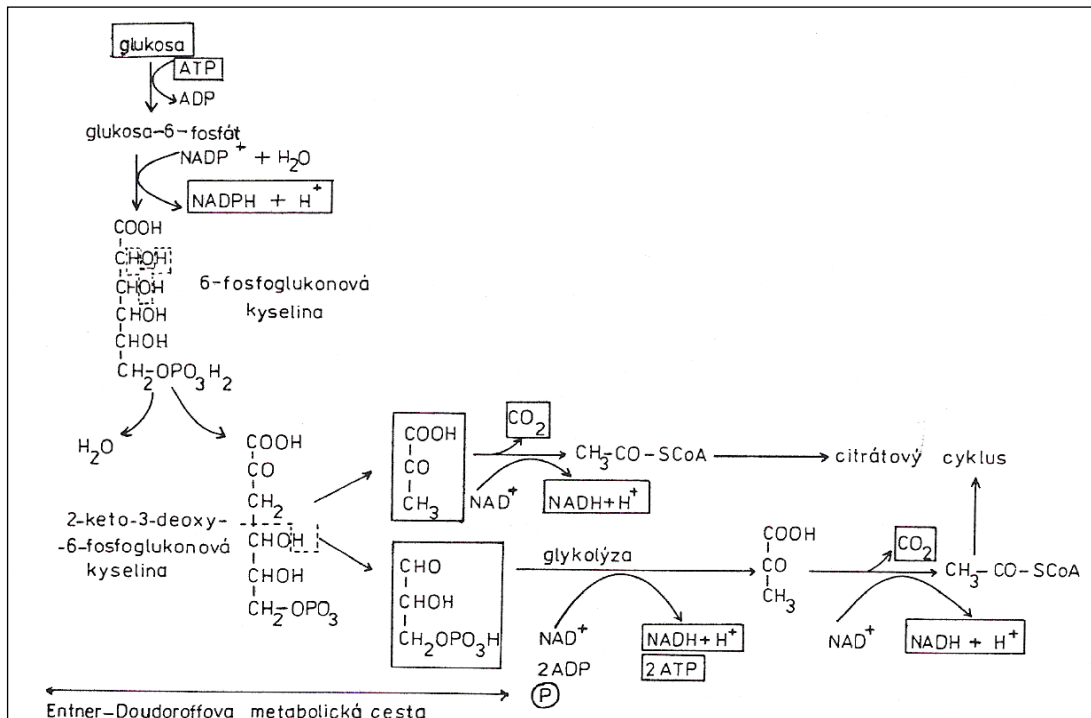
<p>glukosy z nevyužitých pentosafosfátů</p>	<p>dvouuhlíkaté fragmenty (transketolasa) a tříuhlíkaté fragmenty (transaldolasa)</p>
<p>zisk energie při pentosovém cyklu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • NADPH + H⁺ může předat vodíky NAD⁺ za vzniku NADH + H⁺. • Maximální zisk energie při úplné oxidaci glukosy na CO₂ je 36 ATP (12 x 3 ATP) • Výtěžek energie po odečtení spotřeby 1 ATP pro vstupní fosforylaci je 35 ATP. <p>Podíl energie získané pentosovým cyklem je např. <i>Candida utilis</i> 30%, zatímco u <i>Saccharomyces cerevisiae</i> činí pouze 1%.</p>
<p>regulace pentosového cyklu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • ovlivněním aktivity glukosa-6-fosfátdehydrogenasy změnou hladiny NADP⁺ • specifita enzymů je odlišná pro NADPH (využití v biosyntézách) a NADH (v katabolických dějích). Umožňuje to nezávislou regulaci biosyntetických a katabolických dějů.



Obrázek 15 : Pentosový cyklus

3.4 Ketodeoxyglukonátová (Entnerova-Doudoroffova) metabolická dráha

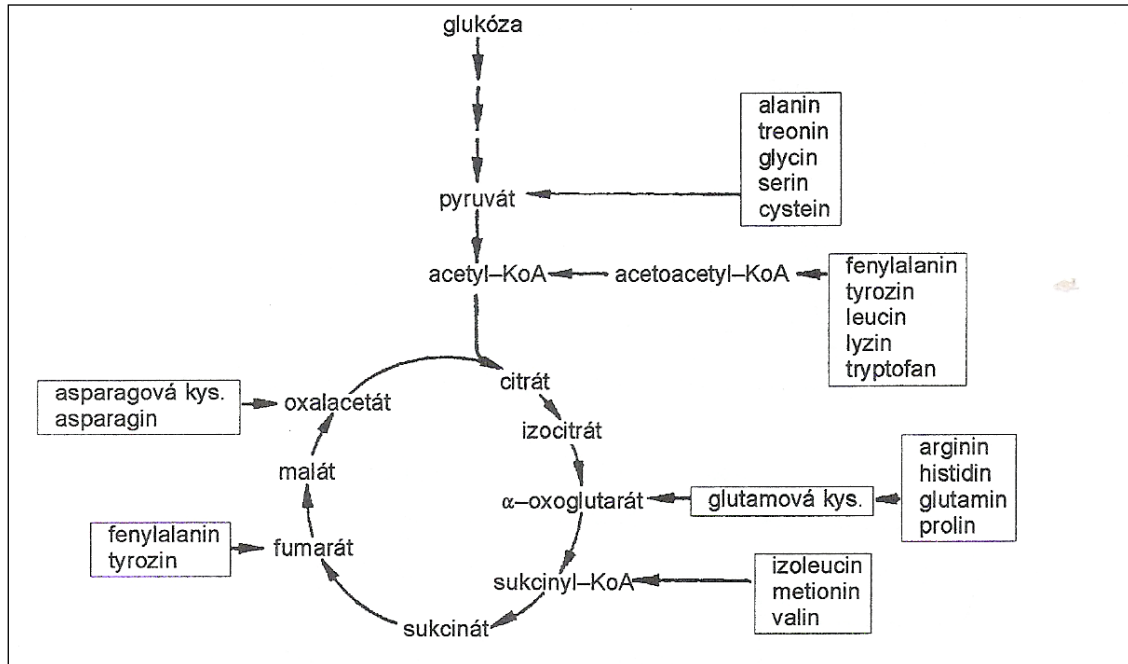
princip	Od glykolýzy se liší v tvorbě 2-oxo-3-deoxy-6-fosfoglukonátu a jeho štěpení na glyceraldehyd-3-P a pyruvát
výchozí látka	glukosa
konečný produkt	pyruvát
organismy	Vyskytuje se zvláště u G ⁻ bakterií. Zahrnuje jak - striktně aerobní rody <i>Pseudomonas</i> , <i>Xanthomonas</i> , <i>Azotobacter</i> , <i>Rhizobium</i> , <i>Agrobacterium</i> , tak i - fakultativně anaerobní – <i>Zymomonas</i> (přeměna pyruvátu na ethanol)
zisk energie	poloviční energetický výtěžek v porovnání s glykolysou
reakční průběh ketodeoxyglukonátové metabolické dráhy	
1) fosforylace glukosy na glukoso-6-fosfát	za katalýzy hexokinasou , což je stejná vstupní reakce jako u glykolýzy a pentosového cyklu .
2) glukosa-6-fosfát je dehydrogenován na 6-fosfoglukonovou kyselinu	Akceptorem vodíků je NADP ⁺ za tvorby NADPH + H ⁺ Tato reakce se rovněž uplatňuje v pentosovém cyklu.
3) z 6-fosfoglukonátu je eliminována voda za vzniku 2-oxo-3-deoxy-6-fosfoglukonátu	Reakci katalyzuje specifická dehydratasa
4) štěpení 2-oxo-3-deoxy-6-fosfoglukonátu	za katalýzy aldolasou na glyceraldehyd-3-P a pyruvát
5) přeměna glyceraldehyd-3-P na pyruvát	analogicky glykolýze za vzniku 2 ATP a NADH+H ⁺
navazující dráhy :	Na tuto katabolickou dráhu dále navazuje : 6) přeměna pyruvátu na acetyl-CoA 7) citrátový cyklus 8) NADPH a NADH vstupují do dýchacího řetězce za vzniku 6 ATP.



Obrázek 16 : Ketodeoxyglukonátová dráha (Enter – Doudoroffova)

3.5 Katabolismus aminokyselin

aminokyseliny	katabolismus
<p>ketogenní aminokyseliny (leucin a lysin)</p>	<p>Jsou přeměňovány na acetyl-CoA , který může být dále využíván jako prekursor k syntéze ketolátek (kyseliny acetoctové, β-hydroxymáselné a acetonu) a mastných kyselin. Z acetyl-CoA nemohou být syntetizovány sacharidy.</p>
<p>glukogenní aminokyseliny</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Jsou přeměňovány na některý z prekursorů glukosy (pyruvát, oxalacetát, 2-oxoglutarát, sukcinyl-CoA, fumarát). • Pět aminokyselin je současně glukogenních a ketogenních (fenylalanin, tyrosin, leucin, lysin, tryptofan)



Obrázek 17 : Glukogenní a ketogenní aminokyseliny

3.6 Využití pyruvátu

Pyruvát se uplatňuje při :

- **oxidační dekarboxylaci** na acetyl-CoA a CO₂
- **dekarboxylaci se vznikem acetaldehydu a CO₂**
- **karboxylaci za tvorby oxalacetátu**, který je klíčovým meziproduktem biosyntézy glukosy tzv. glukoneogeneze
- **redukci na laktát** (mléčná fermentace)
- **kondenzaci s acetaldehydem na acetoin**

3.7 Oxidační dekarboxylace pyruvátu

3.7.1 Princip oxidační dekarboxylace pyruvátu

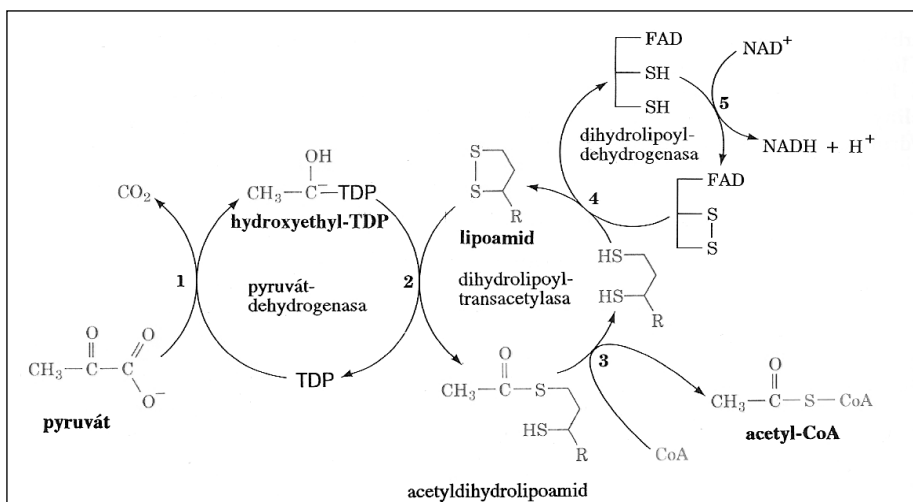
princip	Oxidace pyruvátu v pyruvátdehydrogenásovém multienzymovém komplexu na acetyl-CoA za současné dekarboxylace.
sumární rovnice	$\text{CH}_3\text{COCOOH} + \text{HSCoA} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO-SCoA} + \text{CO}_2 + \text{NADH} + \text{H}^+$ <p style="text-align: center;"> pyruvát koenzym-A acetylkoenzym A $\Delta G^\circ = - 34 \text{ kJ/mol}$ </p>

3.7.2 Multienzymový pyruvátdehydrogenasový komplex

1) pyruvátdehydrogenasa	Katalyzuje dekarboxylaci acetyl-CoA a přenos hydroxyethylu na kofaktor thiamindifosfát (TDP) za vzniku α -hydroxyethyl-TDP
2) dihydrolipoyltransacetylasa	Katalyzuje přenos dvouhlíkatého fragmentu z α -hydroxyethyl-TDP na kofaktor lipoamid za vzniku acetyldihydrolipoamidu a předání acetylu HS-CoA za vzniku konečného produktu acetyl-CoA.
3) dihydrolipoyldehydrogenasa	<ul style="list-style-type: none"> • Umožňuje regeneraci oxidované formy lipoamidu, aby byla schopna znovu fungovat jako nosič pro přenos acetylu. • Dihydrolipoamid odevzdává přitom dva vodíky prostetické skupině tohoto enzymu FAD za vzniku FADH₂, který je předá NAD⁺ za tvorby NADH+H⁺.
4) pyruvátdehydrogenasa-kinasa	Inhibuje katalytickou aktivitu pyruvátdehydrogenasy fosforylací serinových hydroxylových skupin v jejím aktivním centru. Zdrojem fosfátu je hydrolýza ATP na ADP.
5) pyruvátdehydrogenasa-fosfatasa	Hydrolytické odštěpením fosfátu umožňuje přechod neaktivní fosforylované pyruvátdehydrogenasy do aktivního stavu.

3.7.3 Kofaktory oxidační dekarboxylace pyruvátu

kofaktory	<p>Multienzymový komplex vyžaduje pro svou funkci 5 kofaktorů:</p> <ul style="list-style-type: none"> • TDP (derivát vitamínu B1) • lipoamid • HS-CoA • FAD • NAD⁺
lokalizace	vnitřní mitochondriální membrána
regulace	<p>Klíčový význam v regulaci má ovlivnění katalytické aktivity pyruvátdehydrogenasy :</p> <ul style="list-style-type: none"> • pomocí fosforylace (inhibuje) za účasti enzymu pyruvátdehydrogenasakinasy • defosforylace (aktivuje) za účasti enzymu pyruvátdehydrogenasafosfatasy • inhibiční produkty – NADH + H⁺ a acetyl-CoA • dostupností výchozí látky – pyruvátu • energetickou potřebou organismu – inhibice při vyšší koncentraci ATP
význam	<ul style="list-style-type: none"> • regulace vstupu acetylskupin z katabolismu sacharidů do citrátového cyklu • analogickým mechanismem probíhá oxidační dekarboxylace 2-oxoglutarátu na sukcinyl-CoA, která je součástí citrátového cyklu.

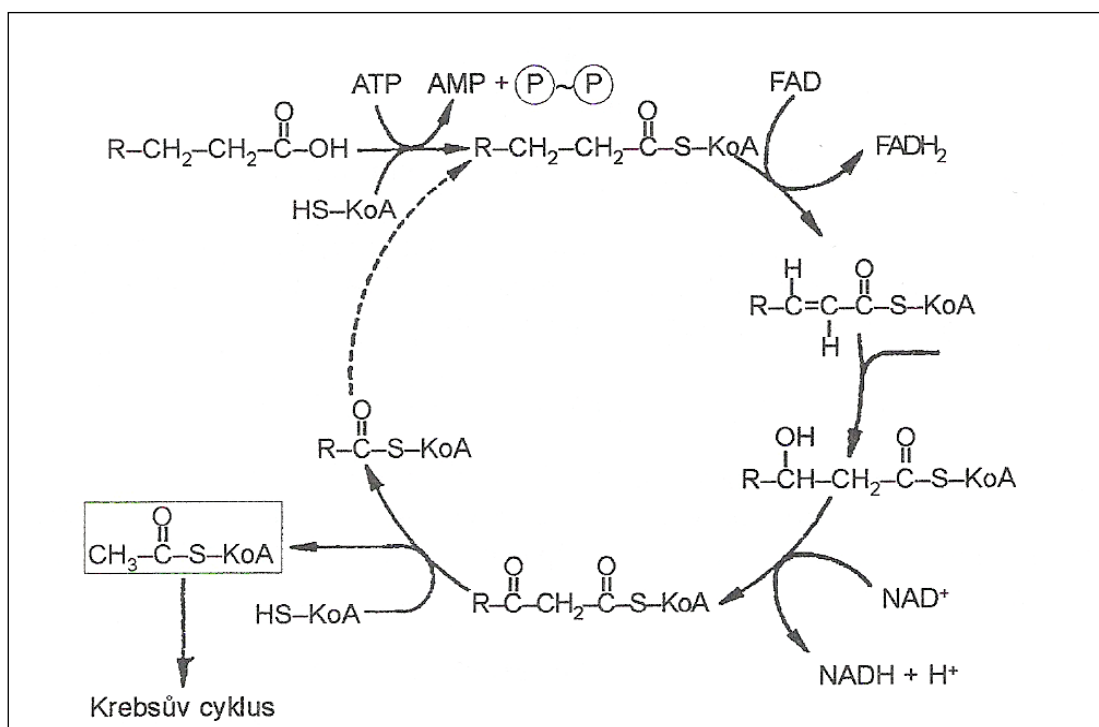


Obrázek 18 : Oxidační dekarboxylace pyruvátu

3.8 β -oxidace mastných kyselin

princip β-oxidace mastných kyselin	katabolický děj odbourávání mastných kyselin na acetyl-CoA. Mastné kyseliny vstupují do β -oxidace v aktivované formě v podobě acyl-CoA. Ten podléhá v několika cyklech vždy dvěma dehydrogenačním reakcím s vloženou hydratací následovaným odštěpením acetyl-CoA za tvorby acyl-CoA a acyl-CoA s řetězcem o dva uhlíky kratším.
konečný produkt β-oxidace:	acetyl-CoA
lokalizace	matrix mitochondrií
reakční průběh β-oxidace mastných kyselin	
1) aktivace mastné kyseliny	tvorbou thioesteru acyl-CoA reakcí s HS-CoA katalyzované acyl-CoA syntetasou (thiokinasou). Reakce je endergonická a probíhá za spotřeby jednoho ATP
2) dehydrogenace acyl-CoA na enoyl-CoA	za katalýzy acyl-CoA dehydrogenasou. Akceptorem vodíků je FAD s přechodem na redukovanou formu FADH ₂
3) adice vody (hydratace) enoyl-CoA na β-hydroxyacyl-CoA	za katalýzy enoyl-CoA hydratase
4) dehydrogenace β-hydroxyacyl-CoA na β-oxoacyl-CoA	za katalýzy β -hydroxyacyl-dehydrogenasou. Akceptorem vodíků je NAD ⁺ za tvorby NADH+H ⁺ .
5) thioklastické štěpení β-oxoacyl-CoA reakcí s HS-CoA na acetyl-CoA a acyl-CoA o dva uhlíky kratší.	Acyl-CoA znovu podléhá výše uvedenému sledu reakcí, až je rozštěpen na acetyl-CoA .
význam	zisk energie
energetická bilance β oxidace mastných kyselin	Zisk energie při úplném odbourání mastné kyseliny o n uhlících : β-oxidace mastné kyseliny : dehydrogenace acyl-CoA na enoyl-CoA : 1 FMNH ₂ 2 ATP <u>β-hydroxyacyl-CA na β-oxoacyl-CoA : 1 NADH+H⁺ 3 ATP</u> zkrácení řetězce MK o 2 C : 5 ATP <u>počet opakování u mastné kyseliny o n C :</u>

	<p>$n/2 - 1$</p> <p>zisk ATP z dehydrogenačních reakcí β-oxidace : $5 \cdot (n/2 - 1)$ ATP</p> <p>aktivace mastné kyseliny na acyl-CoA -1 ATP</p> <p><u>celkový zisk ATP při β-oxidaci MK</u> $5 \cdot (n/2 - 1) - 1$ ATP</p> <p>odbourání acetyl-CoA v citrátovém cyklu s navazujícím respiračním řetězcem a oxidační fosforylací : $12 \cdot (n/2 - 1)$ ATP</p> <p>zisk x ATP při úplném katabolismu MK: $x \text{ ATP} = 5 \cdot [(n/2) - 1] + 12 \cdot (n/2) - 1$</p>
--	---

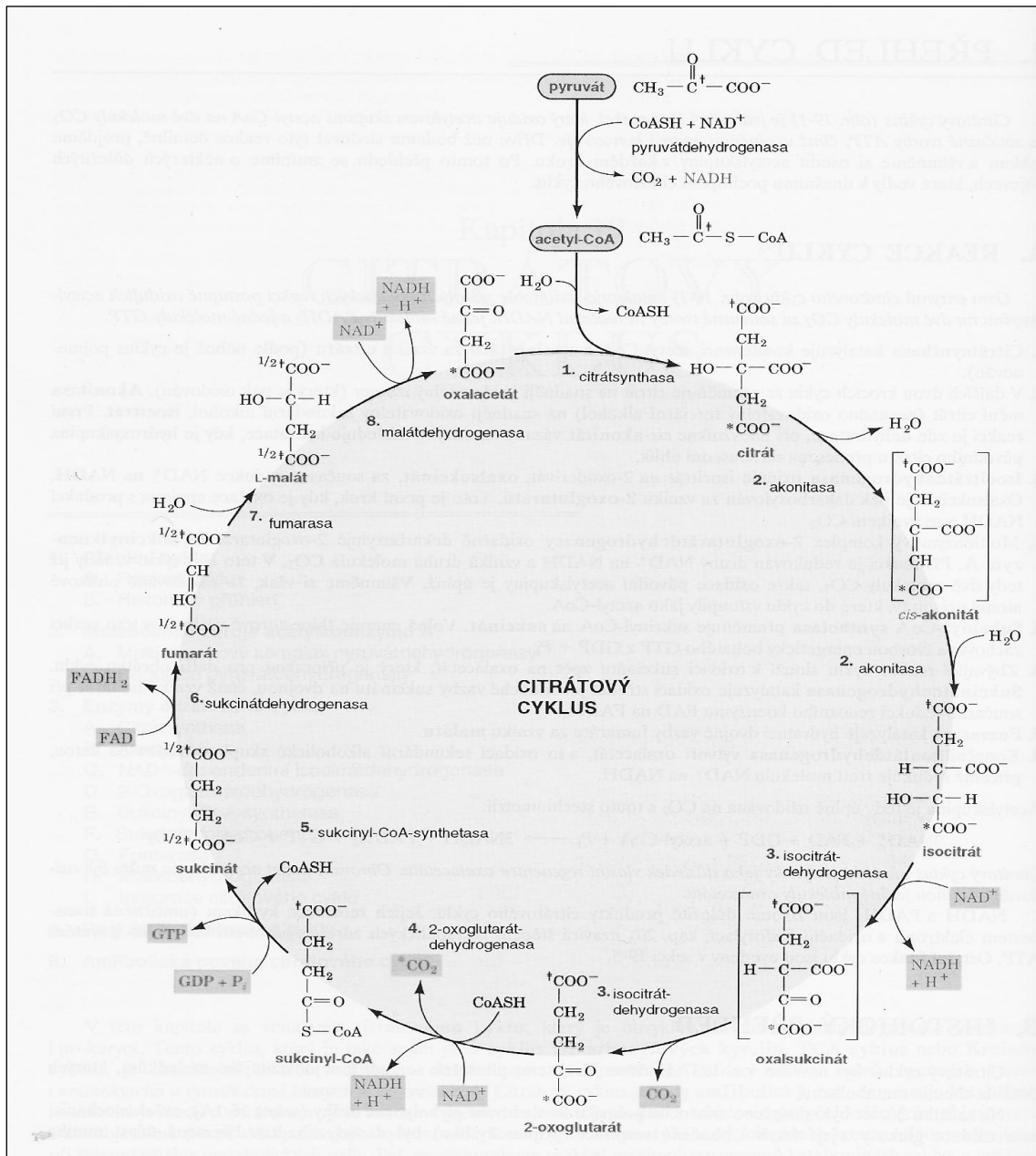


Obrázek 19 : β -oxidace mastných kyselin

3.9 Citrátový cyklus (Krebsův cyklus, cyklus trikarboxylových kyselin)

<p>princip citrátového cyklu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • cyklická sekvence osmi enzymaticky katalyzovaných reakcí • amfibolická dráha (katabolická i anabolická) • enzymy citrátového cyklu jsou u aerobních organismů konstitutivní (stále přítomné) • U fakultativně anaerobních mikroorganismů jsou to indukovatelné enzymy podléhající za přítomnosti vzduchu hexosové represi.
<p>sumární rovnice</p>	$\text{CH}_3\text{CO-SCoA} + \text{GDP} + \text{P} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{HSCoA} + \text{GTP} + 8 [\text{H}]$
<p>výchozí látky</p>	<ul style="list-style-type: none"> • acetyl-CoA • 3 NAD⁺ • FAD • GDP • Pi • H₂O
<p>konečné produkty</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 2 CO₂ • HS-CoA • 3 NADH+H⁺ • FADH₂ • GTP
<p>redukční ekvivalenty</p>	<p>Jednou otočkou Krebsova cyklu je dvouuhlíkatý acetát oxidován na 2 CO₂. Enzymovými dehydrogenacemi vzniká osm (4 páry) aktivovaných vodíků :</p> <ul style="list-style-type: none"> • šest aktivovaných vodíků ve formě 3 (NADH + H⁺) • dva aktivované vodíky v podobě FADH₂ <p>Tyto redukční ekvivalenty jsou přenášeny do respiračního řetězce, kde konečným akceptorem vodíku je O₂ za vzniku H₂O.</p>
<p>lokalizace</p>	<ul style="list-style-type: none"> • matrix mitochondrií u eukaryotních organismů • cytoplazmatická membrána u prokaryotních organismů např. bakterií

<p>význam citrátového cyklu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • poskytuje prekursory pro biosyntézu aminokyselin, dusíkatých bazí nukleových kyselin, vitamínů, mastných kyselin atd. • představuje konečnou fázi katabolismu sacharidů, lipidů a proteinů • vede k zisku energie (12 ATP na odbourání jednoho acetyl-CoA) • je zdrojem oxokyselin pro syntézu aminokyselin (2-oxoglutarát, oxalacetát)
<p>reakční průběh citrátového cyklu</p>	<p>enzym</p>
<p>1) syntéza citrátu kondenzací acetyl-CoA s oxalacetátem</p>	<p>citrátsynthasa</p>
<p>2) izomerace citrátu na isocitrát</p>	<p>akonitasa</p>
<p>3) oxidační dekarboxylace isocitrátu na 2-oxoglutarovou kyselinu</p>	<p>isocitrátdehydrogenasa</p>
<p>4) oxidační dekarboxylace 2-oxoglutarové kyseliny na sukcinyl-CoA</p>	<p>2-oxoglutarátdehydrogenasa</p>
<p>5) deacylace na sukcinát spojená se substrátovou fosforylací za tvorby GTP</p>	<p>sukcinyl-CoA-synthetasa</p>
<p>6) dehydrogenace sukcinátu na fumarát</p>	<p>sukcinátdehydrogenasa</p>
<p>7) adice vody na dvojnou vazbu fumarátu za vzniku L-malátu</p>	<p>fumarasa</p>
<p>8) dehydrogenace L-malátu na oxalacetát</p>	<p>malátdehydrogenasa</p>
<p>regulace citrátového cyklu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • změnou aktivity regulačních enzymů (citrátsynthasy, isocitrátdehydrogenasy a 2-oxoglutarátdehydrogenasy) • dostupností substrátu (zejména oxalacetátu) • zpětnovazebnou inhibicí meziprodukty citrátového cyklu např. sukcinyl-CoA
<p>úbytek oxalacetátu je doplňován - anaplerotické reakce</p>	<ul style="list-style-type: none"> • karboxylací pyruvátu na oxalacetát (viz glukoneogeneze) • rozštěpením isocitrátu na sukcinát a glyoxylát, který se slučuje s acetyl-CoA na malát (viz glyoxylátový cyklus)

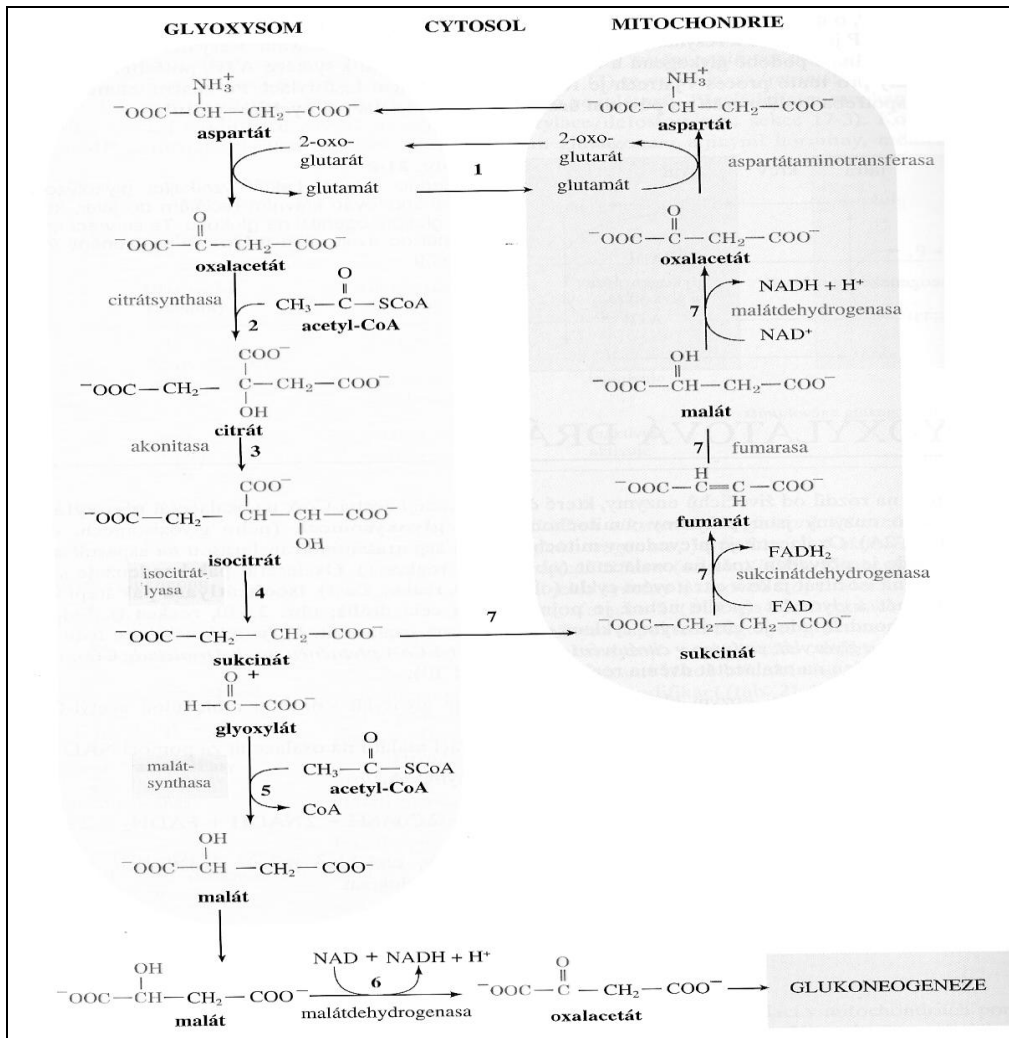


Obrázek 20 : Citrátový cyklus

3.10 Glyoxylátový cyklus

princip glyoxylátového cyklu	Jeho průběh je zčásti shodný s Krebsovým cyklem. Na rozdíl od citrátového cyklu nemá katabolický charakter, nýbrž jedná se o anaplerotickou dráhu syntetizující potřebné 4C-dikarboxylové kyseliny (kyselinu jantarovou).	
$2 \text{CH}_3\text{CO-SCoA} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + 2\text{CoASH} + \text{NADH} + \text{H}^+$		
acetyl-koenzym A	kyselina jantarová	
reakční průběh glyoxylátového cyklu		
1) kondenzace acetyl-CoA s oxalacetátem na citrát a jeho isomerace na isocitrát	je shodná s Krebsovým cyklem	
2) isocitrát je štěpen na glyoxylát a sukcinát	za katalýzy isocitrátlyasou. Sukcinát je začleněn do citrátového cyklu	
3) glyoxylát kondenzuje s acetyl-CoA na L-malát (adice methylu na karbonylovou skupinu)	za katalýzy malátsynthasou.	
4) L-malát se dále přeměňuje reakcí citrátového cyklu – dehydrogenací na oxalacetát	oxalacetát je využíván při glukoneogenesi	
význam glyoxylátového cyklu	<ul style="list-style-type: none"> • doplňování C4-dikarboxylových kyselin (sukcinátu) nutných pro tvorbu sacharidů z tuků a biosyntézu složitějších uhlíkatých látek u organismů, které využívají jako zdroje uhlíku organické sloučeniny s 2 C např. kyselinu octovou, nebo jsou pro ně živinami mastné kyseliny, případně alkany • nedochází k ztrátě uhlíku organických látek přeměnou na CO₂, jako je tomu při dvou dekarboxylačních reakcích citrátového cyklu. 	
lokalizace	<ul style="list-style-type: none"> • v cytoplazmě prokaryotních organismů • u rostlin a eukaryotních mikroorganismů v specifických organelách – glyoxysomech 	

organismy	<p>Glyoxylátový cyklus probíhá intenzivně zejména :</p> <ul style="list-style-type: none"> • v semenech klíčících rostlin • u plísní rodu <i>Rhizopus</i>, <i>Mucor</i> • u acetotrofních mikroorganismů atd.
------------------	--



Obrázek 21 : Glyoxylátový cyklus

3.11 Fáze úplného aerobního katabolismu glukosy

1) glykolýza	zisk 2 ATP a 2 NADH + H ⁺	představuje celkem 8 ATP
2) oxidační dekarboxylace pyruvátu na acetyl-CoA	zisk z odbourání jedné glukosy (dvou pyruvátů) 2 NADH + H ⁺	reprezentuje 6 ATP
3) odbourání acetyl-CoA v Krebsově cyklu na CO ₂ a H ₂ O	s předáním elektronů na NAD ⁺ a FAD za vzniku 3 (NADH + H ⁺) a FADH ₂	Odbourání dvou acetyl-CoA z katabolismu glukosy reprezentuje 2 x 12 = 24 ATP
4) předání vodíků prostřednictvím FADH ₂ a NADH + H ⁺ dýchacímu řetězci	představuje postupný přechod elektronů oxidoreduktasami respiračního řetězce až na konečný (terminální) akceptor kyslík a jeho redukci za vzniku vody. Přenos redukčních ekvivalentů respiračním řetězcem je svázán se syntézou ATP.	Energetický zisk při úplném aerobním katabolismu glukosy činí celkem 38 ATP

3.12 Dýchací řetězec a oxidační fosforylace

Lokalizace : Dýchací řetězec i oxidační fosforylace jsou u :

- eukaryotních organismů umístěny v **mitochondriích**
- bakterií v **cytoplasmatické membráně**.

3.12.1 Aerobní respirace (dýchací řetězec)

3.12.1.1 Princip respiračního řetězce

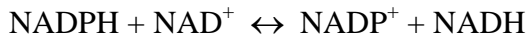
Redukční ekvivalenty v podobě vodíkových atomů odejmutých dehydrogenasami při oxidaci organických substrátů **procházejí postupně kaskádou oxidoreduktas respiračního řetězce**, které jsou pevně zakotveny (imobilizovány) na vnitřní mitochondriální membráně, a jsou **nakonec přeneseny na kyslík** (terminální akceptor elektronů), **který redukuje na vodu**.

K samovolnému přenosu elektronů systémem oxidoreduktas dochází **stupňovitě** přechodem ze soustav se zápornějším redoxpotenciálem na soustavy s kladnějším potenciálem.

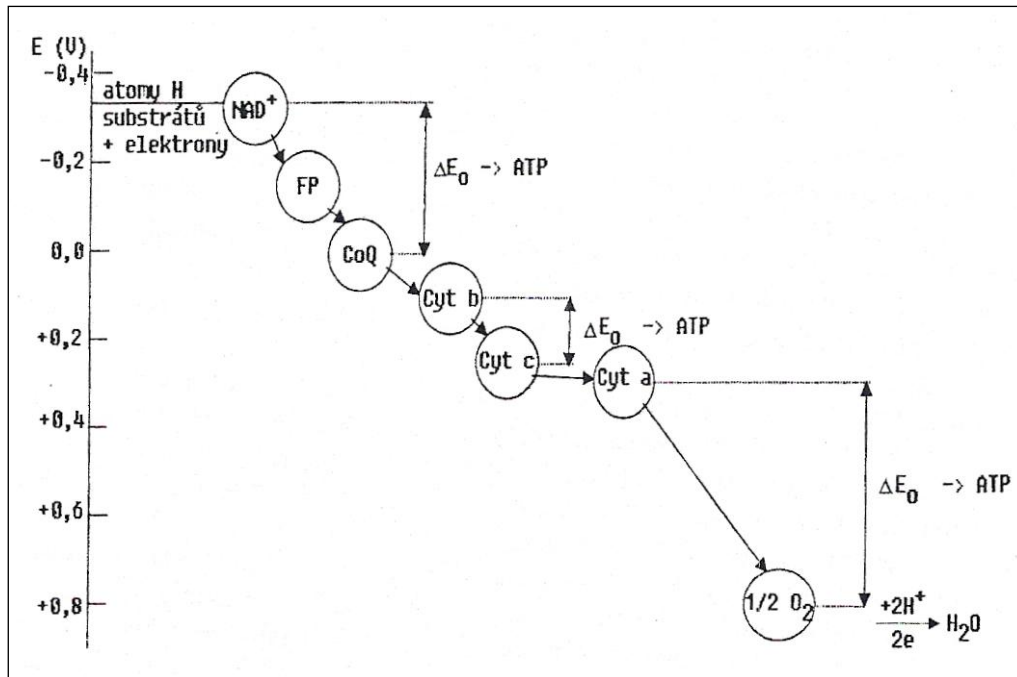
Přenos elektronů transelektronasami dýchacího řetězce

(cytochromy, Fe-S proteiny, Cu proteiny) využívá **střídavé uvolňování a vazbu elektronů na d-orbitaly tranzitních kovů Fe^{3+}/Fe^{2+} resp. Cu^{2+}/Cu^{+}** .

V respiračním řetězci jsou **oxidovány redukované kofaktory** NADH, FMNH₂, FADH₂, nikoli NADPH. Ten nejprve musí předat vodíky NAD⁺



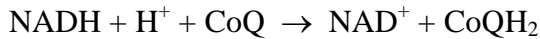
Jednotlivé přenašeče elektronů jsou v dýchacím řetězci seřazeny podle stoupajícího redoxpotenciálu tj. od systému NAD⁺ / NADH+H⁺ s E⁰ = - 0,32 V přes cytochromoxidasu (komplex IV) s E⁰ = +0,29 V až na terminální akceptor kyslík O₂ / H₂O s E⁰ = +0,81 V.



Obrázek 22 : Elektrochemické potenciály oxidoreduktas respiračního řetězce

3.12.1.2 Multienzymový komplex oxidoreduktas respiračního řetězce

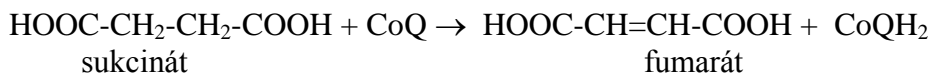
Komplex I : NADH : ubichinon – oxidoreduktasa
(prostetické skupiny **FMN, Fe-S proteiny**)



NADH + H⁺ se reoxiduje na NAD⁺ a odevzdá :

- dva elektrony (přecházejí na ubichinon)
- dva protony, které přecházejí přes vnitřní mitochondriální membránu do periplazmatického prostoru mitochondrie, který okyselují.

Komplex II : SH₂ : ubichinon – oxidoreduktasa
(prostetické skupiny **FAD, Fe-S proteiny**)



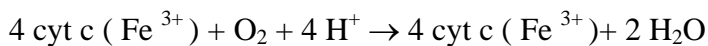
Enzym je **lokalizován na vnitřní straně mitochondriální membrány** a představuje **boční vstup do dýchacího řetězce**. Vazbou na FAD jsou přijímány vodíky z redukovaných substrátů SH₂ (např. sukcinátu), které jsou tímto oxidovány na S (např. fumarát). Z FADH₂ jsou vodíkové atomy předávány koenzymu Q, který se redukuje na CoQH₂.

Komplex III : QH₂ : cytochrom c – oxidoreduktasa
(prostetické skupiny **cytochromy b, c₁, Fe-S proteiny**)

Cytochrom c slouží jako mobilní přenašeč elektronů z komplexu III na komplex IV



Komplex IV : cytochrom c : O₂ – oxidoreduktasa (cytochromoxidasa) -
(prostetické skupiny **cytochromy a, a₃, Cu-proteiny**)



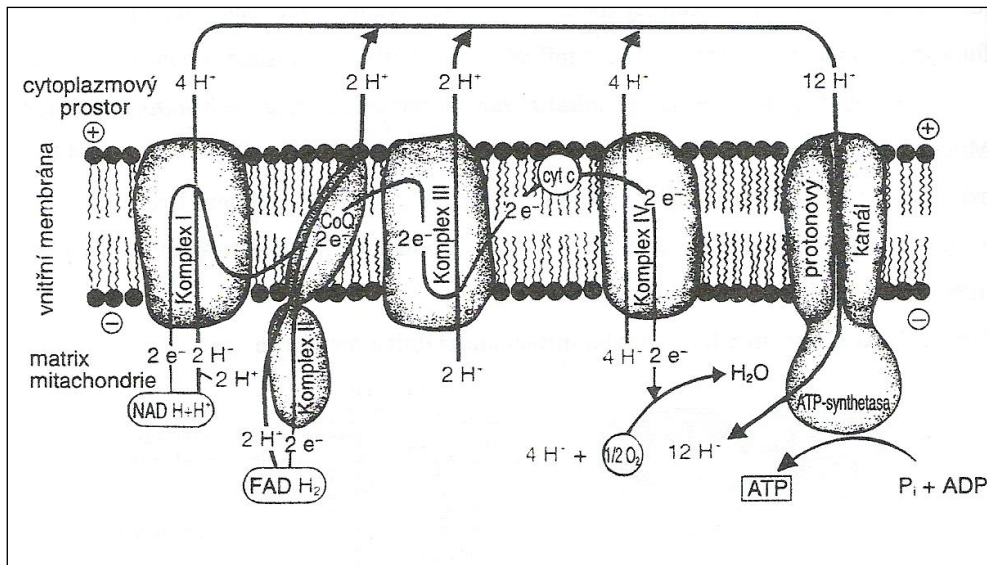
Enzym zajišťuje přenos elektronů z redukovaných cytochromů c na kyslík jako terminální akceptor.

Terminální reakce se vzdušným kyslíkem vede k vzniku H₂O a H₂O₂.
Peroxid vodíku je pro buňku toxický a je proto ihned rozkládán nitrobuněčnými

antioxidačními enzymy **katalasou** na H_2O a O_2 nebo **peroxidasou** na H_2O a organický peroxid.

3.12.1.3 Organismy s aerobním respiračním řetězcem

- živočišné buňky
- fotosyntetizující rostlinné buňky ve tmě
- nefotosyntetizující buňky rostlin (např. buňky kořenového systému)
- aerobní mikroorganismy např. kvasinky a plísně.



Obrázek 23 : Oxidoreduktasy respiračního řetězce a ATP synthetasa

3.12.2 Chemiosmotická teorie syntézy ATP

3.12.2.1 Princip chemiosmotické teorie syntézy ATP

Během transportu elektronů dýchacím řetězcem jsou **protony translokovány ven přes vnitřní mitochondriální membránu**. To vede ke **vzniku protonového gradientu a vzniku elektrochemického potenciálu**. Protonmotivní síla je využívána mitochondriální ATPasou k produkci ATP.

Přenos elektronů systémem oxidoreduktas dýchacího řetězce vyvolá konformační změny, jejichž důsledkem je **uvolnění H^+ iontů a jejich přechod přes vnitřní mitochondriální membránu** do prostoru mezi ní a vnější mitochondriální membránou (periplazmatického prostoru).

Tento přenos je **provázen poklesem pH v tomto prostoru až o 1,4**. Důsledkem vytvoření gradientu koncentrace protonů vzniká rozdíl elektrochemických potenciálů

a vytváří se tzv. **protonmotivní síla**, která pohání syntézu ATP.

Protonmotivní síla může být kromě syntézy ATP využita též k **pohybu bičků** nebo k **aktivnímu přenosu živin přes membránu**.

Syntézu ATP katalyzuje **mitochondriální ATPasa (H⁺-ATP-synthasa)**. Tento enzym katalyzuje podle podmínek buď syntézu nebo odbourávání ATP na ADP.

Enzym je oligomerní povahy a skládá se ze dvou hlavních částí:

- a) **část F1 – tzv. rozpustná ATPasa** ve tvaru hlavice, která vyčnívá z vnitřní mitochondriální membrány do matrix mitochondrie. Skládá se z pěti druhů podjednotek (A-E). Uskutečňuje vlastní katalytickou reakci.
- b) **část Fo – vytváří hydrofobní kanálek, kterým mohou být protony translokovány po koncentračním spádu z periplazmatického prostoru zpět do matrix mitochondrie.**
- c) Části F1 a Fo jsou propojeny tzv. **spojovací bílkovinou**.

Difuze protonů částí Fo vede **ke změně konformace komplexu katalytické části F1**, což **umožní syntézu ATP z ADP** a anorganického fosfátu. Vzniklé ATP je uvolněno z aktivního centra enzymu.

3.12.2.2 *Spřažení respiračního řetězce a oxidační fosforylace*

Respirační řetězec je obligátně spřažen s fosforylací ADP na ATP, jejíž intenzita je určována energetickými požadavky organismu

3.12.2.3 *Srovnání oxidační fosforylace se substrátovou fosforylací*

- **nevzniká žádný makroergní meziprodukt**
- **energie se nejprve hromadí v potenciálovém rozdílu a v rozdílu pH na membráně a teprve pak využívá k syntéze ATP z ADP a fosfátu.**
- **dochází přitom k úplné oxidaci organického substrátu**

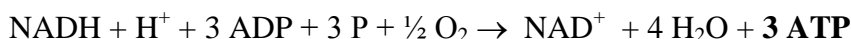
3.12.2.4 *Energetická bilance reoxidace NADH + H⁺ v respiračním řetězci*

Energie uvolněná při dehydrogenaci NADH + H⁺ v dýchacím řetězci s navazující oxidační fosforylací vede k zisku 3 ATP :

1. **exergonická reakce :**



2. endergonická reakce:



- Při přechodu vodíků z jedné molekuly **NADH + H⁺ k CoQ** se uvolní energie odpovídající **jednomu ATP**.
- Druhé ATP** vzniká při **přechodu od CoQ k cyt c**.
- Tvorba třetího ATP** odpovídá konečné **reakci protonů a elektronů se vzdušným kyslíkem** za součinnosti cytochromů a₁, a₃.

Oxidací FADH₂ vzniknou pouze 2 ATP.

Většina oxidovaných substrátů má vyšší (negativnější) redoxpotenciál než NAD⁺ / NADH a uvolněná energie je využita k syntéze ATP.

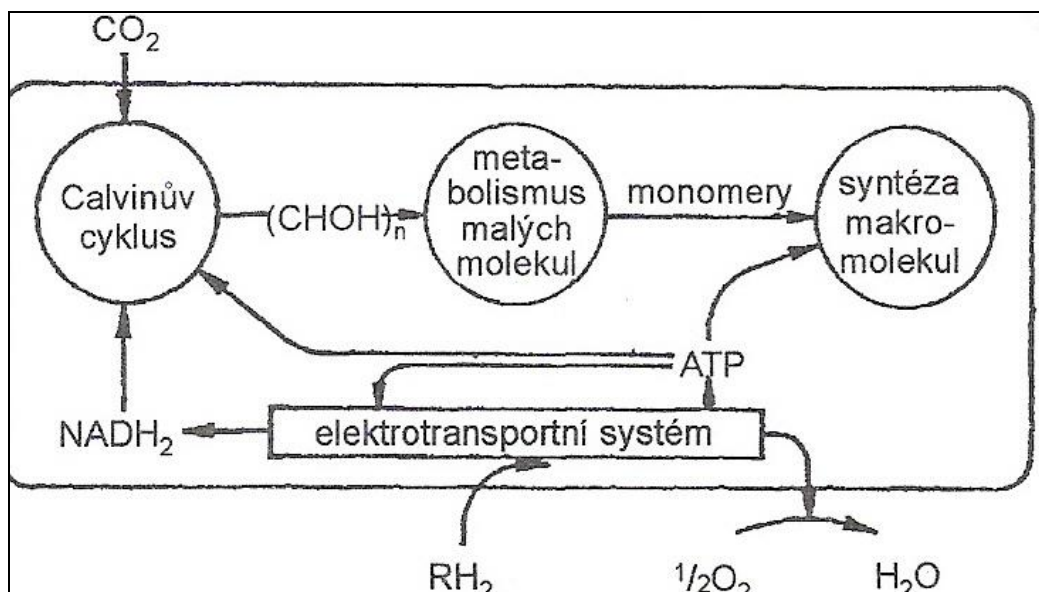
3.12.3. Aerobní chemolithotrofní bakterie

3.12.3.1 *Metabolismus aerobních chemolithotrofů*

donory elektronů	oxidace anorganických látek v nižším oxidačním stupni (NH ₃ , H ₂ S, Fe atd.)
akceptory elektronů	Vodík je předáván na systém s vyšším elektrochemickým potenciálem NAD ⁺ za vzniku NADH ₂ , což vyžaduje energii ve formě ATP.
redukční činidlo	Vzniklý NADH ₂ je využíván k redukci CO ₂ v Calvinově cyklu na organickou uhlíkatou látku např. glukosu
zdroj uhlíku	autotrofní fixace CO ₂ a redukce v Calvinově cyklu
vztah ke kyslíku	chemolithotrofní bakterie jsou striktně aerobní
lokalizace	Respirační řetězec je u prokaryotních organismů lokalizován v cytoplazmatické membráně.
organismy	Chemoautotrofie, která neprobíhá ve spojení s fotosyntézou je známa pouze u bakterií. Byla objevena zásluhou Vinogradského v roce 1890 .
obligátní chemolithotrofy	U obligátních chemolithotrofů jsou enzymy Calvinova cyklu tvořeny konstitutivně i v přítomnosti organických látek.
	U fakultativních chemolithotrofů je přítomnosti organických látek

fakultativní chemolithotrofy

dávána přednost chemoorganotrofii a enzymy Calvinova cyklu jsou inhibovány.
Chemolithotrofních bakterií je druhově poměrně malý počet.



Obrázek 24 : Metabolismus aerobních chemolithotrofů

3.12.3.2 Nitrifikace

princip nitrifikace	proces, v kterém jsou redukované formy anorganického a organického dusíku přeměnovány na dusitany a dusičnany. Probíhá ve dvou stupních
1) amoniakální dusík se oxiduje na dusitany	<p>Reakce</p> $2 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: right;">$\Delta G = -277 \text{ kJ/mol}$</p> <p>Jedná se o vícestupňový průběh, který probíhá přes několik meziproductů - hydroxylamin NH_2OH, dihydroxyamoniak $\text{NH}(\text{OH})_2$, nitroxyl (NOH)</p>
bakterie	<i>Nitrosomonas</i> , <i>Nitrosococcus</i> , <i>Nitrospira</i> , <i>Nitrosocystis</i> , <i>Nitrosomonas</i> (je obligátním chemolithotrofem).
nitritová respirace	U většiny nitritačních bakterií je běžná za anoxických podmínek denitrifikace nitritovou respirací spojenou s tvorbou oxidů dusíku zejména N_2O . Patří ke skleníkovým plynům a mohou poškozovat ozonosféru. U nitratačních bakterií nebyla produkce oxidů dusíku pozorována.
2) dusitany jsou oxidovány na dusičnany	$2 \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_3^-$ <p style="text-align: right;">$\Delta G = -71 \text{ kJ/mol}$</p>

organismy	nitrateční bakterie čeled' <i>Nitrobacteraceae</i> (rody <i>Nitrobacter</i> , <i>Nitrospira</i> , <i>Nitrocystis</i>)
význam nitrifikačních bakterií	z prostředí odstraňují toxický amoniak vznikající při rozkladu bílkovin uhynulých organismů převádějí amoniakální dusík na nitráty, které jsou dobře asimilovatelné rostlinami. jsou zapojeni v biogeochemickém cyklu dusíku. Vyšší počet nitrifikačních bakterií indikuje pokročilou fázi rozkladných procesů organického znečištění, v nichž začíná převládat mineralizace.
donory elektronů	oxidace dusitanů na dusičnany
akceptory elektronů	kyslík - jsou striktně aerobní, ale jsou schopny přežít i několik hodin v anoxických podmínkách
zdroj uhlíku	pouze CO ₂ redukovaný v Calvinově cyklu – jsou typickými autotrofy
zisk energie	Jsou chemolithotrofními organismy, ale rod <i>Nitrobacter</i> je schopen získávat energii též oxidací organických sloučenin – heterotrofní nitrifikací. U většiny nitratečních a nitratečních bakterií byl prokázán mixotrofní růst .
růstová rychlost	Jsou to pomalu rostoucí organismy s růstovou rychlostí o řád nižší než u organotrofních organismů zastoupených v aktivovaném kalu. Nitrateční bakterie mají nižší měrnou růstovou rychlost ve srovnání s nitratečními.
1) autotrofní nitrifikace	Ve srovnání s heterotrofní nitrifikací je energeticky méně výhodná, jelikož probíhá energeticky náročná redukce CO ₂ v Calvinově cyklu. Přeměna amoniaku na dusičnany lze vyjádřit sumární rovnicí : $\text{NH}_3 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ Jedná se o exergonickou reakci spojenou s přenosem osmi elektronů . Při tomto ději vznikají kyseliny, které snižují pufrační kapacitu vody . Při vysokém obsahu dusíku v podobě NH ₄ ⁺ je třeba provést neutralizaci Ca(OH) ₂ . Jinak by mohlo dojít k hromadění dusitanů
	koncentrace rozpuštěného kyslíku – při nízkých koncentracích pod 2 mg/l může docházet k hromadění dusitanů v roztoku pH - optimální je slabě alkalické pH- <i>Nitrosomonas</i> (7,9 – 8,2), <i>Nitrobacter</i> (7,2 – 7,6). Při poklesu pH do kyselé oblasti dochází k inhibici oxidace amoniaku nitratečními bakteriemi. Při silně alkalickém pH dochází k hromadění dusitanů.

faktory ovlivňující nitrifikaci	teplota - optimální teplota je 28 – 32 °C. Nitratační bakterie jsou citlivější na změnu teploty než organotrofní bakterie aktivovaného kalu. Při nižších teplotách dochází k hromadění dusitanů.
	stáří
	zatížení aktivovaného kalu
	složení odpadních vod
	přítomnost inhibujících látek - těžkých kovů, kyanidů, kyanatanů, HNO ₂ , organických látek obsahujících S a N (merkaptobenzothiazolu, thiomocoviny, allylthiomocoviny)
světlo působí inhibičně zejména na nitrataci, což vede k hromadění dusitanů. Může k tomu docházet v mělkých čistých vodách resp. v eufotické vrstvě, kam proniká světlo dostatečné pro produkci fytoplanktonu a rostlin.	
2) heterotrofní nitrifikace	<ul style="list-style-type: none"> ● Při heterotrofní nitrifikaci vznikají především dusitany (např. bakterie rodů <i>Pseudomonas</i>, <i>Alcaligenes</i>, <i>Arthrobacter</i>, ale též aktinomycety a mikromycety) ● v menší míře dusičnany (bakterie a zejména mikromycety např. <i>Aspergillus flavus</i>). Produkce dusičnanů a dusitanů je malá a dochází k ní většinou po skončení exponenciální fáze růstu. Některé produkty heterotrofní nitrifikace mají stimulační nebo naopak toxické či mutagenní účinky.
zdroje energie a C	organické látky
organismy	probíhá u mnoha skupin organismů
zdroje dusíku	organické či anorganické dusíkaté látky
podmínky pro heterotrofní nitrifikaci	Probíhá výlučně v anaerobních podmínkách (např. v sedimentech produkuje dusičnany výhradně <i>Arthrobacter</i>). Heterotrofní nitrifikace může převládnout nad autotrofní např. při alkalickém či naopak v silněji kyselém pH, vysokém obsahu organického uhlíku a dusíku.

3.12.3.3 Sirné (thionové) bakterie

reakce	$\text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \Delta G = -502 \text{ kJ/mol}$ $\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \Delta G = -502 \text{ kJ/mol}$
organismy	<p>bezbarvé sirné bakterie označované jako sulfurikační bakterie. Patří k nim zástupci rodů <i>Thiobacillus</i>, <i>Sulfolobus</i>, <i>Thiomicrospira</i>. Typickým reprezentantem je rod <i>Thiobacillus</i> - tyčinkové G⁻, nesporulující bakterie o velikosti (0,5 x 1-1,5 um), pohyblivé či nepohyblivé v závislosti na stáří buněk. Síra je ukládána vně buněk.</p>
zdroj energie	<p>oxidace anorganických sloučenin síry (H₂S, S, S₂O₃⁻, SO₃²⁻) na kyselinu sirovou. Některé druhy např. <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> mohou získávat energii alternativně oxidací sirných sloučenin (sulfidů, thiosulfátů, tetrathionátu a elementární síry) nebo Fe²⁺ na Fe³⁺ :</p> $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \quad -167 \text{ kJ/mol}$
zdroj uhlíku	CO ₂
akceptory elektronů	<p>kyslík – většina thionových bakterií je striktně aerobních Vyjímkou je <i>Thiobacillus denitrificans</i>, který dokáže vedle aerobní respirace využívat též anaerobní respiraci dusičnany a dusitany</p> $5 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 25 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 40 [\text{H}]$ $8 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 40 [\text{H}] \rightarrow 4 \text{N}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$ <p>V přítomnosti organických látek je fakultativně anaerobní a převážně organotrofní. V anaerobních podmínkách může dojít ke spojení oxidace sirných sloučenin s respirační redukcí Fe³⁺ (<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>, <i>Thiobacillus thiooxidans</i>)</p>
donory elektronů	<p>Většina druhů je striktně chemolithotrofních, např. <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>, <i>Thiobacillus thiooxidans</i></p>
faktory ovlivňující rozklad	<p>teplotní optimum je 25-30 °C v závislosti na druhu mikroorganismu pH optimum - je u některých druhů v alkalické oblasti pH 7,5 – 8,5 (např. <i>Thiobacillus thiooparus</i> a <i>Thiobacillus neapolitanus</i>), v kyselé oblasti pH 2,5 – 5,8 u druhů <i>Thiobacillus thiooxidans</i> a <i>T. ferrooxidans</i></p>

výskyt	<ul style="list-style-type: none"> v pramenech či kyselých důlních vodách bohatých na sulfidy kovů a sulfan.
bakteriální koroze	<ul style="list-style-type: none"> Vlivem tvorby kyseliny sírové způsobují tzv. bakteriální korozi např. betonových konstrukcí v ČOV, či ve stokách
využití thionových bakterií	<ul style="list-style-type: none"> Oxidací sulfanu, síry, thiosíranu, tetrathionanu na sírné sloučeniny s vyšším oxidačním číslem (sírany, H₂SO₄) se podílejí na koloběhu síry získávání kovů z chudých rud biologickým loužením (biometalurgie)

vláknité sírné bakterie	<ul style="list-style-type: none"> rody <i>Thiobacterium</i>, <i>Thiothrix</i>, <i>Beggiatoa</i>
vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> Nejsou barevné a vyžadují pro růst CO₂. <i>Beggiatoa</i> může metabolisovat i organotrofně.
metabolismus	<p>Oxidují S²⁻ na S a tu ukládají jako rezervní látku uvnitř buněk.</p> $\text{H}_2\text{S} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G^\circ = - 172 \text{ kJ/mol}$ <p>Po vyčerpání sulfidů z prostředí oxidují intracelulární síru. Po zoxidování všech zásob síry hynou.</p> $\text{S} + 0,5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \Delta G^\circ = - 494 \text{ kJ/mol}$
výskyt thionových bakterií	<ul style="list-style-type: none"> v prostředí s přísunem H₂S i O₂ např. na povrchu anaerobního sedimentu tvoří vláknité povlaky na dně stojatých vod vodní mikroflora ve sladkých vodách i v moři za přítomnosti H₂S. v biocenozách ČOV hlavně v případě jejich přetížení nebo při nedostatečném provzdušňování.

3.12.3.4 Železité bakterie

donory elektronů	<p>oxidace Fe²⁺ na Fe³⁺ Rozpustné Fe²⁺ je oxidováno na Fe³⁺, které se jako nerozpustná rezavá sraženina Fe(OH)₃ usazuje v buněčných pochvách nebo je vylučován do prostředí.</p>
-------------------------	---

<p>akceptor elektronů</p>	<p>kyslík - striktně aerobní chemolithotrofy $\text{Fe}^{2+} + 0,25 \text{O}_2 + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 0,5 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -167 \text{ kJ/mol}$</p> <p>$4 \text{FeCO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{Fe(OH)}_3 + 4 \text{CO}_2$ $\Delta G = -238 \text{ kJ/mol}$</p> <p>Za přítomnosti H_2S probíhají oxidoredukční přeměny Fe v závislosti na redoxpotenciálu dané lokality.</p> <p>$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{FeS} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{S}$</p>
<p>zdroj uhlíku</p>	<p>autotrofní fixace CO_2.</p>
<p>podmínky</p>	<p>acidofilní , psychrofilní či mesofilní mikroorganismy. U obligátních chemolithotrofů jsou enzymy Calvinova cyklu tvořeny konstitutivně i v přítomnosti organických látek (např. <i>Gallionella</i>).</p> <p>Fakultativní chemolithotrofy dávají v přítomnosti organické látky přednost chemoheterotrofii (např. <i>Leptothrix</i>).</p>
<p>výskyt</p>	<p>Hojný výskyt těchto organismů je v minerálních a důlních vodách v podzemních vodách bohatých na železo, sulfidy kovů a H_2S</p>
<p>organismy</p>	<p><i>Thiobacillus ferrooxidans</i>, zástupci rodů <i>Siderocapsa</i>, <i>Siderocystis</i>, <i>Sideromonas</i>.</p> <p>Vláknitá železitá G⁻ bakterie <i>Leptothrix ochracea</i> hromadí hydratovaný hydroxid železitý v slizovém obalu a způsobuje rezavé zbarvení vod bohatých na železo. Může způsobovat nežádoucí ucpávání vodovodních potrubí Fe(OH)_3.</p> <p>Stopkatá bakterie <i>Gallionella ferruginea</i> má dlouhou slizovitou větvenou stopku, pomocí níž přisedá na podklady.</p>

3.12.3.5 Manganové bakterie

manganové bakterie	$\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + \text{CO}_2$ $\Delta G^\circ = -216 \text{ kJ/mol}$ $2 \text{ MnO} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ MnO(OH)}_2$ $\Delta G^\circ = -162 \text{ kJ/mol}$ Buněčné pochvy inkrustované sloučeninami Mn^{4+} mají tmavohnědé až černohnědé zbarvení.
výskyt	Tzv. manganové bakterie se vyskytují ve stojatých vodách při vyšším rozkladu fytomasy.
železité bakterie	Některé železité (obvykle organotrofní) bakterie mohou oxidovat vedle Fe^{2+} též sloučeniny manganu - Mn^{2+} . Vzhledem k tomu, že oxidace sloučenin manganu je z energetického hlediska méně efektivní, musí být koncentrace solí manganu v prostředí vyšší než solí železa.

3.12.3.6 Oxidace H_2

3.12.3.6.1 Aerobní oxidace

reakce	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} \quad \Delta G^\circ = -234 \text{ kJ/mol}$
organismy	Striktně chemolitotrofní autotrofní vodíkové bakterie nejsou známy. Schopnost oxidovat molekulární vodík má celá řada aerobních fakultativně chemoorganotrofních bakterií, které jako zdroj uhlíku využívají organické látky a nejsou vybaveny Calvinovým cyklem (rody <i>Pseudomonas</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Paracoccus</i> , <i>Nocardia</i>).

3.12.3.6.2 Anaerobní oxidace

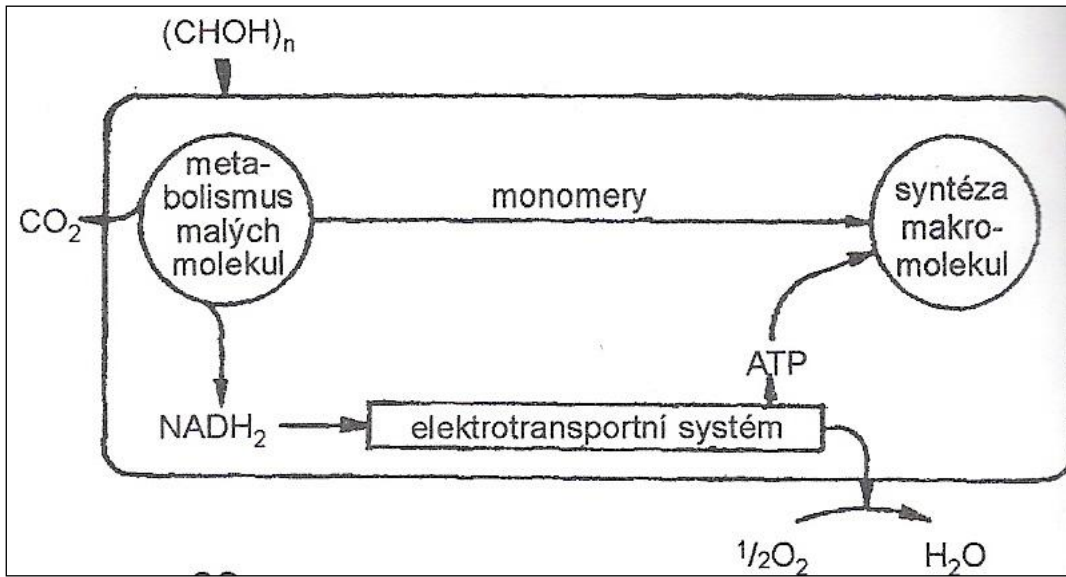
akceptory elektronů	Konečným akceptorem elektronů jsou nitráty, které jsou redukovány až na plynný dusík např. <i>Paracoccus denitrificans</i> H_2 může být oxidován sulfátem za vzniku H_2S (<i>Desulfovibrio</i>)
organismy	Methanové bakterie mohou oxidovat plynný vodík CO_2 , který je přitom zredukován na CH_4

3.12.3.7 Oxidace CO

reakce	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
organismy	karbonmonoxidové chemoorganotrofní bakterie oxidují CO např. <i>Pseudomonas carboxidovorans</i>

3.12.4 Aerobní chemoorganotrofy

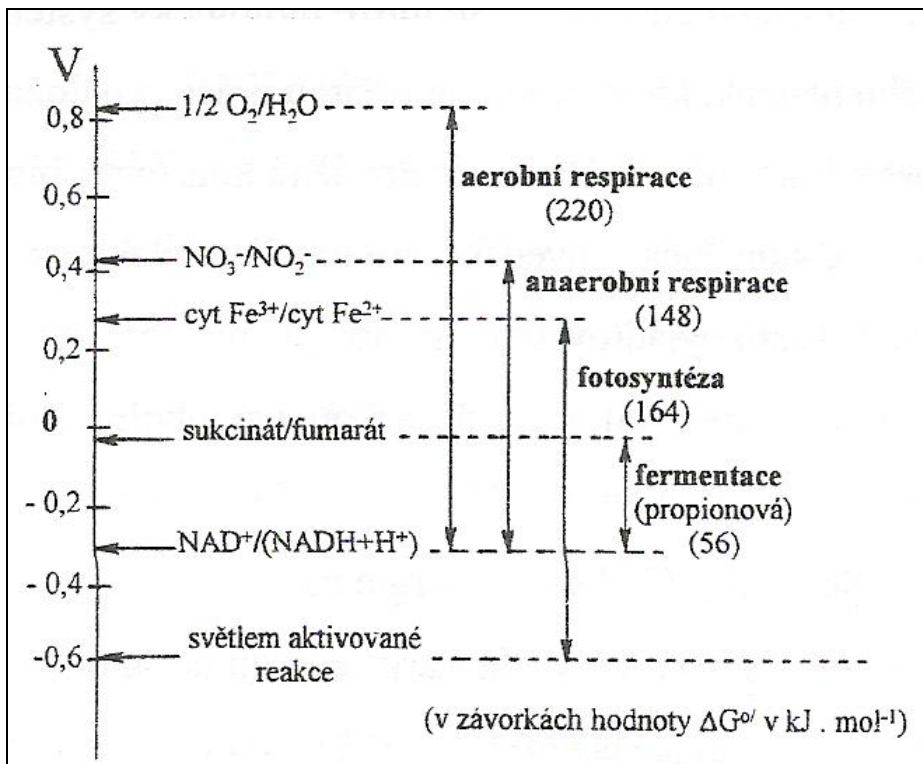
zdroje uhlíku	organické sloučeniny
zdroje energie	organické sloučeniny. Při nadbytku organického substrátu dochází pouze k částečné oxidaci a jsou produkovány zejména organické kyseliny
syntéza ATP	oxidační fosforylací spřaženou s aerobní respirací a zčásti též substrátovou fosforylací
organismy striktně aerobní	plísně : <ul style="list-style-type: none"> • eukaryotní (nižší houby) • striktně aerobní heterotrofní organotrofy • osmotrofní • acidotolerantní (rostou v širokém rozmezí pH) • teplotní optimum 20-28°C , hynou nad 70°C • žijí paraziticky nebo paraziticky na odumřelém organickém materiálu • hlavním zdrojem je půda • vytvářejí vláknité mycélium • jako energetickou rezervu obsahují kapičky tuku a polyfosfáty (volutin) • buněčná stěna obsahuje mannany, chitin, celulosu , látky podobné ligninu a vosky
	bakterie - většina bakterií např. octové bakterie (<i>Acetobacter</i>) včetně některých hnilobných bakterií
	živočichové
organismy fakultativně anaerobní	kvasinky: <ul style="list-style-type: none"> • eukaryotní • jednobuněčné nižší houby • fakultativně anaerobní chemoorganotrofní heterotrofy • hlavní buněčnou energetickou rezervu představuje glykogen a volutin (polymetafosfát) • optimální teplota 25-28°C maximální 40°C a minimální 5°C. • Za anaerobních podmínek odbourávají fermentačně monosacharidy a disacharidy • Za přístupu vzduchu je preferována aerobní respirace (Pasteurův efekt) • některé kvasinky mají proteolytickou aktivitu (extracelulární proteasy a peptidasy)
	rostliny 32 nefotosyntetizující rostlinné buňky a fotosyntetizující buňky ve tmě



Obrázek 25 : Metabolismus aerobních chemoorganotrofů

3.12.5 Anaerobní respirace

princip	Respirace je spřažena se syntézou ATP na membránové úrovni.
energetický zisk anaerobní respirace	Ve srovnání s aerobní respirací je daleko nižší. Kyslík má totiž ze všech akceptorů elektronů nejvyšší elektrochemický potenciál a proto změna volné energie při oxidaci kyslíkem je nejvyšší.
kyslíkový inhibiční efekt	Přítomnost kyslíku působí inhibiči aktivity anaerobních terminálních reductas a reprimuje jejich syntézu, což vede k zastavení anaerobní respirace
terminální akceptory elektronů	sloučeniny ve vyšším oxidačním stupni - NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} atd.



Obrázek 26 : Srovnání fermentace, aerobní a anaerobní respirace a fotosyntézy

3.12.5.1 Nitrátová respirace

3.12.5.1.1 Autotrofní chemolithotrofní denitrifikace

A) Všeobecná charakteristika a ovlivňující faktory

Denitrifikace je souborem procesů při nichž jsou dusičnany
--

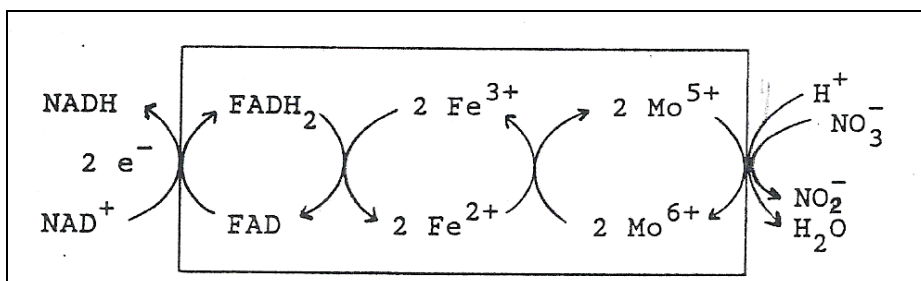
Anaerobní respirace

princip denitrifikace	a dusitany redukovány na plynné oxidy dusíku a postupně až na molekulový dusík. Tyto přeměny jsou provázeny uvolněním energie.
	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$
redukce dusičnanů na dusitany	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^{\circ'} = -163 \text{ kJ/mol}$ $\text{NO}_3^- + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NAD}^+$ $\Delta G^{\circ'} = -143 \text{ kJ/mol}$ V případě kyslíku jako terminálního akceptoru se uvolňuje 220 kJ/mol .
redukce dusitanů na dusík	$2 \text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^{\circ} = -795 \text{ kJ/mol}$
zdroj energie	oxidace anorganických látek
terminální akceptory elektronů	nitráty
donory elektronů a vodíků	H_2 , NADH_2 , S, sulfidy, organické látky např. sukcinát, laktát, formiát, glycerolfosfát atd.
zdroje uhlíku	oxid uhličitý – chemolithotrofní organismy. Část energie potřebná na redukcí CO_2 je dodávána ve formě NADPH_2 , které vzniká za spotřeby ATP při reverzním elektronovém transportu
energetický zisk	je cca 2/3 ve srovnání s aerobní respirací – vznikají 2 ATP
denitrifikační organismy	autotrofní denitrifikační bakterie (rody <i>Thiobacillus</i> , <i>Desulfobacter</i> , <i>Desulfovibrio</i> , <i>Paracoccus</i>). <i>Thiobacillus denitrificans</i> oxiduje redukované sloučeniny síry jako S, S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_3^{2-} za současné redukce dusičnanů na plynný N_2
význam denitrifikace	<ul style="list-style-type: none"> • ztráty dusíku z aplikovaných průmyslových hnojiv a jeho přechod do atmosféry • odstraňování dusíku z odpadních a pitných vod • účastní se v biogeochemickém cyklu dusíku
negativní účinky denitrifikace	<ul style="list-style-type: none"> • V průběhu denitrifikace se uvolňuje N_2O, který po proniknutí do stratosféry způsobuje rozklad ozonu • Může mít podíl na globálním oteplování • Vysoké hladiny dusičnanů po přeměně na dusitany v organismu mohou vést k sníženému transportu kyslíku v krvi (methemoglobinémii) a tvorbě karcinogenních nitrosaminů
vliv kyslíku	<ul style="list-style-type: none"> • přítomnost kyslíku potlačuje anaerobní respiraci • kyslík soutěží s oxidovanými formami dusíku o elektrony • inhibuje transport dusičnanů do buňky • redoxní stav ubichinonu omezuje transport dusičnanů na místo redukce • blokuje transkripci během syntézy reduktas • inaktivuje nitritreduktasu

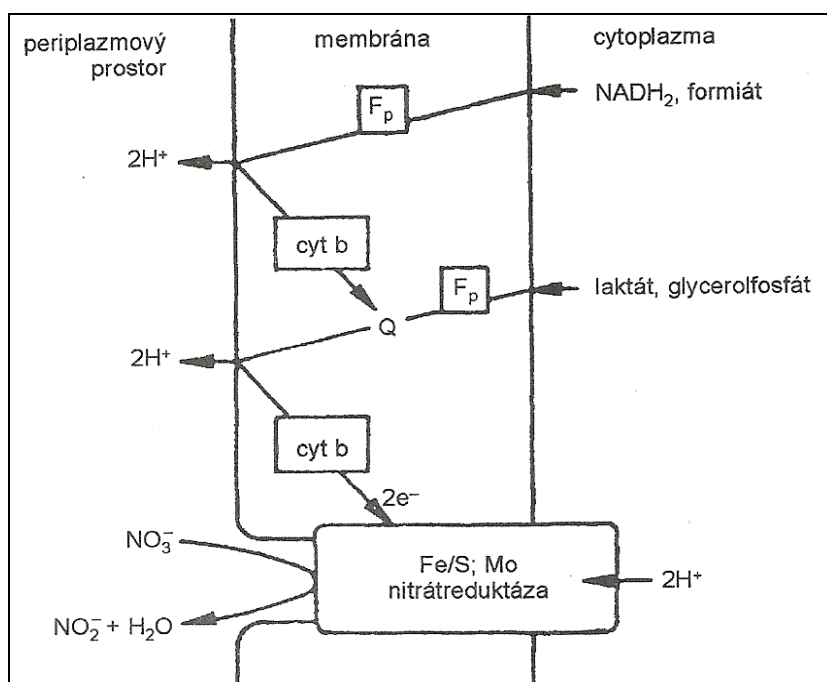
vliv pH	Denitrifikace probíhá v širším rozsahu pH 5,8 – 9,2 s optimem v neutrální nebo slabě alkalické oblasti 7,0 – 8,0. Hodnota pH má vliv na konečné produkty denitrifikace. Při pH nad 7,3 se tvoří převážně plynný molekulární dusík. Při nízkém pH jsou denitrifikační reductasy (hlavně N ₂ O-reduktasa) inhibovány, celková rychlost denitrifikace klesá a zvyšuje se podíl N ₂ O v produktu.
vliv teploty	Denitrifikační bakterie jsou aktivní v širokém rozsahu teplot. Po dostatečné době adaptace probíhá denitrifikace v rozmezí 5-80°C s optimem při teplotách 30-40°C. Při zvyšování teploty na 60-75°C nárůstá rychlost denitrifikace. Nad touto hranicí ovšem aktivita rychle klesá.
vliv inhibitorů	patří k nim např. těžké kovy Největším inhibitorem denitrifikace je molekulární kyslík
vliv vlhkosti půdy	např. při zaplavení půdy vodou, u nezkyplené půdy, v stojatých vodách převládají anaerobní podmínky podporující denitrifikaci.
technologie denitrifikace	Jedná se o často aplikovaný proces probíhající v náplňových kolonách, v kolonách s fluidizovanou náplní, či in situ v horninovém prostředí .

B) Denitrifikační enzymy

nitrátreduktasa	Může být vázána na cytoplazmatickou membránu, ale může být i v periplazmovém prostoru. V aktivním centru enzymu je obsažen molybden.
nitritreduktasa	Je lokalizovaná v periplazmovém prostoru a reakčním produktem je NO. Je syntetizována pouze v případě přítomnosti nitrátů jako induktoru.
NO-reduktasa	je membránově vázaný enzym.
N₂O reduktasa	U většiny mikroorganismů je lokalizovaná v periplazmovém prostoru. V struktuře tohoto enzymu jsou dvě centra obsahující měď pro příjem elektronů z vhodných donorů.



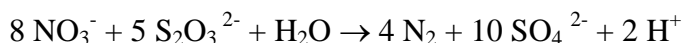
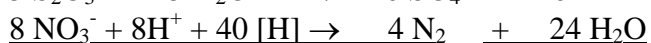
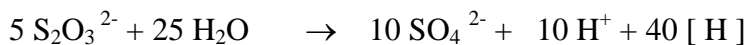
Obrázek 27 : Nitrátreduktasa



Obrázek 28 : Mechanismus funkce nitrátreduktasy

C) *Anaerobní nitrátová respirace*

Nitrátová respirace probíhá za nepřítomnosti kyslíku.



3.12.5.1.2 *Heterotrofní denitrifikace*

princip	redukce dusičnanů a dusitanů přes N_2O až na N_2 .
zdroj uhlíku	organické látky např. methanol, ethanol, kyselina octová, glukosa atd.
donory elektronů	plynný vodík (oxidace na vodu), elementární síra, H_2S , thiosířany
srovnání s autotrofní denitrifikací	<ul style="list-style-type: none"> • rychlejší průběh • vyšší produkce biomasy. • nákladnější vlivem dražšího organického substrátu
organismy	organotrofní bakterie (rody <i>Micrococcus</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Chromobacterium</i> , <i>Denitrobacillus</i>)
	$\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4 \text{NO}_3^- \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ G ⁻ bakterie <i>Paraccoccus denitrificans</i> má elektronový transportní

reakce heterotrofní denitrifikace	<p>system podobný mitochondriím a je schopna získávat energii oxidací organických látek kyslíkem, nitráty nebo dusitany</p> $5 \text{ CH}_3\text{OH} + 6 \text{ NO}_3^- \rightarrow 5 \text{ CO}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ OH}^- + 3 \text{ N}_2$ $3 \text{ CH}_3\text{OH} + 6 \text{ NO}_2^- \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ OH}^- + 3 \text{ N}_2$ $5 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 12 \text{ NO}_3^- \rightarrow 8 \text{ HCO}_3^- + 2 \text{ CO}_3^{2-} + 6 \text{ N}_2 + 11 \text{ H}_2\text{O}$ <p>Vzhledem k vzniku OH⁻ iontů může při nízké pufrací kapacitě rychle vzrůst pH, což vede k inhibici celého procesu.</p> <p><i>Paracoccus denitrificans</i> je sice chemoheterotrof, ale dokáže žít i chemoautotrofně (chemolithotrofně), kdy CO₂ využívá jako zdroj uhlíku a energii získává oxidací plynného vodíku .</p>
--	---

3.12.5.1.3 Asimilativní redukce NO₃⁻ na amoniak

princip asimilativní redukce nitrátů na amoniak	<p>Dusičnany jsou redukovány až na amoniak, který je následně využíván pro biosyntetické procesy. Probíhá stupňovitě přes několik meziproduktů :</p> $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow (\text{NOH})_2 \text{ hyponitrit} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3$ <p>Dusičnany jsou induktorem a vznikající amoniak represorem klíčového enzymu nitrátoreduktasy. Přítomost kyslíku syntézu tohoto enzymu nereprimuje.</p>
organismy	<p>Schopnost využívat nitráty jako zdroj dusíku je typická pro :</p> <ul style="list-style-type: none"> • rostliny • některé tzv. amonizační bakterie (<i>Escherichia, Micrococcus, Bacillus, Clostridium</i>) • nižší houby (<i>Candida, Rhodotorula, Neurospora, Aspergillus, Penicillium</i>)

3.12.5.2 Sulfátová respirace (desulfurikace)

princip sulfátové respirace	<p>Oxidované anorganické sloučeniny síry jsou v průběhu anaerobní respirace redukovány na elementární síru a H₂S.</p> $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G^{o'} = -152 \text{ kJ/mol}$
terminální akceptory elektronů	<p>Sírany, siřičitany, thiosírany, tetrathionany, elementární síra - jsou redukovány na sulfan a sulfidy. Jsou schopny alternativně redukovat i CO₂ na methan a tak mohou přežít i v prostředí, kde dochází k vyčerpání</p>

Anaerobní respirace

	síranů resp. elementární síry.
výhody redukce síranů	Redukce síranů je termodynamicky výhodnější než redukce CO ₂ . Enzymatická aktivace síranu probíhá za spotřeby energie pomocí ATP za vzniku adenosinfosulfátu. Za přítomnosti dusičnanů v prostředí mohou přednostně využívat kyslík z NO ₃ ⁻
donory vodíků a elektronů	jednoduché organické sloučeniny - laktát, pyruvát, methanol, ethanol, glycerol, aceton, formiát, nižší mastné kyseliny, ale též plynný vodík
produkty	Organické látky jsou oxidovány na acetát (<i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulfomonas</i>) nebo na CO ₂ (<i>Desulfomaculum</i>). Sulfát redukující bakterie (SRB) mohou konkurovat methanogenním bakteriím o substráty sloužící jako donory elektronů (vodík, octan)
zdroje energie	oxidace organických sloučenin.
energetický zisk	je srovnatelný s anaerobní respirací dusičnanů na dusitany.
akceptory elektronů	sírany, siřičitany nebo thiosírany
organismy	sulfát redukující (desulfurikační) bakterie (SRB): nesporeující rod <i>Desulfovibrio</i> – G ⁻ , tyčinky 0,5-1 x 1-5 um, pohyblivé (např. druh <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>) sporující <i>Desulfomaculum</i>
zdroje uhlíku	výhradně organické látky, např. kyselina mléčná, 4C dikarboxylové kyseliny – jantarová, fumarová. Jsou oxidovány přes pyruvát a acetyl-CoA na kyselinu octovou jako konečný produkt, jelikož chybí enzymy citrátového cyklu. SRB nemají Calvinův cyklus pro autotrofní asimilaci CO ₂ . Potřebují tedy nutně organické látky jako zdroje uhlíku
zdroje dusíku	Nitrátový dusík na rozdíl od kyslíku nemohou využít. Využívají pouze dusík amoniakální nebo organický.
elektrony transportující systém	primární dehydrogenasy přenašeče elektronů (cytochrom c3 a ferredoxin) terminální reduktasy (APS-reduktasa, desulfoviridin)
fyziologické vlastnosti síran redukujících bakterií (SRB)	<ul style="list-style-type: none"> • Jsou striktně anaerobní. • Vyžadují absenci kyslíku a nízký redoxpotenciál 0 až -100 mV • Chemoorganotrofní • pH optimum 6,5 až 7,3 • optimální teploty – mesofilní druhy (30 - 37 °C) - termofilní druhy (50 – 70 °C) • probíhá u nich anaerobní respirace • SRB nejsou pro člověka patogenní

výskyt SRB	<ul style="list-style-type: none"> • v anaerobních prostředích s dostatečným přísunem organických látek • ve vlhkých neprovzdušňovaných půdách zejména v oblasti rhizosféry • v sedimentech stojatých vod • v termálních a netermálních sirných pramenech • v báňských vodách ze sulfidových ložisek • v nevolaknických ložiscích síry • ve vodách čerpaných z ložisek ropy a zemního plynu • v nádržích na naftu, benzín, mazací a topné oleje • v oceánech a mořích ve velkých hloubkách až 3000 m • v bahně vyhnívacích nádrží • v stokách a kanálech • v průmyslových odpadních vodách • ve střevech hmyzu a člověka
význam SRB	<ul style="list-style-type: none"> • účast v biogeochemickém cyklu síry • tvorbou H₂S umožňují existenci fototrofních bakterií v anaerobních podmínkách a sirných bakterií v aerobních podmínkách.
využití SRB	<ul style="list-style-type: none"> • odstraňování těžkých kovů z průmyslových odpadních vod jejich extracelulární precipitací • hydrometalurgie • odstraňování síranů (desulfatace) z odpadních vod • výroba síry a kyseliny sírové z odpadních vod • odstraňování síry (desulfurizace) z nafty, benzínů a uhlí
rizika SRB	Za anaerobních podmínek hromadí velké množství H ₂ S, což vede k mikrobiální korozi a škodám např. na plynových potrubích

3.12.5.3 Respirace tetrathionátu

reakce respirace tetrathionátu	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$ $\Delta G = -84,5 \text{ kJ/mol}$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{NAD}^+ + 2 \text{H}^+$ $\Delta G' = -66,3 \text{ kJ/mol}$
organismy	rody <i>Salmonella</i> , <i>Citrobacter</i> , <i>Proteus</i> , <i>Serratia</i> , <i>Aeromonas</i> (nikoli <i>Escherichia coli</i>). Některé druhy mohou vedle anaerobní respirace realizovat aerobní i anaerobní respiraci a fermentaci (např. <i>Proteus mirabilis</i>).
energetický zisk	Je zhruba poloviční ve srovnání s nitrátovou respirací. Některé bakterie jsou schopny provádět více typů respirace.
oxidoreduktasy	System oxidoreduktas má více vstupů a výstupů, Určité části elektrontransportního systému jsou společné pro různé druhy respirace, jiné jsou specifické.
	V praxi je využíván vždy pouze jeden z akceptorů elektronů

akceptory elektronů	v závislosti na hodnotě jeho elektrochemického potenciálu. Přitom je preferována respirace, která poskytuje největší změnu standardní volné energie. Ostatní dráhy jsou blokovány na úrovni inhibice aktivity oxidoreduktas a represe jejich syntézy de novo.
----------------------------	--

3.12.5.4 Respirace fumarátu

reakce respirace fumarátu	$\text{HOOC-CH=CH-COOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ $\Delta G = -86\text{kJ/mol}$ $\text{HOOC-CH=CH-COOH} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{NAD}^+$ $\Delta G = -67\text{ kJ/mol}$ <p>Fumarát je v této reakci redukován na sukcinát a ten je vylučován do prostředí.</p>
energetický zisk	srovnatelný s respirací tetrathionátu za vzniku 1 ATP.
organismy	řada G ⁻ bakterií např. <i>Escherichia coli</i> , <i>Citrobacter</i> , <i>Shigella</i> , <i>Proteus</i> atd.

3.12.5.5 Respirace CO₂

reakce respirace CO₂	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G = -131 \text{ kJ/mol}$
produkt	methan Tvorba methanu navazuje na rozklad organických látek bakteriemi fermentací v anaerobním prostředí, která vede k nahromadění organických kyselin zejména formiátu a acetátu.
donory elektronů	plynný vodík, ale také jednoduché organické látky jako formiát, alkoholy či mastné kyseliny.
organismy	methanogenní bakterie, které patří mezi tzv. archaebakterie. Jsou to mikroorganismy striktně anaerobní.
výskyt	odpadní vody, skládky odpadů, bažiny, jezerní sedimenty, zažívací trakt přežvýkavců atd.

3.12.5.6 Respirace H⁺

reakce	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2$
hydrogenasa	Terminální reduktasou je hydrogenasa.

3.12.5.7 Anaerobní respirace Fe³⁺

reakce	$2 \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2 \text{Fe}^{2+}$
---------------	--

donory elektronů	<ul style="list-style-type: none"> organické látky (glukosa, formiát, laktát) např. <i>Escherichia coli</i> plynný vodík (<i>Pseudomonas</i>) síra (<i>Thiobacillus</i>)
organismy	za anaerobních podmínek mnohé chemoorganotrofní bakterie včetně <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Thiobacillus thiooxidans</i> .

3.12.5.8 Anaerobní respirace Mn⁴⁺

reakce	$Mn^{4+} + H_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2 H^+$
---------------	---

3.12.5.9 Anaerobní respirace kyslíkatých sloučenin Se, Bi, Te

přeměna	$TeO_2^- \rightarrow Te$
mikroorganismy	<p>G⁺ bakterie - <i>Corynebacterium</i> např. druh <i>Corynebacterium glutamicum</i> produkující kyselinu glutamovou a lysin. Uplatňuje se též při biodegradaci ropných látek. $SeO_4^{2-} \rightarrow SeO_2^-$ seleničitany \rightarrow Se např. <i>Enterobacter cloacae</i></p>

3.13 Fotosyntéza

z řec *.fós* = světlo

3.13.1 Základní charakteristika fotosyntézy

princip fotosyntézy	Jde o endergonický redukční proces , při kterém jsou syntetizovány v tzv. Calvinově cyklu (temné fázi fotosyntézy) organické látky fixací atmosferického CO₂ .
sumární reakce fotosyntézy	$H_2O + CO_2 + \text{sluneční energie} \rightarrow /CH_2O / + O_2$ monosová jednotka $6 CO_2 + 6 H_2A + \text{sluneční energie} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 A$ H ₂ A je obecným donorem H a elektronů
energie	Energie v podobě ATP a potřebné redukovaadlo NADPH + H⁺ jsou produkovány za pomoci fotonů sluneční energie . Ta je zachycována fotoreceptory obsahujícími chlorofyl a pomocnými pigmenty (karotenoidy a fykobiliny) za účasti vody , která podléhá fotooxidaci provázené uvolněním O₂ .
organismy	sinice, řasy, všechny nižší a vyšší rostliny, jakož i fotosyntetizující bakterie (obsahující bakteriochlorofyl)
původ	Před existencí fotosyntetizujících organismů existovali pravděpodobně na Zemi chemoorganotrofní organismy schopné anaerobně fermentovat abiogeneticky vznikající organické látky. Přibližně před 3 mld let vznikli první organismy se schopností fotosyntézy..

3.13.2 Světla fáze fotosyntézy

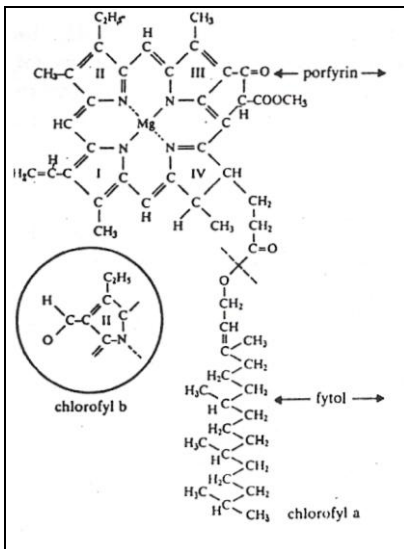
3.13.2.1 Princip světlé fáze fotosyntézy

donor elektronů	voda
akceptor elektronů	CO₂
biologický význam	<ul style="list-style-type: none"> • přeměna energie slunečního záření na energii chemickou (ročně 10⁷¹ kJ) • výroba organických látek z CO₂ jako živin pro chemoorganotrofní organismy • ročně se fotosyntézou fixací 20.10¹¹t CO₂ vyprodukuje 14¹¹t organické hmoty, produkce kyslíku je ročně cca 15.10¹¹ t
zdroj energie	• ATP

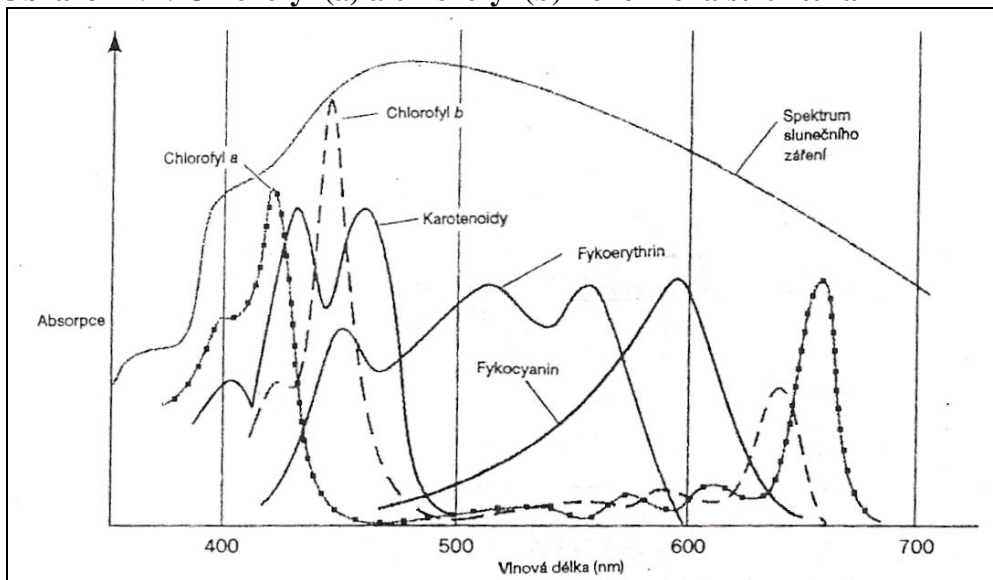
Fotosyntéza

redukční činidlo	<ul style="list-style-type: none"> • NADPH + H⁺
látková a energetická bilance fotosyntézy	<ul style="list-style-type: none"> • Redukce 1 CO₂ na monosovou jednotku / CH₂O / vyžaduje :3 molekuly ATP a 2 molekuly NADPH + H⁺ • Pro jejich tvorbu je nezbytná absorpce 8 fotonů slunečního záření. Je přitom fotooxidována jedna molekula vody za uvolnění jedné molekuly O₂.
lokalizace	<p style="text-align: center;">Fotosyntetický aparát je lokalizován :</p> <ul style="list-style-type: none"> • u eukaryotních organismů v chloroplastech. Fotosyntetizující jednotky tzv. kvantosomy se vyskytují v thylakoidní membráně chloroplastů. Ta obsahuje jak přenašeče elektronů (cytochromy, plastokyanin a ferredoxin), tak i přenašeče protonů (plastochinon, FAD, NADP). • u prokaryotů ve vnitřních výběžcích cytoplasmatické membrány (mesosomech).

struktura a vlastnosti chlorofylu	<ul style="list-style-type: none"> • zelené fotosyntetické pigmenty porfyrinové struktury s koordinačně vázanými ionty Mg²⁺ a připojeným lineárním 20 C isoprenoidním alkoholem fytolem. Ten umožňuje ukotvení chlorofylu v membráně • Existuje několik typů chlorofylu lišících se substituenty na porfyrinovém skeletu a svými absorpčními maximy (chlorofyl a, chlorofyl b, bakteriochlorofyl). • Pro absorpční spektra chlorofylu jsou typické dva výrazné absorpční pásy v žlutozelené oblasti spektra 415 – 440 nm a v červené oblasti spektra 640-700 nm. • Pro fotosyntézu je využitelná pouze absorpce světelného záření 640-700nm, jelikož při ní dochází k excitaci elektronů do prvního singletového stavu s vyšší dobou života.
plastokyanin	<p>Jedná se o protein s obsahem Cu, jehož redoxní charakter je podmíněn přechodem Cu⁺ na Cu²⁺ a naopak.</p> $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$
ferredoxin	<p>Je nehemový protein obsahující v jedné molekule dva atomy železa. Redoxní charakter ferredoxinu je dán schopností Fe²⁺ přecházet na Fe³⁺ a zpětně.</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$



Obrázek 29 : Chlorofyl (a) a chlorofyl (b) - chemická struktura



Obrázek 30 : Absorpční spektra ftopigmentů (chlorofylů, karotenoidů a fykobilinů)

3.13.2.2 Fotochemická excitace elektronů chlorofylu

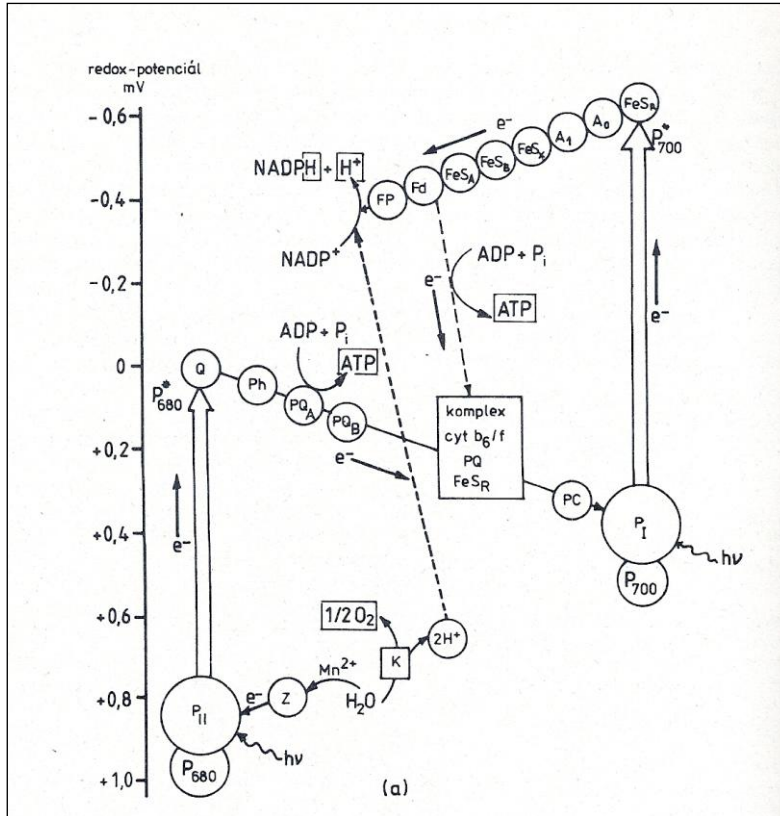
fotochemická excitace elektronů chlorofylu	<ul style="list-style-type: none"> Energie světelného kvanta slunečního záření je absorbována chlorofylem a vede k excitaci jeho elektronu. Uskutečňuje se ve fotosystémech obsahujících chlorofyl a doplňkové (akcesorické) pigmenty – karoteny a fykobiliny.
	<ul style="list-style-type: none"> Po dopadu světelného kvanta (fotonu) na chlorofyl P 680 fotosystému II je excitován či přímo z něho vyražen elektron, který přechází na primární akceptor elektronů . V reakčním centru chlorofylu je nahrazen elektronem pocházejícím z rozštěpené vody procesem fotolýzy.
	<ul style="list-style-type: none"> Elektrony vyražené z fotosystému P 680 putují řadou přenašečů s rostoucími pozitivními hodnotami redoxního potenciálu plastochinonem, cytochromem b, cytochromem f a plastokyaninem až na reakční centrum chlorofylu P 700 ve fotosystému I.
	<ul style="list-style-type: none"> Uvolněná energie se zachytí v jedné až dvou molekulách ATP vzniklých sloučením ADP s fosfátem.

3.13.2.3 Fotooxidace vody

fotooxidace vody	$H_2O \rightarrow O_2 + (2H^+ + 2e^-)$
princip fotooxidace vody	<p>Elektrony z rozkladu vody nahrazují excitované elektrony z fotosystému P 680.</p> <p>Protony z fotolýzy vody mohou být použity pro redukci $NADP^+$ na $NADPH + H^+$</p>

3.13.2.4 Fotoredukce spojená s necyklickým tokem elektronů

fotoredukce spojená s necyklickým tokem elektronů -syntéza $NADPH+H^+$	$NADP^+ + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow NADPH + H^+$
	<p>Jakmile se elektrony dostanou do chlorofylu P 700, znovu se excitují absorbcí světelné energie, jsou přeneseny na FeS-protein a dále přes ferredoxin na $NADP^+$, který je redukován za účasti protonů z fotolýzy vody na $NADPH + H^+$.</p>



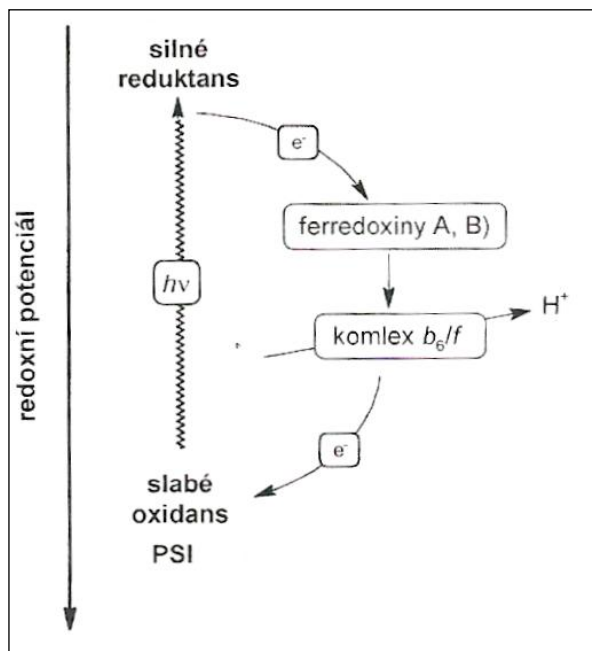
Obrázek 31 : Světlá fáze fotosyntézy

3.13.2.5 Fotofosforylace

fotofosforylace	Syntéza ATP z ADP a anorganického fosfátu je poháněná protonovým gradientem a závislá na světle. $ADP + P \rightarrow ATP$
------------------------	---

3.13.2.5.1 Excitované elektrony z chlorofylu fotosystémů
- cyklická fotofosforylace

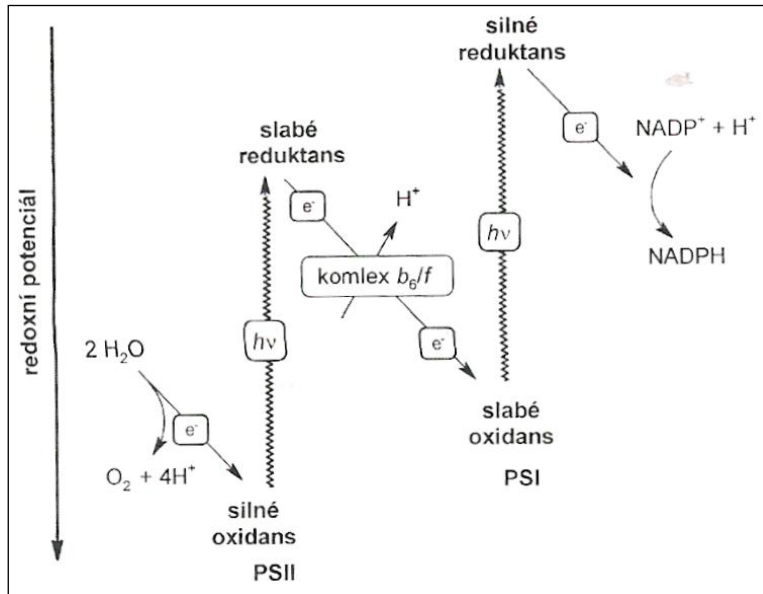
<p>princip cyklické fotofosforylace</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Excitované elektrony jsou transportovány systémem oxidoreduktas a vrací se na chlorofyl fotosystému.. • Tok elektronů vede k vzniku protonového gradientu na membráně. • Protony se vrací membránovou ATPasou, což pohání syntézu ATP z ADP a fosfátu.
<p>proces</p>	<p>Na cyklickém toku elektronů (cyklické fotofosforylaci) se podílí pouze fotosystém I (PS I)</p> $PQ \rightarrow \underset{cyt\ b}{cyt\ f} \rightarrow PC \rightarrow PS\ I \rightarrow Fd$ <p>Elektrony jsou přenášeny z FeS-proteinu (ferredoxinu) na cytochrom b s pozitivnějším redox potenciálem v porovnání s FeS proteinem. Uvolněná energie se přitom uloží do 1 ATP.</p>
<p>produkt</p>	<p>Cyklická fotofosforylace poskytuje buňce ATP bez redukce $NADP^+$ a uvolňování kyslíku fotolýzou vody.</p>
<p>význam</p>	<p>Vyrobené ATP slouží jako zdroj energie pro reakce v Calvinově cyklu</p>
<p>regulace fotosyntézy</p>	<p>Chloroplast na rozdíl od membrány mitochondrií není propustný pro ATP, který tak nemůže volně přecházet do cytosolu. Buňky provádějí tento děj za nedostatku světla, nebo když je přítomné světlo jen určitých vlnových délek. Necyklická fotofosforylace může přejít na cyklickou v případě dostatečného množství $NADPH + H^+$ a vyšší potřeby ATP.</p>



Obrázek 32 : Cyklická fotofosforylace

3.13.2.5.2 *Excitované elektrony z chlorofylu fotosystémů* - *necyklická fotofosforylace*

<p>princip necyklické fotofosforylace</p>	<p>Elektrony excitované za účasti slunečního záření z chlorofylu přecházejí ze soustavy s pozitivnějším redoxpotenciálem 0,4 V (PS II) k soustavě s negativnějším potenciálem 0 V (PS I) a dále sérií přenašečů až na NADP⁺. V důsledku necyklického toku elektronů je NADP⁺ redukováno na NADPH₂ s uvolněním energie, kterou chloroplast využije k syntéze ATP z ADP.</p>
<p>reakční schéma</p>	<p>Účastní se fotosystémy I a II $H_2O \rightarrow PS II \rightarrow PQ \rightarrow cyt f \rightarrow PC \rightarrow PS I \rightarrow Fd \rightarrow NADP \rightarrow NADPH + H^+$</p>
<p>produkty</p>	<p>ATP a NADPH + H⁺</p>
<p>význam</p>	<p>NADPH₂ slouží u sinic, řas a rostlin jako redukční činidlo při biosyntetických procesech, zejména při redukci CO₂ na hexosu v temné fázi fotosyntézy (Calvinově cyklu)</p>



Obrázek 33 : Necyklická fotofosforylace

3.13.3 Typy fotosyntézy

Rozlišujeme fotosyntézu :

- bakteriální (anoxygenní)
- sinicového a rostlinného typu (oxygenní)
- bakteriorhodopsinovou

3.13.3.1 Oxygenní fotosyntéza

organismy	Oxygenní fotosyntéza probíhá u rostlin, sinic a řas . Je složitější a vývojově navazuje na bakteriální fotosyntézu.
fotosyntetický aparát	Základem jsou dva v sérii zapojené fotosystémy , které na sebe funkčně navazují. Fungují jako elektronové pumpy převádějící elektrony na soustavy s negativnějším elektrochemickým potenciálem.
fotosystém I (PS I)	Působí jako silné redukční činidlo schopné redukovat NADP⁺ . Excitací elektronu v chlorofylu fotosystému I dochází k poklesu redoxpotenciálu z +0,4 V na -0,4 V.
fotosystém II (PS II)	Je silným oxidačním činidlem schopným oxidovat H₂O na plynný kyslík . Při excitaci elektronu v fotosystému II dochází k poklesu redoxpotenciálu z 0,8 V na 0 V.
donory elektronů	voda
produkty fotosyntézy	kyslík (oxygenní fotosyntéza)

3.13.3.1.1 Chloroplast

Fotosyntéza u rostlin včetně řas probíhá v specifické buněčné organelle - chloroplastu.

Předpokládá se, že se vyvinul z prokaryotních fotosyntetických organismů, které vstoupily do **sybiotického soužití s nefotosyntetizující eukaryotní buňkou**.

Je obklopen propustnou vnější membránou a téměř nepropustnou vnitřní. Ta je od vnější oddělena tenkým mezimembránovým prostorem. Prostor vymezený vnitřní membránou obsahuje tzv. **stroma**, tj. koncentrovaný roztok enzymů, v němž je obsažen proteosyntetický aparát (DNA, RNA a ribosomy).

Na nich se syntetizují některé molekuly chloroplastu.

Podobá se matrix mitochondrií.

Ve stromatu je uložena soustava membrán tzv. **thylakoidy** (*thylakos* = váček). Během vývoje chloroplastu vznikají thylakoidy jako vchlípeniny vnitřní membrány. Silně připomínají mitochondriální kristy.

Váčky se shlukují vytvářejí tzv **granum**. Chloroplast obsahuje 10 -100 gran.

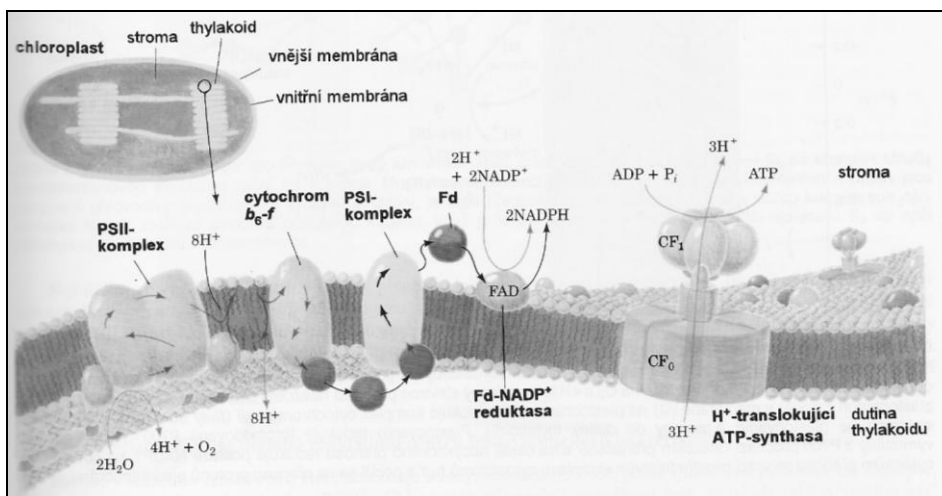
Thylakoidní membrána je složena z neobvyklých lipidů :

- pouze z 10% fosfolipidů
- 80% monogalaktosyldiacylglycerolů a digalaktosyldiacylglycerolů
- 10% sulfolipidů (sulfochinosyldiacylglycerolů)

Acylové řetězce těchto lipidů mají **mnoho nenasyčených vazeb**, které dodávají thylakoidní membráně tekutou povahu.

Probíhají v ní reakce, které jsou závislé na přítomnosti světla.

Reakce nezávislé na světle probíhají ve stromatu chloroplastů jako cyklický sled enzymových reakcí (Calvinův cyklus).



Obrázek 34 : Světla fáze fotosyntézy a syntéza ATP v thylakoidní membráně

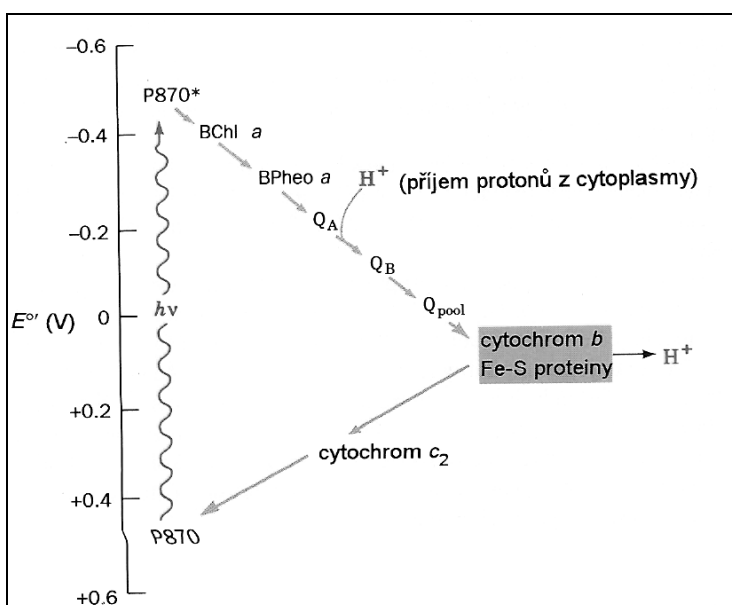
3.13.3.2 Anoxygenní fotosyntéza

<p>princip anoxygenní fotosyntézy</p>	<p>Reakční centrum u purpurových fotosyntetizujících bakterií se skládá ze tří bílkovinných podjednotek :</p> <ul style="list-style-type: none"> • K pohlcení energie dochází v bakteriochlorofylu fotosystému P 870. • Elektron vyražený z P 870 je přenášen na feofytin, strukturou připomínající molekulu chlorofylu, v němž jsou ovšem ionty Mg^{2+} nahrazeny dvěma protony. • Elektron dále přechází přes menachinon (Qa) a ubichinon - koenzym Q (CoQ), který se dalším jednoelektronovým přenosem redukuje a přijme z cytosolu dva protony, za vzniku $CoQH_2$.
<p>zdroje elektronů a vodíků</p>	<ul style="list-style-type: none"> • redoxní soustavy o nízkém elektrochemickém potenciálu (nikoli voda jako při oxygenní fotosyntéze) • anorganické redukované látky (plynný H_2, H_2S, thiosířany a thiosířčitany). Sulfan se přitom redukuje na elementární síru. • jednoduché organické látky (isopropanol, kyselina jantarová, kyselina mléčná)
<p>akceptory vodíků</p>	<ul style="list-style-type: none"> • NAD^+ (namísto $NADP^+$ u oxygenní fotosyntézy)
<p>podmínky proběhu anoxygenní fotosyntézy</p>	<ul style="list-style-type: none"> • striktně anaerobní. • Kyslík zastavuje fotosyntézu represí syntézy klíčových enzymů.
<p>organismy</p>	<ul style="list-style-type: none"> • fototrofní bakterie obsahující bakteriochlorofyl • Ne všechny fotosyntetizující bakterie jsou autotrofní – např. purpurové bezsírné bakterie jsou heterotrofní. • Některé druhy mají schopnost též fixace vzdušného dusíku.
<p>výskyt</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Fotosyntetizující bakterie se vyskytují např. v sírných pramenech nebo u dna jezer a rybníků.
<p>fotosyntetický aparát</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Anoxygenní bakteriální fotosyntéza je jednodušší a vývojově předchází oxygenní fotosyntéze. • Využívá pouze jeden fotosystém. V tomto fotosystému probíhá jak cyklická fotofosforylace, tak i redukce NAD^+ • Donorem vodíku a elektronů k redukci CO_2 není fotolýza vody, ale redukované sloučeniny síry (převážně sulfan).

	<ul style="list-style-type: none"> Fotolýza vody nenastává proto, že oxidovaný bakteriochlorofyl má pozitivnější redoxní potenciál než voda. Nemůže proto sloužit jako akceptor elektronů z vody. Při tomto typu fotosyntézy tedy není produkován kyslík.
--	---

3.13.3.2.1 Cyklická fotofosforylace

- Elektrony, které CoQ přijal se vrátí na P 870 řadou přenašečů tvořených cytochromy.
- Tento cyklický přenos elektronů způsobuje současně transfer protonů z cytoplazmy do vnějšího prostředí. Vzniká protonový gradient, který pohání syntézu ATP.



Obrázek 35 : Anoxygenní fotosyntéza - cyklický tok elektronů

3.13.3.2.2 Necyklický tok elektronů

Současně musí bakterie redukovat NADP^+ elektrony, které pocházejí ze slabého redukčního činidla v prostředí např. z H_2S nebo z organické sloučeniny typu sukcinátu.

Redukované sloučeniny přenášejí elektrony přímo nebo nepřímo na NADP^+ :

- přímý přenos elektronů např. z plynného vodíku H_2 , který má negativnější redoxpotenciál ($E^0 = -0,42\text{V}$) než NADP^+ ($E^0 = -0,32\text{V}$)
- nepřímý přenos elektronů poháněný energií ATP nebo elektrochemickým potenciálovým gradientem protonů (tzv. reverzní tok elektronů)

u redukovaných sloučenin s pozitivnější hodnotou redoxpotenciálu než NADP^+
 např. H_2S o $E^\circ = -0,22 \text{ V}$, eventuálně
 u organických sloučenin jako např. sukcinátu, které nemohou své elektrony
 přenést přímo na NADP^+ .

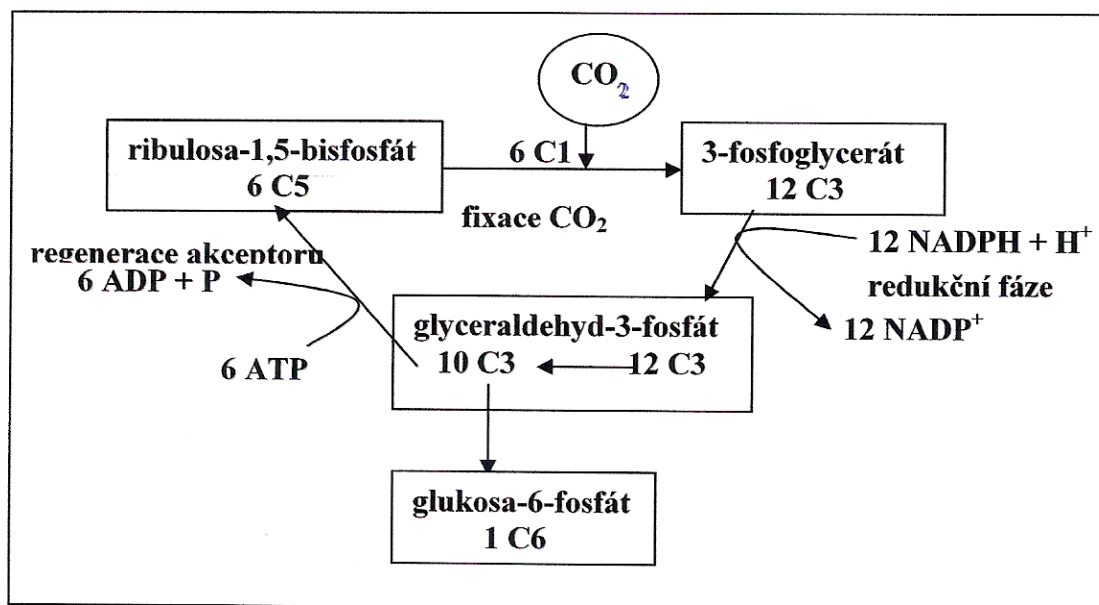
3.13.3.3 Bakteriorhodopsinová fotosyntéza

<p>význam bakteriorhodopsinové fotosyntézy</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Specifický typ fotosyntézy, který se uplatňuje u extrémně halofilních archaebakterií (např. rodu <i>Halobacterium</i>). Vyžadují k svému životu minimálně 15% koncentraci NaCl. Žijí např. v Mrtvém moři.
<p>fotosyntetický aparát</p>	<ul style="list-style-type: none"> • V cytoplazmatické membráně mají obsažen specifický membránový chromoprotein purpurové barvy bakteriorhodopsin, který funguje jako fotony slunečního záření poháněná protonová pumpa, vytvářející protonový gradient, který při návratu protonů kanálkem membránové ATPasy je spřažen se syntézou ATP. • Bakteriorhodopsin má ve své struktuře jako chromofor obsažen karotenoid retinal. • Kyslík syntézu bakteriorhodopsinu inhibuje.

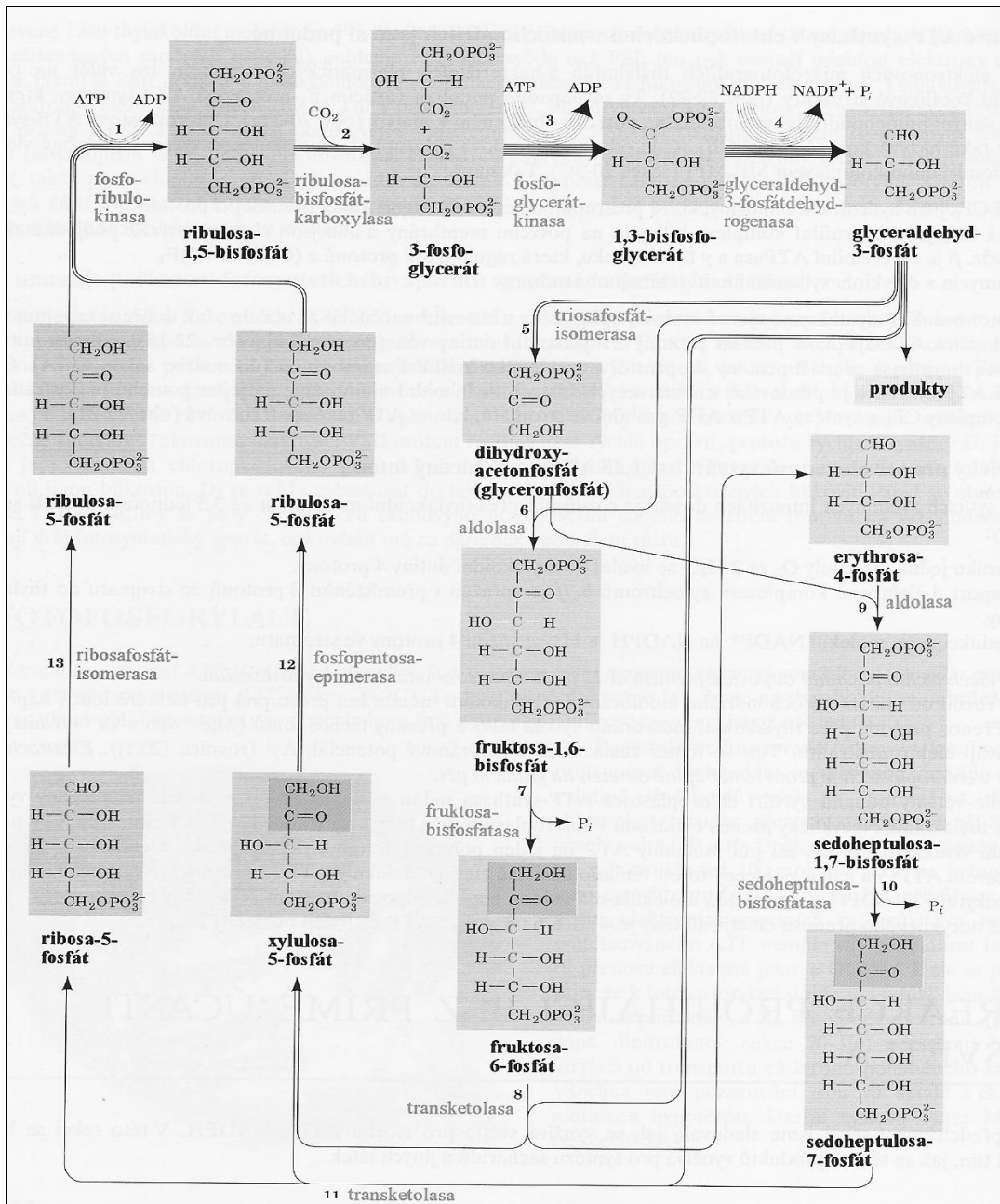
3.13.4 Temná fáze fotosyntézy (Calvinův cyklus) - tzv. reduktivní pentosový cyklus

<p>princip temné fáze fotosyntézy</p>	<p>Biosyntéza organických látek (monosacharidů) fixací CO_2 s využitím redukčního činidla $\text{NADPH} + \text{H}^+$ a ATP , které jsou produkovány světlou fází fotosyntézy</p>
<p>rovnice Calvinova cyklu</p>	<p>Sumární rovnice Calvinova cyklu : $6 \text{ CO}_2 + 18 \text{ ATP} + 12 \text{ NADPH}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 18 \text{ P} + 18 \text{ ADP} + 12 \text{ NADP}^+$</p>
<p>průběh Calvinova cyklu</p>	<p>Cyklus zahrnuje patnáct reakcí katalyzovaných dvanácti enzymy. Probíhá ve stromatu chloroplastů</p>
<p>fixace CO_2</p>	<p>Akceptorem CO_2 je ribulosa-1,5-bisfosfát. Reakce probíhá za katalýzy enzymem ribulosa-1,5-bisfosfátkarboxylasou. Vzniklý produkt je nestabilní a samovolně se štěpí na dvě molekuly 3- fosfoglycerové kyseliny.</p>
<p>redukce 3-fosfoglycerátu</p>	<p>na meziprodukty glykolýzy (glyceraldehyd-3-fosfát a dihydroxy- acetonsfosfát) a syntéza hexos cestou glukoneogene</p>

regenerace akceptoru CO ₂	ribulosa-1,5-bisfosfátu
---	-------------------------



Obrázek 36 : Látková bilance jednotlivých fází Calvinova cyklu



Obrázek 37 : Calvinův cyklus - reakční schéma

3.13.4.1 *Fixace CO₂*

princip fixace CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • proces přeměny CO₂ na organické uhlíkaté sloučeniny • CO₂ se tak stává stavebním prvkem pro syntézu složitějších organických biopolymerů.
autotrofní fixace CO ₂	<p>K autotrofní fixaci CO₂ je třeba energie :</p> <ul style="list-style-type: none"> • světelné (fototrofní organismy) - zelené rostliny, řasy, sinice, fototrofní bakterie • chemických reakcí (chemosyntéza) – procesy zprostředkované bakteriemi <ul style="list-style-type: none"> ○ nitrifikační bakterie - oxidace sloučenin dusíku (nitrifikace) ○ sírné (thionové) bakterie – oxidace síry a jejích sloučenin (sulfurikace) ○ acetogenní bakterie – oxidace vodíku ○ methanogenní bakterie – oxidace vodíku
heterotrofní fixace CO ₂	Vede k doplňování intermediátů Krebsova cyklu, které se odčerpaly pro biosyntézy tzv. anaplerotické reakce .

3.13.4.2 *Alternativní způsoby fixace CO₂ u rostlin*

- **C3- rostliny** – akceptorem CO₂ je **ribulosa-1,5-bisfosfát** a produktem je 3C sloučenina (3-fosfoglycerát). Patří mezi ně většina rostlin mírného pásu.
- **C4-rostliny** – akceptorem CO₂ je fosfoenolpyruvát za vzniku 4C sloučeniny (**oxalacetátu**). Oxalacetát je následně redukován na **malát**, který může být transportován do jiných buněk, kde je dekarboxylován. Mezi C4 rostliny patří **tropické rostliny**, v našich podmínkách kukuřice.
- **CAM (Crassulacean Acid Metabolism) v noci fixují CO₂ jako C4-rostliny** a malát uchovávají ve vakuolách. **Ve dne**, kdy je dostatek světla a tedy i ATP a NADPH + H⁺, **uskutečňují Calvinův cyklus**. Tyto rostliny *Crasulacea* (**tučnolisté**) jsou adaptovány na horké a suché podnebí.

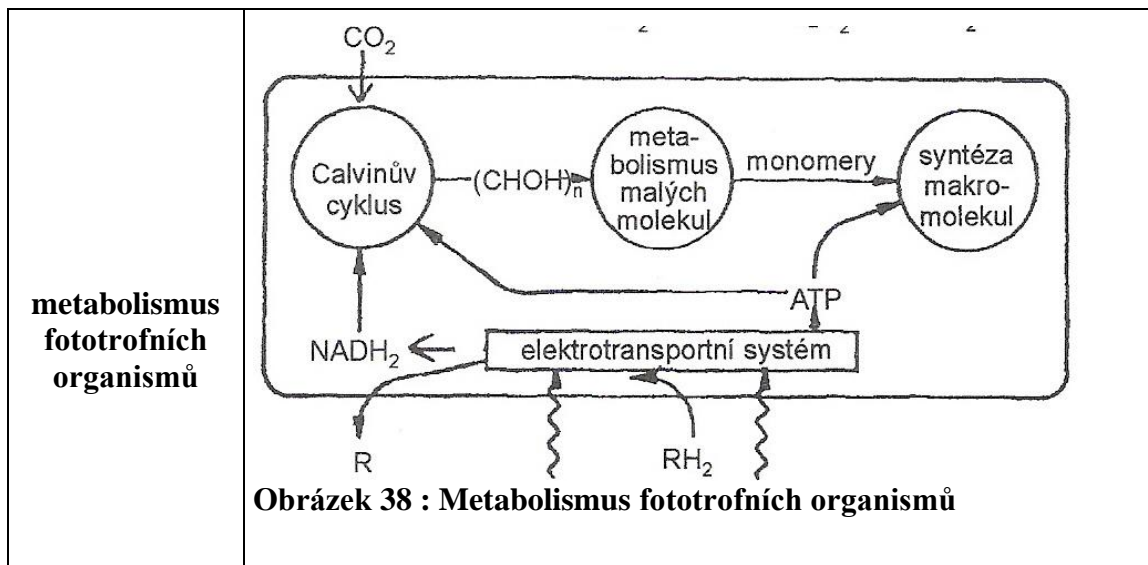
3.13.5 *Regulace fotosyntézy*

- **úroveň fosforylačního potenciálu**
– spotřeba ATP zvyšuje rychlost fotofosforylace
- **regulací cyklické a necyklické fotofosforylace**,
tak aby poměr NADPH+H⁺ : ATP byl 2 : 3
- **hladinou ferredoxinu**

- přítomností CO₂

Při nedostatku CO₂ vážně odběr vodíků z NADPH + H⁺ a s tím i reoxidace na NADP⁺ jako akceptor vodíků. Přenos elektronů z ferredoxinu v tomto případě probíhá směrem k cytochromům.

3.13.6 Fototrofní organismy



Obrázek 38 : Metabolismus fototrofních organismů

organismy	třída <i>Anoxyphotobacteria</i>
sirné fotosyntetické bakterie	<p>Patří mezi ně :</p> <ul style="list-style-type: none"> • zelené sirné bakterie - v cytoplazmě se nalézají váčky s fotosyntetickými pigmenty tzv. chlorosomy • purpurové sirné bakterie - obsahují červené barvivo bakteriopurpurin. <p>Obě skupiny obsahují fotopigment tzv. bakteriochlorofyl. Mnohé jsou schopny fixovat atmosferický dusík.</p>
výskyt	<ul style="list-style-type: none"> • v sirných pramenech • v mělkých stojatých a pobřežních vodách (oddělené zátoky, laguny, ústí řek) s dostatkem světla a přísunem organických látek

zelené sirné bakterie	<ul style="list-style-type: none"> • čeleď <i>Chlorobiaceae</i>, z řec. chlóros = zelený • rody <i>Chlorobium</i>, <i>Chloropseudomonas</i> • Mají sklon k ektosymbióze a vytvářejí mikrobiální konsorcia, kdy v centru je chemoorganotrofní pohyblivá purpurová bakterie obklopená zelenými sirnými bakteriemi.
vlastnosti	Jsou to nepohyblivé, obligátně fototrofní a striktně anaerobní

Fotosyntéza

	mikroorganismy.
fotosyntetický aparát	Je tvořen systémem vesikul zvaných chlorosomy , které jsou uloženy bezprostředně pod cytoplasmatickou membránou.
výskyt	v sladkých i slaných vodách
zdroje uhlíku	<ul style="list-style-type: none"> • hlavním zdrojem je CO₂ • jako doplňkový zdroj mohou být asimilovány jednoduché organické látky např. acetát, butyrát (mixotrofie)
metabolismus	<ul style="list-style-type: none"> • Zelené sírné bakterie jsou striktně fotolithotrofní a autotrofní.
donory vodíku	<ul style="list-style-type: none"> • sloučeniny síry
oxidace sulfanu	<p>Mají schopnost oxidovat sulfan a jiné sloučeniny síry na volnou síru, která se akumuluje v okolním prostředí ve formě granulí .</p> $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} + \text{sluneční světlo} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">organické látky</p>

purpurové sírné bakterie	<ul style="list-style-type: none"> • čeleď <i>Chromatiaceae</i> z řec. chróma = barva • rody <i>Chromatium</i>, <i>Thiocystis</i> rod <i>Chromatium</i> • G⁻ bakterie tyčinkovitého, ledvinovitého až oválného tvaru s polárně umístěnými bičíky.
fotosyntetický aparát	Je lokalizován v záhybech cytoplasmatické membrány a obsahuje bakteriochlorofyl a aromatické karotenoidy .
donory vodíku	<ul style="list-style-type: none"> • sloučeniny síry • Při růstu se oxidací sulfanu tvoří uvnitř buněk zrnka elementární síry. Tu mohou i zpětně redukovat a využívat ji tak jako akceptor elektronů ve tmě pro fermentativní metabolismus.
zdroje uhlíku	<ul style="list-style-type: none"> • Autotrofní asimilace CO₂ u nich není striktní • jsou schopny též fotoheterotrofie, kdy zdrojem uhlíku jsou namísto CO₂ organické látky. • Jsou tedy mixotrofními organismy tzn. současně fotolithotrofní i fotoorganotrofní
zdroje energie	anoxygenní fotosyntéza za anaerobních podmínek v přítomnosti H₂S - jako ftopigmenty slouží bakteriochlorofyl a karotenoidy

donory elektronů	Sulfan je oxidován na elementární síru, která je ukládána ve formě granul uvnitř bakteriálních buněk
syntéza ATP	<ul style="list-style-type: none"> • cyklickou fotofosforylací poháněnou fotony slunečního záření. • ATP se může tvořit i ve tmě při přeměně intracelulárních zásob glykogenu na β-polyhydroxybutyrát: <ul style="list-style-type: none"> ○ Glykogen je rozložen glykogenolýzou a navazující glykolýzou na pyruvát. ○ pyruvát oxidační dekarboxylací přechází na CO₂ a acetyl-CoA. ○ acetyl-CoA kondenzuje s další molekulou acetyl-CoA na acetoacetyl-CoA ○ acetoacetyl-CoA je redukován na β-hydroxybutyryl-CoA

purpurové nesírné bakterie	<ul style="list-style-type: none"> • čeleď <i>Rhodospirillaceae</i> • rody <i>Rhodospirillum</i>, <i>Rhodopseudomonas</i>, <i>Rhodomicrobium</i> • Tyto bakterie jsou považovány za předchůdce mitochondrií.
trofika	<ul style="list-style-type: none"> • jsou fotoheterotrofní • ve tmě za přítomnosti kyslíku přecházejí na chemoorganotrofní způsob života.
zdroje uhlíku	<ul style="list-style-type: none"> • organické látky např. kyselina máselná
syntéza ATP	<ul style="list-style-type: none"> • cyklickou fotofosforylací transformací energie fotonů slunečního záření
donory vodíku	<ul style="list-style-type: none"> • thiosulfát nebo sulfan. • druhy využívající sulfan produkují oxidované sloučeniny síry (sírany, tetrathionany) • Pokud produkují elementární síru, pak vždy extracelulárně.
donory elektronů	<ul style="list-style-type: none"> • H₂S, organické látky nebo H₂ (nikoli voda) • Nejsou schopny oxidovat elementární síru.
zdroje uhlíku	<ul style="list-style-type: none"> • Mohou růst fotoorganotrofně a využívat jednoduché organické sloučeniny jako donory elektronů a zdroje uhlíku (fotosyntetická asimilace).

Fotosyntéza

	<ul style="list-style-type: none">• Za aerobních podmínek v přítomnosti kyslíku žijí chemoorganotrofně s přednostní asimilací organických kyselin.• Mnohé kmeny mohou žít i fotolithotrofně se sulfanem, sulfidy , thiosírany.
vztah ke kyslíku	<ul style="list-style-type: none">• Jsou mikroaerofilní• Pro bakteriální fotosyntézu jsou nezbytné anaerobní podmínky.

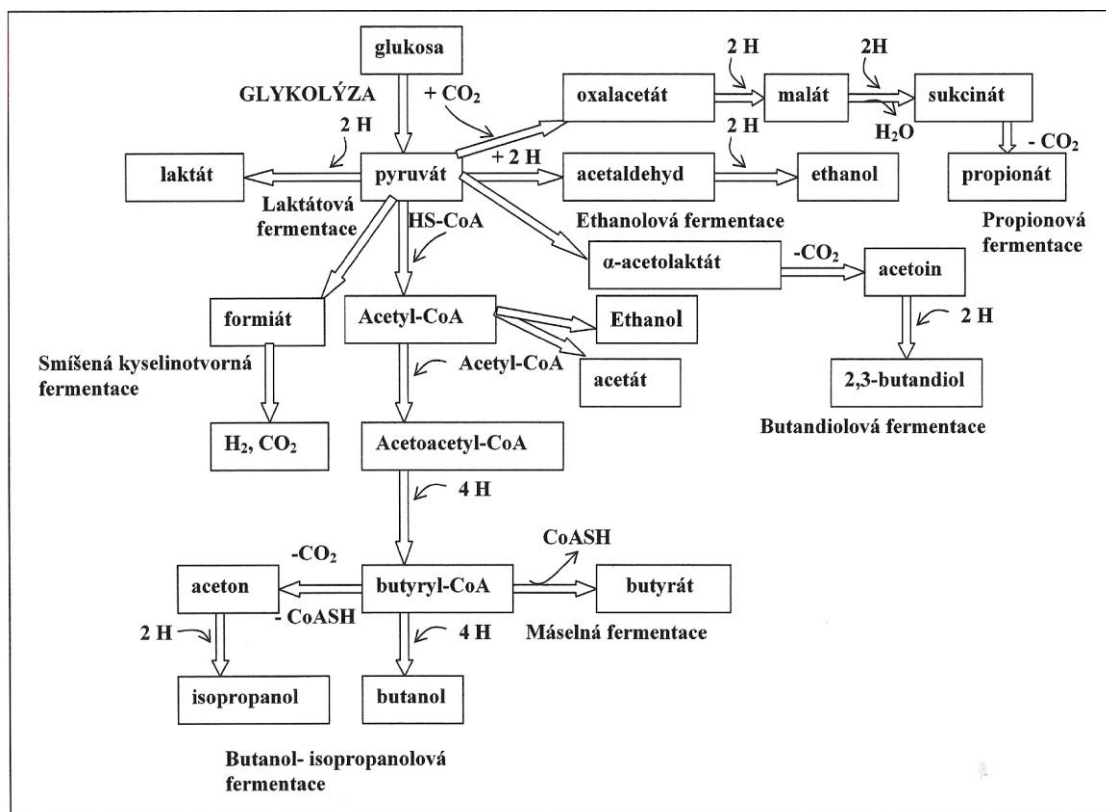
3.14 Fermentace

3.14.1 Obecná charakteristika fermentací

<p>princip fermentace</p>	<ul style="list-style-type: none"> • probíhají za anaerobních podmínek • tvorba ATP se uskutečňuje výhradně substrátovou fosforylací • Organická redukovaná látka je v průběhu katabolismu rozštěpena na dvě látky v ekvimolárním poměru: <ul style="list-style-type: none"> ○ jedna funguje jako donor vodíku při dehydrogenaci (je oxidována) ○ druhá jako akceptor vodíku (je redukována) • Není potřebný vnější (exogenní) akceptor vodíků a elektronů • $\text{NADH} + \text{H}^+$ je přenosem vodíků na organickou látku reoxidováno na NAD^+
<p>fermentující organismy</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Bakterie, které mají genetickou výbavu pro syntézu enzymů katalyzujících fermentace jsou označovány jako fermentující. • Schopnost fermentovat organické substráty je typická pro kvasinky.
<p>fermentovatelné substráty</p>	<p>např. glukosa jsou rozložitelné na dva substráty, z nichž jeden je donorem a druhý akceptorem elektronů.</p>
<p>nefermentovatelné substráty</p>	<p>např. nasycené alifatické a aromatické uhlovodíky, steroidy, karotenoidy, terpeny a porfyriny mohou být rozkládány pouze v aerobním prostředí za přítomnosti molekulárního kyslíku a za katalýzy oxygenasami. V anaerobních podmínkách jsou velmi stálé.</p>
<p>produkty fermentace</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ alkoholy (ethanol, isopropanol, n-butanol, 1,3-butandiol) ○ ketony (aceton, acetoin) ○ organické kyseliny (mléčná, octová, propionová, máselná, jantarová atd.) ○ plynné produkty (CO_2, H_2 vznikají rozkladem formiátu) <p>Fermentace poskytují komplexní směs produktů, jejíž složení závisí na podmínkách kultivace (teplotě, pH atd).</p>

3.14.2 Typy fermentací

Dle hlavního produktu jsou rozlišovány různé typy fermentace :

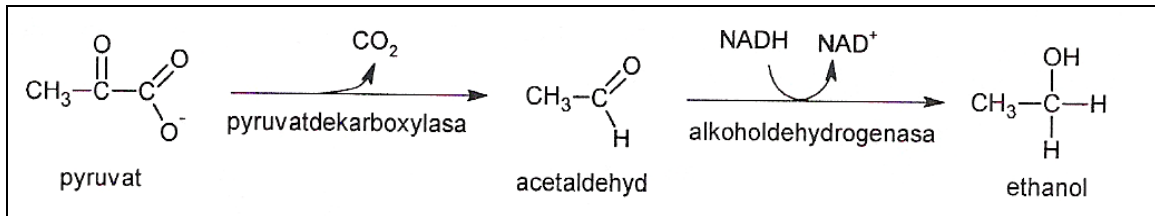


Obrázek 39 : Typy fermentací - schéma

3.14.2.1 Ethanolová fermentace

princip ethanolové fermentace	1) vznik pyruvátu glykolýzou
	2) dekarboxylace pyruvátu na acetaldehyd za katalýzy pyruvátdekarboxylasou
	3) redukce acetaldehydu na ethanol katalyzovaná alkoholdehydrogenasou -metalloenzym obsahující Zn^{2+}
donory vodíku	$NADH + H^+$ (reoxidace na NAD^+)
produkt	ethanol a CO_2
fermentující organismy	kvasinky (<i>Sacharomyces cerevisiae</i>) a bakterie (<i>Zymomonas mobilis</i>)
využití ethanolové fermentace	<ul style="list-style-type: none"> • výroba alkoholických nápojů (piva, vína, lihu) • výroba ethanolu pro lékařské využití • výroba ethanolu jako biopaliva pro provoz motorových vozidel. <p>Ve srovnání s benzínem má použití ethanol řadu výhod :</p> <ul style="list-style-type: none"> □ vyšší oktanové číslo □ nižší obsah CO, uhlovodíků, NO_x ve výfukových plynech <p>Na druhou stranu jsou emitovány aldehydy – zejména acetaldehyd.</p> <ul style="list-style-type: none"> □ představuje obnovitelný zdroj energie

	<p>□ Až 2/3 světové fermentační produkce ethanolu se využívá jako palivo.</p>
--	---



Obrázek 40 : Ethanolová fermentace

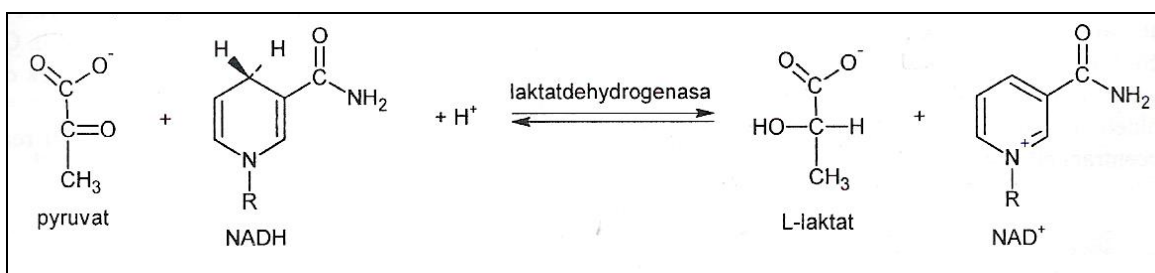
3.14.2.2 Laktátová fermentace

3.14.2.2.1 Podstata laktátové fermentace

princip laktátové fermentace	<p>Pyruvát vzniklý glykolýzou je redukován na laktát za katalýzy laktátdehydrogenasou</p> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH} \quad \Delta G = -197 \text{ kJ/mol}$ <p style="text-align: center;">kyselina mléčná</p>
organismy	mléčné bakterie rodu <i>Lactobacillus</i> a <i>Streptococcus</i>
konečné produkty	<p>Podle konečných produktů je rozlišována laktátová fermentace :</p> <ul style="list-style-type: none"> • homofermentativní (laktát) • heterofermentativní (laktát a ethanol)

3.14.2.2.2 Homofermentativní laktátová fermentace

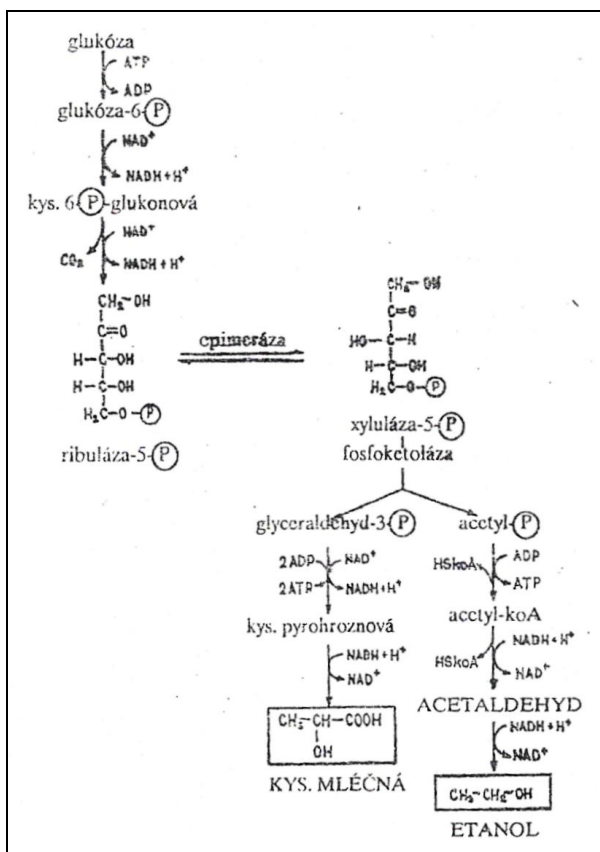
reakce	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2 \text{P} + 2 \text{ADP} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH} + 2 \text{ATP}$ $\Delta G = -136 \text{ kJ/mol}$ <p style="text-align: center;">glukosa kyselina mléčná</p>
produkty	pouze kyselina mléčná
využití laktátové fermentace	<ul style="list-style-type: none"> • výroba kyseliny mléčné (výtěžek se zvyšuje postupnou neutralizací vznikajícího laktátu např. hydroxidem vápenatým) • výroba kysaných mléčných produktů (jogurtů) • konzervační činidlo u kysaných výrobků ze zeleniny (okurky, salát) • silážování plodin využívaných jako krmiva v živočišné výrobě • probíhá in vivo např. ve svalové tkáni



Obrázek 41 : Laktátová fermentace

3.14.2.2.3 Heterofermentativní laktátová fermentace

princíp	Heterofermentativní mléčné bakterie neobsahují aldolasu , glykolytický enzym štěpící hexosa-1,6-bisfosfát na dva triosafosfáty. Katabolismus glukosy probíhá tzv. fosfoketolasovou dráhou
rovnice	$C_6H_{12}O_6 + ADP + P \rightarrow CH_3-CH(OH)-COOH + CH_3-CH_2-OH + CO_2 + ATP$ glukosa kyselina mléčná ethanol
reakční průběh fosfoketolasové metabolické dráhy	1) oxidativní dekarboxylace glukosa-6-P na ribulosa-5-fosfát jako v pentosovém cyklu
	2) epimerace ribulosa-5-fosfátu na xylulosa-5-fosfát analogicky pentosovému cyklu
	3) štěpení xylulosa-5-fosfátu účinkem fosfoketolasy za účasti anorganického fosfátu na 3-fosfoglyceraldehyd a acetylfosfát
	4) 3-fosfoglyceraldehyd je glykolytickými enzymy metabolisován na pyruvát
	5) Pyruvát je hydrogenován na laktát
	6) Acetyl-P je redukován na acetaldehyd
	7) Acetaldehyd je hydrogenován na ethanol .
produkty	ekvimolární množství kyseliny mléčné, ethanolu a CO₂
organismy	např. bakterie <i>Leuconostoc mesenteroides</i> a některé druhy rodu <i>Lactobacillus</i>



Obrázek 42 : Fosfoketolasová metabolická dráha

3.14.2.3 Smíšená kyselinotvorná fermentace

princip a reakční sled	Pyruvát reakcí s koenzymem A poskytuje formiát a acetyl-CoA
	V kyselém prostředí je formiát rozkládán na CO₂ a H₂ působením multienzymového komplexu hydrogenyasy . Ten se skládá z : <ul style="list-style-type: none"> • rozpustné formiátdehydrogenasy • membránově vázané hydrogenasy • specifického cytochromu v roli přenašeče elektronů . $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
	Acetyl-CoA je hydrogenován přes acetaldehyd na ethanol . Donorem vodíků je NADH + H⁺ . Je tím umožněna jeho reoxidace na NAD⁺ jako akceptor vodíků
	Acetyl-CoA reakcí s HPO₄²⁻ poskytuje acetyl-fosfát za uvolnění HSCoA.
	Hydrolýzou acetyl-fosfátu je produkován acetát a uvolněná energie je využívána k substrátové fosforylaci ADP na ATP
organismy	enterobakterie např. <i>Escherichia coli</i> , rod <i>Bacillus</i>
produkty	Vzniká pestrá škála produktů lišící se podle producenta : kyselina mléčná , ethanol, kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina

produkty	jantarová, glycerol, acetoin, CO₂, H₂, 2,3-butandiol. při alkalickém pH se hromadí formiát, v kyselém prostředí je rozkládán na směs CO ₂ a H ₂ působením hydrogenlyasy.
využití	např. k identifikaci enterobakterií.

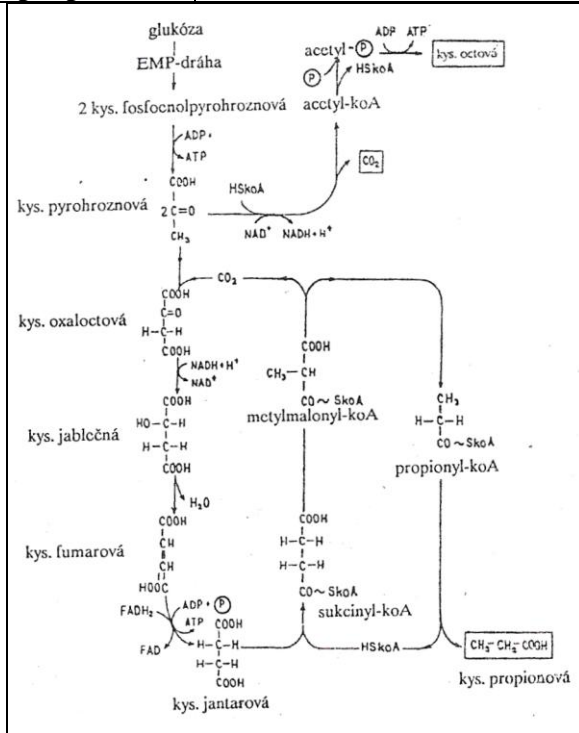
3.14.2.4 Butandiolová fermentace

princip a reakční sled	kondenzace dvou molekul pyruvátu s dekarboxylací (odštěpením CO ₂) za vzniku α-acetolaktátu
	karboxylace α -acetolaktátu na acetoin.
	acetoin přijímá vodíky od NADH + H⁺ a přeměňuje se na 2,3-butandiol.
organismy	bakterie rodu <i>Bacillus</i> a <i>Enterobacter</i>
produkt	2,3-butandiol

3.14.2.5 Propionová fermentace

princip a reakční sled propionové fermentace	1. Glukosa je přeměněna glykolýzou na pyruvát
	2. Pyruvát je karboxylován sloučením s CO₂ na oxalacetát
	3. Oxalacetát je pomocí NADH + H⁺ redukován na sůl kyseliny jablečné (malát)
	4. Malát je odštěpením vody přeměněn na fumarát
	5. Fumarát je redukován FADH₂ na sůl kyseliny jantarové (sukcinát)
	6. Sukcinát je za účasti ATP a koenzymu A přeměněn na sukcinyl-CoA
	7. Sukcinyl-CoA je konvertován na methylmalonyl-CoA.
	8. Methylmalonyl-CoA je dekarboxylován za vzniku propionyl-CoA.
	9. Propionyl-CoA je rozštěpen na propionát a koenzym-A.
reakce	$1,5 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} + 1 \text{ CH}_3\text{-COOH} + 1 \text{ CO}_2$ glukosa kyselina propionová kyselina octová
energie	zisk 4 ATP na 1,5 molekul glukosy
organismy	bakterie rodu <i>Propionibacterium</i>
produkty	hlavním produktem je kyselina propionová. Dále vzniká kyselina octová a kyselina jantarová
využití	výroba propionátu vápenatého používaného jako protiplísňový prostředek v potravinářském průmyslu.

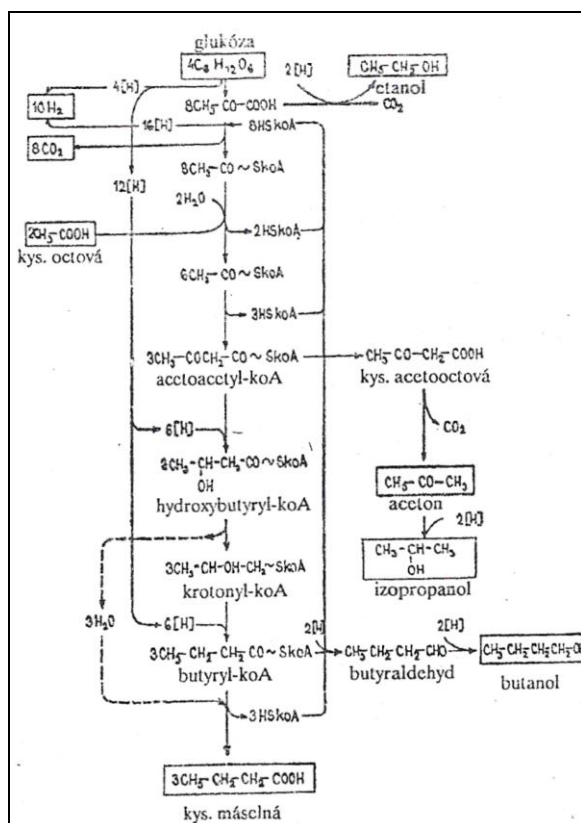
kyseliny propionové	Je aplikován též jako přísada do papírů a dalších obalových materiálů.
----------------------------	--



Obrázek 43 : Propionová fermentace

3.14.2.6 Máselná fermentace

princip a reakční sled máselné fermentace	1. Kondenzací dvou molekul acetyl-CoA vzniká acetoacetyl-CoA
	2. Acetoacetyl-CoA je působením β-hydroxybutyryl-CoA-dehydrogenasy s $\text{NADH}+\text{H}^+$ jako kofaktorem redukován na β-hydroxybutyryl-CoA.
	3. β-hydroxybutyryl-CoA je účinkem krotonasy dehydratován na krotonyl-CoA
	4. Krotonyl-CoA je redukován butyryl-CoA-dehydrogenasou na butyryl-CoA
	5. Butyryl-CoA reaguje s acetátem na acetyl-CoA a butyrát
	6. Acetyl-CoA vstupuje do citrátového cyklu
organismy	striktně anaerobní sporující bakterie <i>rodu Clostridium, Butyrivibrio, Fusobacterium</i>
produkty	kyselina máselná, octová, CO_2, H_2
využití	Estery kyseliny máselné se uplatňují při výrobě voňavek



Obrázek 44 : Máselná fermentace

3.14.2.7 Butanol – acetonová fermentace

princíp butanol- acetonové fermentace	tvorba butanolu:
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Probíhá stejně jako máselná fermentace do vzniku butyryl-CoA 2. Butyryl-CoA je nejprve redukován na butyraldehyd. 3. Butyraldehyd je dále redukován na n-butanol.
	tvorba acetonu :
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Acetoacetyl-CoA odevzdává HSCoA a přechází na kyselinu acetoctovou 2. Kyselina acetoctová dekarboxyluje na aceton.
využití	produkce organických rozpouštědel (převládá chemická syntéza)
organismy	striktně anaerobní rod <i>Clostridium</i> – druhy : <i>Clostridium butylicum</i> (produkce butanolu) <i>Clostridium butyricum</i> (produkce kyseliny máselné) <i>Clostridium acetobutylicum</i> (je produkován hlavně aceton)

3.14.2.8 Glycerolová fermentace

princíp	<ul style="list-style-type: none"> • Dihydroxyaceton-fosfát jako meziprodukt glykolýzy je redukován pomocí NADH + H⁺ na glycerol-3-fosfát.
---------	--

a reakční sled	• glycerol-3-fosfát hydrolyzuje na glycerol a anorganický fosfát
produkt	glycerol
organismy	rod <i>Bacillus</i> , kvasinky rodu <i>Sacharomyces</i>

4. Biotické procesy v biogeochemických cyklech prvků

4.1 Procesy v globálních biogeochemických cyklech

Podíl mikroorganismů na cyklických přeměnách prvků v přírodě zahrnuje tyto procesy :

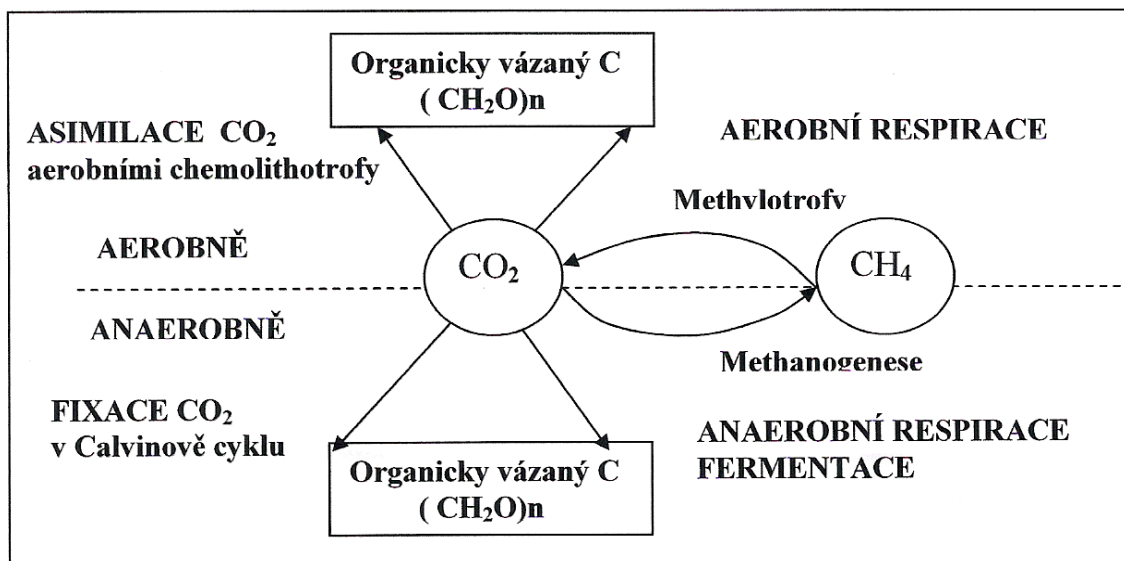
- **mineralizace** – přeměna **organické** formy prvku **na anorganickou**
- **imobilizace** – přeměna **anorganické** formy prvku **do organického komplexu** či **asimilace prvku** buňkami a jeho **inkorporace do buněčných struktur**
- **volatilizace** – přechod těkavé látky z kapalné **do plynného skupenství**
- **fixace** – přechod látky z plynného skupenství do skupenství kapalného či tuhého
- **solubilizace** – přeměna nerozpustných sloučenin v rozpustné
- **precipitace** (srážení)– přeměna rozpustných sloučenin na nerozpustné

4.2 Globální biogeochemické cykly

4.2.1 Koloběh uhlíku

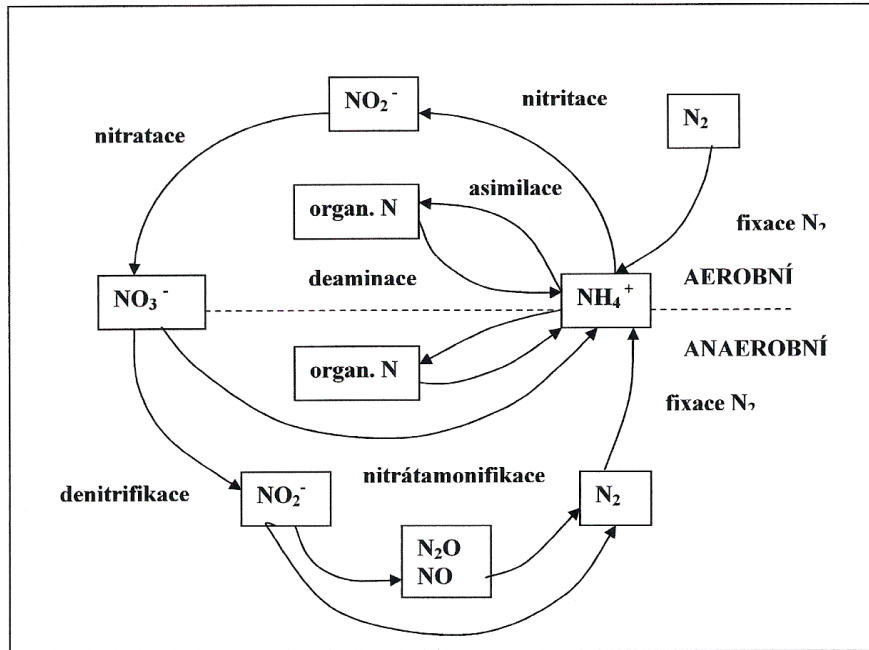
<p>princip koloběhu uhlíku</p>	<ul style="list-style-type: none"> • syntéza organických sloučenin fixací CO₂ fototrofními autotrofy (cyanobakterie, řasy, vyšší rostliny) a chemotrofními autotrofy. • CO₂ je tak včleňován do buněk ve formě sacharidů, lipidů a proteinů. Biomasa zelených rostlin a fytoplankton se stávají potravou býložravců.
<p>procesy</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Fotosyntéza uskutečňovaná za aerobních podmínek např. cyanobakteriemi a za anaerobních podmínek purpurovými a zelenými sírnými či bezsírnými bakteriemi. • humifikace organických zbytků - vznik humusu a fosilních paliv • mineralizace organických látek za vzniku CO₂ a vody Z 90% je zajišťována mikroorganismy a pouze z 10% respirací vyšších organismů a přirozenými geochemickými procesy. • aerobní biodegradace metabolickou činností mikroorganismů (aerobní chemolithotrofy a chemoorganotrofy) • aerobní respirace vyšších heterotrofních organismů • anaerobní fermentativní degradace organických látek heterotrofními organismy na organické kyseliny, CO₂, H₂ s navazující produkcí methanu působením methanogenních archaebakterií (<i>Metanococcus, Methanobacterium, Methanosarcina, Methylosinus</i> atd.) • spalovací procesy
<p>rozklad celulosy a ligninu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Provádějí rozklad celulosy rostlinné hmoty za - anaerobních (např. rod <i>Clostridium</i>) - aerobních podmínek (houby a celulolytické mikroorganismy např. rody <i>Cellulomonas, Cellulovibrio, Cytophaga, Pseudomonas, Bacillus, Corynebacterium, myxobakterie</i> atd.) Ve větším množství jsou obsaženy v sedimentech a půdě. • Rozklad a využití celulosy probíhá též v mikroflóře bacheru přežvýkavců. • Dřevokazné houby čeledi <i>Basidiomycetes</i> a <i>Micromyceses</i> jsou schopny jsou schopny saprofyticky nebo paraziticky degradovat lignin . V menší míře se na rozkladu ligninu podílejí též některé půdní bakterie (rody <i>Agrobacterium, Flavobacterium, Achromobacter</i>)
<p>koloběh C ve vodě</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ve svrchních vrstvách a vtekoucích vodách převládají aerobní procesy, zatímco ve spodních vrstvách a sedimentech dominují

	<p>anaerobní fermentace za vzniku organických kyselin a plynných produktů (methanu, CO_2, H_2)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ve stojatých vodách se mohou hromadit toxické produkty anaerobního rozkladu .
ekologický význam	<ul style="list-style-type: none"> • Uhlík vázaný v organické hmotě je vrácen ve formě CO_2 do ovzduší. • Ročně projde tímto geochemickým cyklem cca 9 mld tun uhlíku. • Rovnováha je narušována antropogenní činností (spalování fosilních paliv, rozsáhlé odlesňování atd.) • Poměr mezi oxidovanou formou uhlíku (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) a redukovanou formou (organicky vázaný uhlík) ovlivňuje redoxní potenciál prostředí. • Oxidované formy C jsou mobilnější než formy redukované. • Biogeochemický cyklus uhlíku je úzce svázán s koloběhem síry.
produkty	<ul style="list-style-type: none"> • Za aerobních podmínek je konečným produktem rozkladu CO_2 a voda. • Za anaerobních podmínek jsou tvořeny organické kyseliny a plynné produkty zejména CH_4.



Obrázek 45 : Biotické procesy v koloběhu uhlíku

4.2.2 Koloběh dusíku



Obrázek 46 : Biotické procesy v koloběhu dusíku

4.2.2.1 Koloběh dusíku – biotické procesy

Dusík patří mezi **makrobiogenní prvky**. V živých organismech se vyskytuje začleněn do aminokyselin, proteinů, nukleových kyselin a dalších organických sloučenin.

K nejdůležitějším způsobům transformace sloučenin dusíku působením živých organismů patří :

- 1) **Fixace dusíku** – molekulární dusík je v silně endergonickém procesu redukován na amoniak a amonné ionty
- 2) **Asimilace amoniaku** – amoniak resp. amonné ionty jsou přeměňovány na organické dusíkaté látky (např. aminokyseliny, aminy) a ty jsou inkorporovány do biomasy
- 3) **Nitrifikace** – amoniak resp. amonné ionty jsou oxidovány na dusitany (**nitritace**) nebo až na dusičnany (**nitratace**)
- 4) **Denitrifikace** – dusičnany jsou redukovány na plynné formy dusíku – hlavně molekulární dusík nebo v menší míře na oxidy dusíku (N₂O a NO)
- 5) **Amonifikace** – rozklad organických sloučenin dusíku zejména proteinů na amoniak a amonné ionty působením saprofytických bakterií a plísní

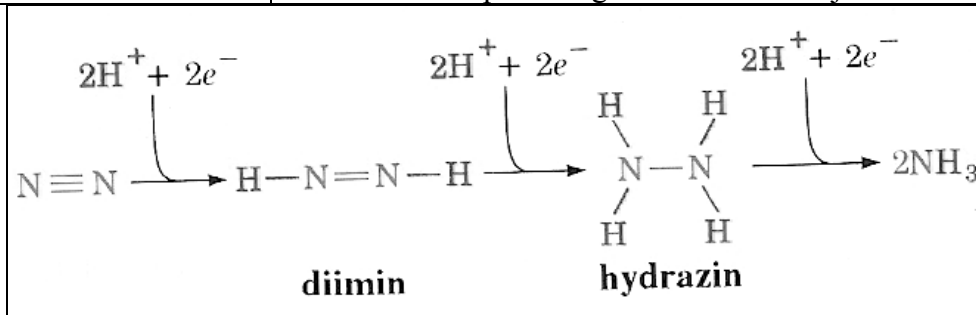
6) **Asimilační nitrátová redukce** – transformace dusičnanů v rostlinném či živočišném organismu na organické sloučeniny dusíku

7) **Nitrátamonifikace** – redukce dusičnanů až na amoniak resp. amonné ionty

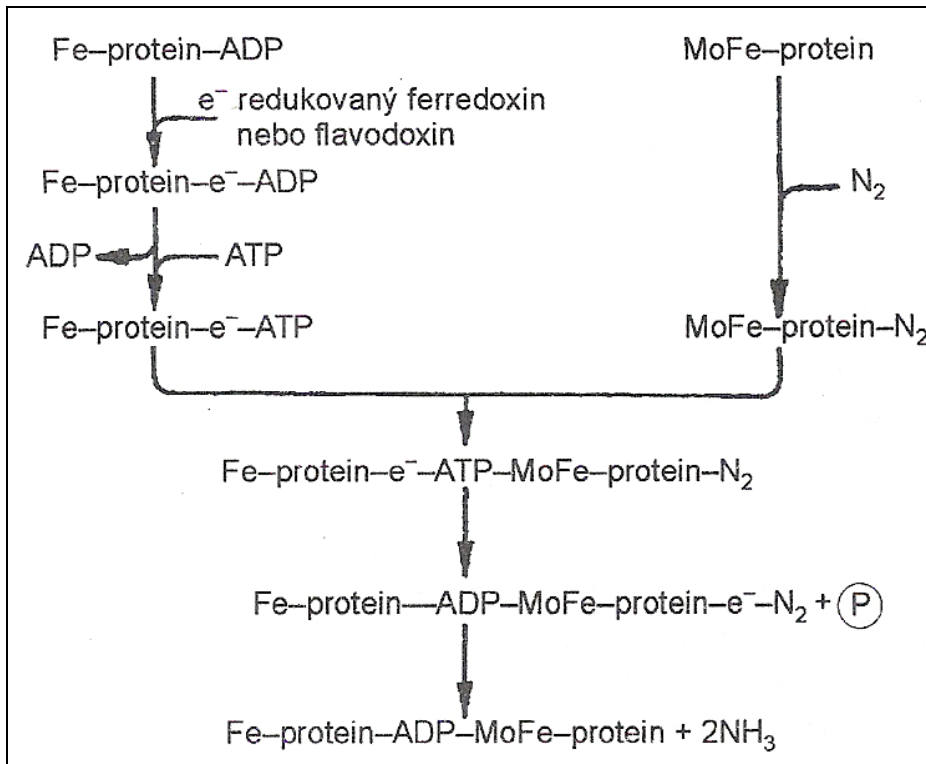
4.2.2.2 *Fixace atmosferického dusíku*

princip	<ul style="list-style-type: none"> Dusík tvoří 79% zemské atmosféry. . Podstatou fixace atmosferického dusíku je redukce N₂ na NH₃. Probíhá za striktně anaerobních podmínek. Kyslík silně inhibuje fixaci dusíku a vyvolává exergonickou oxidaci donorů elektronů
enzymatický aparát	<p>nitrogenasa - oligomerní metaloprotein složený ze dvou podjednotek :</p> <ul style="list-style-type: none"> FeS proteinu - obsahujícího nehemové železo vázané kovalentní vazbou na sírné aminokyseliny proteinu. Tento protein s navázaným ADP přijímá elektrony z fotosyntézy hostitelské rostliny a redukuje se. Donorem vodíku a elektronů je redukovaný ferredoxin nebo flavodoxin o nižším elektrochemickém potenciálu (-0,42 V) než je NADPH₂ (-0,32 V), které slouží jako redukční činidlo pro redukci ferredoxinu. Tato redukce vyžaduje energii ve formě ATP. Energeticky bohaté elektrony jsou předávány další podjednotce. MoFe-proteinu - obsahujícího vedle železa též vázaný molybden. Na tuto podjednotku se váže molekulární dusík a uskutečňuje se jeho redukce.
energetická potřeba fixace	endergonický děj vyžadující více než 15 ATP na redukci jedné molekuly N₂
způsoby fixace atmosferického dusíku	<p>abiotická forma fixace N₂</p> <ul style="list-style-type: none"> elektrickými výboji při bouřkách vulkanickou činností spalováním fosilních paliv <p>nesymbiotická fixace bakteriemi volně žijícími v půdě - velký počet rodů bakterií a sinic, které mohou být :</p> <ul style="list-style-type: none"> striktně anaerobní (<i>Clostridium, Chromatium, Chlorobium</i>) fakultativně anaerobní (<i>Klebsiella</i>) aerobní (<i>Bacillus, Azotobacter</i> z franc. azote = dusík) <p>symbiotická fixace vzdušného N₂ – uskutečňují ji striktně anaerobní symbioticky žijící bakterie rodu <i>Rhizobium</i> a <i>Bradyrhizobium</i> tzv. hlízkové bakterie. Jsou to tyčinkovité bakterie žijící uvnitř hlízek (nodulí) na kořenech bobovitých (vickovitých) rostlin čeledi <i>Fabaceae</i>. Mezi rostlinou a hlízkovými bakteriemi je symbiotický vztah.</p>

	Rostliny poskytují bakteriím živiny a využívají N ₂ přeměněný na NH ₃
rod <i>Azotobacter</i>	Zahrnuje tyčinkovité, chemoorganotrofní, obligátně aerobní nesporulující G ⁻ bakterie pohybující s peritrichálními bičíky. Žijí volně v neutrálních až slabě alkalických půdách. Pod pH 6 se prakticky nevyskytují.
význam biologické fixace atmosferického N₂	účast v biogeochemickém cyklu dusíku - biologická fixace, zprostředkovaná bakteriemi a sinicemi se podílí 90% na množství dusíku, který je vázán z atmosféry do půdy. Fixace dusíku symbioticky žijícími hlízkovými bakteriemi rodu <i>Rhizobium</i> probíhá ve srovnání s volně v půdě žijícími bakteriemi vzájemně dusík daleko účinněji a intenzivněji (až 300 kg N ₂ na 1 ha za rok oproti 1 kg/ha/rok u volně žijících vazačů)



Obrázek 47 : Fixace atmosferického dusíku



Obrázek 48 : Funkce nitrogenasy při fixaci atmosferického dusíku

4.2.2.3 Asimilace amoniaku

Amoniak a amonné ionty se přeměňují **na organické dusíkaté sloučeniny** hlavně **v rostlinných organismech a stávají se součástí biomasy.**

4.2.2.4 Nitrifikace

princip	spočívá v oxidaci NH_3 nebo NH_4^+ na NO_2^- nebo NO_3^-.
fáze nitrifikace	<ul style="list-style-type: none"> • nitritace (z NH_3 přes několik meziproduktů na NO_2^-) • nitratice (z NO_2^- na NO_3^-)
nitrifikační organismy	Nitrifikaci využívají příslušné mikroorganismy jako zdroj energie. <ul style="list-style-type: none"> • chemolithotrofní nitrifikační mikroorganismy (čeleď <i>Nitrobacteracea</i> a <i>Methylomonadacea</i>) <ul style="list-style-type: none"> □ nitritační bakterie (rody <i>Nitrosomonas</i>, <i>Nitrospira</i>, <i>Nitrosococcus</i> atd.) □ nitratační bakterie (rody <i>Nitrobacter</i>, <i>Nitrospira</i>) • chemoorganotrofní nitrifikační mikroorganismy - využívají organické i anorganické dusíkaté látky a produkují převážně dusitany (rody <i>Pseudomonas</i>, <i>Alcaligenes</i>, <i>Arthrobacter</i>, aktinomycety, mikromycety)
podmínky	Je to aerobní proces probíhající hlavně v provzdušněných půdách s

	optimem při neutrálním pH.
význam nitrifikace	<ul style="list-style-type: none"> • Rostliny asimilují dusík převážně ve formě dusičnanových iontů a pouze v omezené míře ve formě amonných iontů • Nitritační bakterie obohacují půdu o živiny a snižují spotřebu umělých dusíkatých hnojiv.

4.2.2.4.1 Nitritace

princip	oxidace NH₃ na dusitany
reakce	$\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \quad \Delta G^\circ = -290 \text{ kJ/mol}$
organismy	nitritační bakterie (rod <i>Nitrosomonas</i> , <i>Nitrosococcus</i> , <i>Nitrosolobus</i> , <i>Nitrosospira</i>)

4.2.2.4.2 Nitratace

princip nitratace	oxidace dusitanů na dusičnany
reakce	$\text{NO}_2^- + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- \quad \Delta G^\circ = -82 \text{ kJ/mol}$
organismy	nitratační bakterie (rod <i>Nitrobacter</i> , <i>Nitrococcus</i> , <i>Nitrospira</i>)
význam	Dusičnany mohou být z půdy vyplaveny do podzemních vod nebo denitrifikovány na N ₂

4.2.2.5 Asimilační redukce nitrátů

princip asimilační redukce nitrátů	<ul style="list-style-type: none"> • Spočívá v transformaci NO₃⁻ na organické dusíkaté sloučeniny v živém organismu. • Dusičnanový anion je nejprve redukován na NH₃ a ten může být použit k syntéze organických látek. • Redukce dusičnanů je katalyzovaná asimilativní nitrátreduktasou
organismy	např. bakterie rodů <i>Bacillus</i> , <i>Bacterium</i> , <i>Pseudomonas</i>
význam	Zelené rostliny a mikroorganismy asimilují dusík ve formě dusičnanových aniontů nebo amonných iontů.

4.2.2.6 Amonifikace

princip	Jedná se o rozklad organických sloučenin dusíku na amoniak a amonné ionty. Exkrementy živočichů např. močovina jsou mikrobiálně rozkládány na amoniak a CO ₂ .
----------------	--

organismy	<ul style="list-style-type: none"> • Je uskutečňována půdními bakteriemi a plísněmi proteolytické amonifikační bakterie (např. rody <i>Bacillus</i>, <i>Pseudomonas</i>, <i>Micrococcus</i>, <i>Clostridium</i>) vylučují do prostředí extracelulární proteasy rozkládající bíloviny na aminokyseliny, které jsou dále deaminovány až na plynný amoniak
význam	<ul style="list-style-type: none"> • Slouží k indikaci znečištění prostředí dusíkatými organickými látkami (např. fekáliemi) • Amoniak je buď asimilován rostlinami a inkorporován do biomasy, nebo podléhá nitrifikaci. Může také unikat do atmosféry.

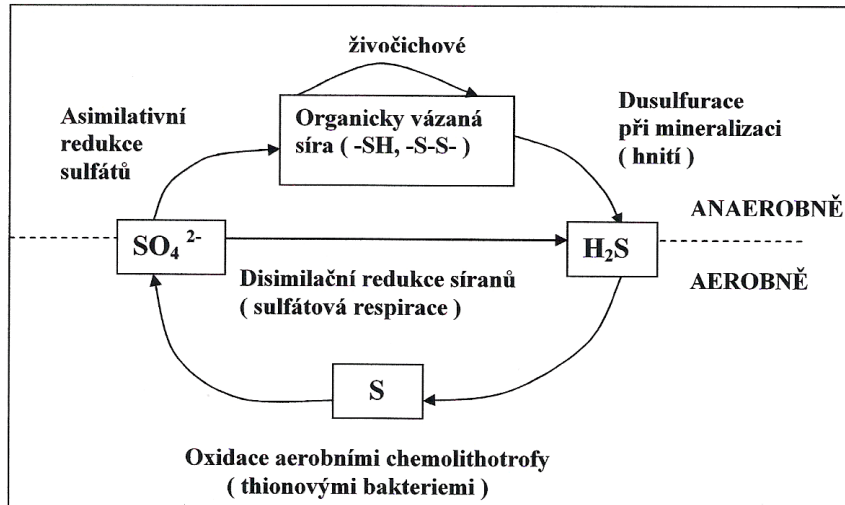
4.2.2.7 Denitrifikace

princip denitrifikace	<ul style="list-style-type: none"> • redukce NO_3^- na plynné formy dusíku zejména N_2 nebo N_2O. • Hlavním produktem denitrifikace je N_2, ale mohou vznikat též v malém množství i oxidy dusíku (NO a N_2O). • Denitrifikace je striktně anaerobní proces. Kyslík inhibuje syntézu nitrátreduktasy. • Probíhá ve dvou stupních : <ul style="list-style-type: none"> □ redukce nitrátů na nitrity □ denitrifikace nitritů na N_2 nebo oxidy dusíku (NO, N_2O)
organismy	Probíhá hlavně v půdě a ve vodách díky metabolické činnosti bakterií rodů <i>Pseudomonas</i> , <i>Achromobacter</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Thiobacillus</i> .
význam denitrifikace	<ul style="list-style-type: none"> • Má negativní vliv na úrodnost půdy. • Probíhá zejména v nedostatečně provzdušněných zamokřených půdách. • Účinkem denitrifikačních procesů se ztrácí z půdy cca 35% z celkového množství aplikovaných dusičnanových hnojiv. • Je využívána při odstraňování dusíku z odpadních a pitných vod

4.2.2.8 Nitrátamonifikace

princip	redukce dusičnanů až na NH_3
----------------	---

4.2.3 Koloběh síry



Obrázek 49 : Biotické procesy v koloběhu síry

V koloběhu síry se uplatňují tyto procesy na nichž se podílejí živé organismy :

- 1) **Mineralizace** organicky vázané síry především jako součást proteinů proteolytickými mikroorganismy (např. aktinomycety, plísně) na sírany za aerobních podmínek a sulfan v anaerobním prostředí.
- 2) **Sulfurikace** redukovaných forem síry (sulfidů, sulfanu, elementární síry) na sulfáty účinkem :
 - **chemolithotrofních thionových bakterií** (rody *Thiobacillus*, *Sulfolobus*, *Thiomicrospira*)
 - **vláknitých heterotrofních bezbarvých sírných bakterií** (rody *Beggiatoa*, *Thiobacterium*, *Thiothrix*)
 - **fototrofních sírných bakterií** (*Anoxyphotobacteria*)
 - **fotolithotrofních** (zdrojem H a elektronů jsou H₂S, H₂, zdrojem uhlíku CO₂)
 - **purpurových sírných bakterií** čeledi *Chromatiaceae*
 - **zelených sírných bakterií** čeledi *Chlorobiaceae*
 - **fotoorganotrofních** (zdrojem C, H a elektronů jsou organické látky)
 - **purpurových nesírných bakterií** čeledi *Rhodospirillaceae*
- 3) **Desulfurikace** síranů na sulfidy a sulfan uskutečňovaná heterotrofními anaerobními bakteriemi rodů *Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfomaculum*

4.2.3.1 Mineralizace (rozklad) organických sloučenin síry

Biopolymery zejména proteiny jsou štěpeny na monomery (aminokyseliny), které jsou následně mineralizovány na anorganické látky :

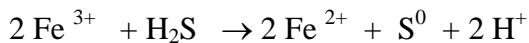
- ◆ v aerobním prostředí na sírany
- ◆ v anaerobním prostředí na sulfidy a H₂S

Proteolýzu uskutečňují např. hnilobné bakterie. Mikrobiální rozklad probíhá za anaerobních podmínek a je provázen tvorbou sulfanu a někdy též merkaptanů. Tento rozklad uskutečňují saprofytické žijící bakterie rodů *Proteus*, *Serratia*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Mycobacterium*

4.2.3.2 Imobilizace jednoduchých sloučenin síry a jejich inkorporace do buněk

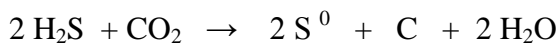
4.2.3.2.1 Oxidace anorganických látek (sulfidů, thiosíranů, polythionátů, elementární síry) :

A) Chemická oxidace sulfanu ionty těžkých kovů :

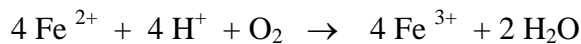


B) Biologická oxidace sulfanu :

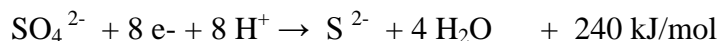
Oxidace sulfanu může být realizována pomocí fotolithotrofních bakterií rodu *Chromatium* nebo *Chlorobium*



Ionty Fe^{2+} mohou být oxidované bakteriemi *Thiobacillus ferrooxidans*, čímž dochází k regeneraci Fe^{3+} iontů .



4.2.3.2.2 Disimilativní redukce síranů až na sulfidy (biologická desulfurikace)



- Probíhá za striktně anaerobních podmínek

4.2.3.2.3 Asimilativní redukce síranů na sulfidy

Od anaerobní respirace síranů tj. disimilativní redukce síranů je třeba odlišovat asimilativní redukci síranů probíhající u většiny bakterií, hub a rostlin.

Sírany tak slouží jako zdroj síry pro syntézu biomolekul.

Rostliny a mikroorganismy přijímají síranové anionty, a ty jsou po vstupu do buňky intracelulárně redukovány na sulfidy. Teprve síra ve formě sulfidů může být zabudována do organických sloučenin. Tento proces byl detailně studován u kvasinek a zelené řasy *Chlorella*.

Vyšší živočichové a člověk přijímají redukované sírné sloučeniny v potravě např.

ve formě esenciální aminokyseliny methioninu.

a) Autotrofní redukce síranů

Zdroje energie : plynňý vodík



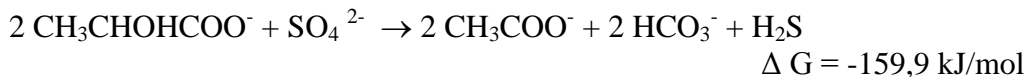
b) Heterotrofní redukce síranů

Tento proces je častější než autotrofní redukce síranů.

Zdroje energie : jednoduché organické látky (laktát, fumarát, pyruvát, některé alkoholy)

Podle konečného produktu oxidace :

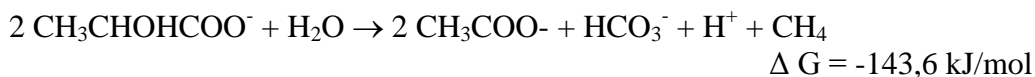
A) Nekompletní heterotrofní oxidace organického substrátu



Konečný produkt : acetát

Organismy : např. *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfomonas pigra*,
Desulfomaculum ruminis

Fermentace ethanolu nebo laktátu SRB bez přítomnosti síranů :



Konečný produkt : acetát a plynňý vodík.

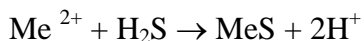
B) Úplná heterotrofní oxidace organického substrátu



Konečný produkt : CO₂ a H₂O

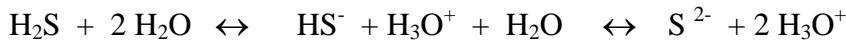
Organismy : *Desulfobacter pastgatei*, *Desulfococcus niacini*, *Desulfosarcina varieta*

Při anaerobní respiraci síranů je produkováno velké množství plynňého sulfanu, který ve vodném prostředí snadno reaguje s kationty těžkých kovů za vzniku málo rozpustných sulfidů



kde Me^{2+} je kationt kovu např. Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} atd.

Sulfan je ve vodném prostředí v rovnováze s anionty HS^- a S^{2-}



Při klesajícím pH, tedy rostoucí koncentraci H_3O^+ iontů je zpětnovazebně potlačena disociace H_2S a klesá tak koncentrace S^{2-} iontů.

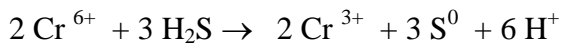
V silně kyselém roztoku se proto srážejí pouze ty sulfidy kovů, které mají nízký součin rozpustnosti (Ag_2S , HgS , PbS , CdS , As_2S_5 , Sb_2S_3 a SnS).

V zásaditém prostředí precipitují sulfidy kovů s vyšším součinem rozpustnosti (MnS , FeS , CoS , NiS , ZnS).

Vznikají černé sraženiny FeS s charakteristickým zápachem po sulfanu.

C) Nepřímá redukce kovů s mikrobiálně produkováným H_2S

Vznikající sulfan má silné redukční účinky a může redukovat kationty kovů s vyšším oxidačním číslem např. As (V) nebo Cr (VI) .



Vzhledem k redukčním účinkům sulfanu, vznikají v některých případech sulfidy s nižším oxidačním číslem např. při srážení Cu^{2+} vzniká směs CuS , Cu_2S a S , při srážení As^{5+} směs As_2S_5 , As_2S_3 a S .

D) Přímá redukce kovů mikrobiálně produkováným H_2S

Jsou ji schopny realizovat některé druhy SRB pomocí svých enzymů (cytochromu c3 a cytochromu c7) .

Fyzikální vlastnosti sulfanu :

- bezbarvý plyn, těžší než vzduch, lehko kondenzuje na bezbarvou kapalinu.

Toxicita sulfanu :

- je prudce jedovatý
- dráždí oči a dýchací ústrojí
- vyvolává psychické poruchy
- Do organismu vniká hlavně plicemi, méně pokožkou.
- Rychle se váže na cytochromoxidasu a zabraňuje buněčnému dýchání.

Chemické vlastnosti sulfanu :

Sulfan, sulfidy (S^{2-}) a hydrogensulfidy (HS^-) jsou :

- v aerobních podmínkách oxidovány vzdušným kyslíkem chemicky nebo účinkem mikroorganismů na sírany

- v anaerobním prostředí jsou stabilní a jejich přítomnost je důkazem probíhajících redukčních procesů

4.2.4 Koloběh fosforu

Fosfor je důležitým **makrobiogenním prvkem**.

Je významnou součástí živé hmoty v podobě :

- fosfolipidů buněčných membrán
- nukleotidů
- nukleových kyselin atd.
- Makroergické fosfátové sloučeniny se **významně podílejí na energetických metabolických pochodech**.
- Podílí se **na reprodukčních procesech** – je součástí nukleových kyselin
- Na rozdíl od dusičnanů a síranů **není při imobilizaci fosfor redukován a vstupuje do organických sloučenin bez změny mocenství**.
- Do přírody se dostává **rozkladem zbytků organismů nebo ve formě minerálních hnojiv**.
- Oxidačně-redukční reakce se v koloběhu fosforu neuplatňují tak významnou měrou jako v cyklech uhlíku, dusíku a síry.
- Fosfor nemá významnější plynné sloučeniny, proto není tak významný jeho transport v atmosféře..
- Sloučeniny fosforu nepodléhají tak intenzivním mikrobiálním transformacím ve srovnání se sloučeninami uhlíku, síry či dusíku.

Účinkem mikroorganismů dochází procesům, kdy se :

- **mění rozpustnost anorganických sloučenin fosforu :**
 - **solubilizací uvolňují utilizovatelnou kyselinu fosforečnou** z nerozpustných fosfátů
 - **precipitují rozpustné formy anorganického fosforu** za vzniku nerozpustných fosforečnanů
- **mineralizují organické látky** za současného uvolňování fosfátů
- **inkorporují (imobilizují) anorganické fosfátové anionty do buněčných složek**
- **redukují či oxidují anorganické sloučeniny fosforu**

Fosfobakterie :

A) bakterie mineralizující sloučeniny fosforu

Rozkládají organické sloučeniny fosforu s hydrolytickým odštěpováním kyseliny fosforečné za účasti fosfatas. Uvolněný fosfor je v povrchových vodách významným prvkem pro rozvoj fytoplanktonu a patří k nejobávanějším eutrofizačním faktorům.

Patří k nim bakterie rodů *Bacillus*, *Pseudomonas* a některé nižší houby (*Aspergillus*, *Candida*)

B) bakterie mobilizující sloučeniny fosforu

Rozkládají organické sloučeniny a napomáhají při rozpouštění těžko rozpustných fosfátů.

Produkcí CO₂ se tvoří ve vodě HCO₃⁻, které atakují fosfáty a rozpouští je.

Uvolněné PO₄³⁻ ionty jsou využívány mikroorganismy nebo se hromadí v prostředí.

Fosfáty jsou produkovány převážně anaerobně za přítomnosti lehce oxidovatelných látek. *Acinetobacter* je schopen v anaerobních podmínkách přijímat organické sloučeniny (přednostně produkty fermentace – octan, mravenčan) a využívat energii ze **zásobního polyfosfátu (volutinu)**, který štěpí. Do prostředí se tak uvolňují fosforečnany. V přítomnosti kyslíku jsou akumulované organické substráty oxidovány, fosfáty z prostředí jsou přitom spotřebovávány a zásoba polyfosfátu v buňce se obnovuje. Pro akumulaci fosforu v bakteriální biomase je důležité střídání oxických a anoxických podmínek Tento proces probíhá spíše v mikrobiálních konsorciích .

5. Základy xenobiochemie

5.1 Xenobiotika

Jsou to **cizorodé látky** strukturně značně **heterogenní** většinou **lipofilního charakteru**. Snadno tedy pronikají fosfolipidovou dvojvrstvou cytoplazmatické membrány do buňky.

Eobiotika jsou naopak látky tělu vlastní, endogenní substráty, často ve vnitřním prostředí **ionizované**.

5.2 Derivatizace xenobiotik (1. fáze detoxikace)

Zavedením funkční skupiny nebo jejím odkrytím vznikají polárnější produkty. Uplatňují se přitom reakce **oxidační, redukční a hydrolytické**.

5.3 Konjugace derivatizovaných xenobiotik (2.fáze detoxikace)

V derivatizační fázi vznikající reaktivní elektrofilní a nukleofilní metabolity **konjugují s endogenními konjugačními činidly** (kyselinou glukuronovou, aktivním sulfátem, aktivním methioninem, aminokyselinami).

Nejčastější je tvorba **glukuronidů a sulfátů**. Konjugační enzymy katalyzují glukuronovou a sulfátovou konjugaci, tvorbu merkapturových kyselin, metylaci, acetylaci, peptidovou konjugaci atd.

Konjugát je zpravidla látka velmi polární, disociovaná, není resorbována a je vylučována z organismu.

5.4 Enzymy uplatňující se při derivatizaci xenobiotik

5.4.1 Hydrolytické enzymy

mikrosomální epoxidhydrolasa -

– katalyzuje přeměnu vysoce reaktivních toxických **epoxidů na dihydrodioly**. Epoxidy jsou vysoce reaktivní a schopné atakovat nukleofilní skupiny proteinů a nukleových kyselin.

5.4.2 Oxidační enzymy

5.4.2.1 Oxygenasy (hydroxylasy)

Oxygenasy (hydroxylasy) : ♦ monooxygenasy
♦ dioxygenasy

Akceptor elektronů : molekulární kyslík

Kofaktory : přechodné kovy (**hemové i nehemové Fe**)
nebo **flaviny** (**FMN, FAD**) jsou potřebné k aktivaci kyslíku
tj. k **překonání spinového zákazu** reakce mezi molekulárním
kyslíkem v tripletovém stavu s dvěma nepárovými elektrony
a substrátem v singletovém stavu se spárovanými elektrony.

5.4.2.1.1 *Monoxygenasy*

Princip: Katalyzují inkorporaci jednoho atomu kyslíku do molekuly
hydrofobního substrátu.
Druhý atom kyslíku je přítom redukován na vodu.
Mají širokou substrátovou specifitu.

Prostetická skupina : nejčastěji Fe (**hemové i nehemové**) nebo Cu.

A) *Flavinové monoxygenasy* (*FMO*)

– katalyzují **zavedení jedné hydroxylové skupiny do aromatického jádra.**
Jejich prostetickou skupinou je **FAD**. Dalším koenzymem je **NADPH**.

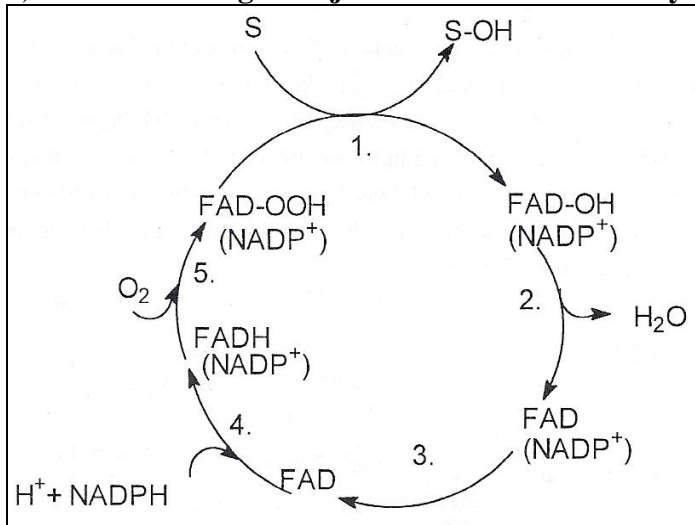
- ◆ **Většina flavoproteinových monoxygenas inkorporuje OH do polohy ortho** např. fenolhydroxylasy u kvasinek *Trichospora cutaneum*,
Candida tropicalis.
- ◆ Jsou známy i enzymy **hydroxylojící para- polohu**
např. **p-hydroxybenzoáthydroxylasy** v kvasince *Trichosporon Cutaneum* .
Mají vysokou afinitu k organickým sloučeninám obsahujícím dusík, síru
a fosfor.
- ◆ **Existuje mnoho isoform FMO** lišících se primární strukturou, spektrálními
vlastnostmi i substrátovou specifitou.

Výskyt : ◆ V **živočišných organismech**, kde jsou lokalizovány v membránách
EPR. Živočišné flavinové monoxygenasy preferenčně hydroxylojí
terciární a sekundární aminy.
◆ V **rostlinách** zřejmě dosud **nebyly nalezeny**.

Mechanismus katalyzované reakce :

- 1) **FAD je redukován NADPH na FADH₂.**
- 2) **reaguje s kyslíkem na hydroperoxid FAD-OOH.**
Aktivují biatomickou molekulu kyslíku vazbou na isoalloxazinový kruh
flavinového koenzymu za tvorby **hydroperoxyflavinu**.
- 3) **FAD-OOH reaguje se substrátem S za vzniku oxygenovaného produktu**

**S-OH. FAD-OOH se přitom mění na FAD-OH.
4) FAD-OH se regeneruje na FAD za vzniku vody**



Obrázek 50 : Flavinové monooxygenasy – reakční schéma

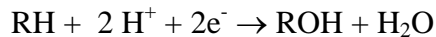
B) Oxygenasy se smíšenou funkcí

Chemická povaha : Jsou složeny z více komponent :

a) cytochromu P 450

Cytochrom P 450 (CYP) funguje jako terminální oxidasa (hydroxylasa).

Prostetická skupina : Fe protoporfyrin IX.



Jedná se o **pigment** o relativní molekulové hmotnosti okolo 50 000 povahy **hemoproteinu b**, který má v redukovaném stavu **absorpční maximum 450 nm**. **Je velice nestálý** a při jeho inaktivaci dochází k posunu absorpčního maxima na 480 nm.

Lokalizace cyt P-450 :

Cytochromy P 450 jsou v **eukaryotických buňkách vázány v membráně hladkého endoplazmatického retikula nebo mitochondrií**, zatímco většina **bakteriálních cytochromů je rozpustná v cytosolu**.

Genetický polymorfismus cyt P-450 :

Cytochrom P 450 je **geneticky značně polymorfní**.

V genetické výbavě živočichů existuje řada genů, které kódují mnoho subtypů cytochromu P 450 lišící se v primární struktuře, fyzikálně-chemických vlastnostech a substrátové specifitě.

Cytochromy P 450 se vyskytují v **mnoha různých isoformách**, které jsou řazeny do

genetických rodin a podrodin podle stupně homologie jejich primární struktury. Bylo popsáno na 500 isoenzymů P 450, které jsou zařazovány do 74 genetických rodin. Z toho čtrnáct rodin zahrnuje savčí cytochromy..

Výskyt cytochromů P 450 :

Cytochromy P 450 byly identifikovány v mnoha organismech od prokaryotních po většinu eukaryotních jako kvasinek, hub, rostlin a hmyzu. Většina byla nalezena v živočišných organismech.

Význam cyt P-450 pro biotransformaci xenobiotik :

Substrátová specifita CYP P 450 podílejících se na biotransformaci xenobiotik je velmi široká. Hydroxylují celou řadu organických polutantů :

- **alifatické uhlovlodíky** (např. *Candida maltosa*)
- **polycyklické aromatické uhlovlodíky** (např. *Pseudomonas putida*)
- **aromatické nitrosloučeniny**
Aromatické nitrosloučeniny jsou detoxikovány hydroxylací CYP na hydroxyderiváty, které buď tvoří konjugáty vazbou na hydroxy- skupinu nebo jsou dále přeměňovány dioxygenasami.
- **aromatické a alifatické aminy**
- **aromatická azobarviva**
Hydroxylace aromatických aminoazobarviv může vést u živočichů ke zvýšení jejich toxicity. N-hydroxylace aminoskupin vede k tvorbě nitroniového nebo karbeniového iontu, které jako silné elektrofilu modifikují makromolekuly, což vede k iniciaci nádorových procesů. Tvorbu těchto metabolitů potencuje konjugace N-hydroxylovaných metabolitů s aktivním sulfátem.
- **fenoly** (např. *Candida tropicalis* hydroxyluje fenol na pyrokatechol)
- **různá léčiva**

Existují ale i cytochromy P 450 hydroxylující jen malý počet substrátů. Patří k nim enzymy metabolisující endogenní sloučeniny v eukaryotních buňkách např. steroidní hormony .

b) NADPH-cytochrom P-450 reduktasy

Jedná se o flavoproteinový enzym, který slouží jako akceptor elektronů z NADPH a ty postupně předává cytochromu P 450 v první a druhé jednoelektronové redukci.

Přijaté elektrony z NADPH jsou nejprve přenášeny na FAD, odtud na FMN a následně na komplex substrát Cyt P 450 (Fe³⁺). Centrální kation Fe³⁺ je přitom redukován na Fe²⁺.

Prostetické skupiny : FAD a FMN.

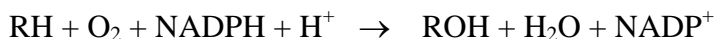
Lokalizace : Enzym je lokalizován v membráně EPR a orientován k cytoplazmě.

c) **fosfolipidové frakce** (zejména fosfatidylcholinu), která pomáhá udržovat nativní konformaci .

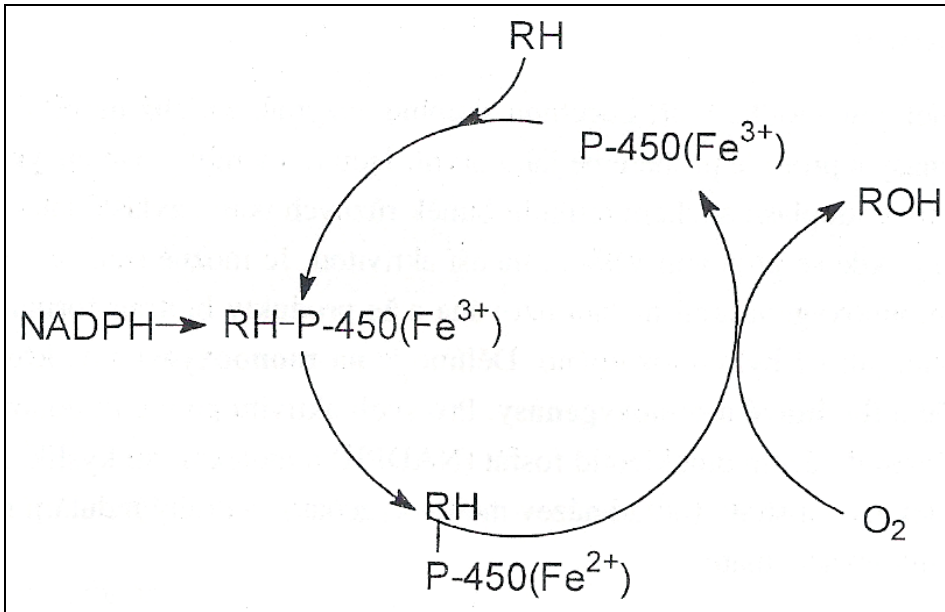
C) Mikrosomální monooxygenasy závislé na cytochromu P 450

Mají komplexní povahu skládající se z několika složek .

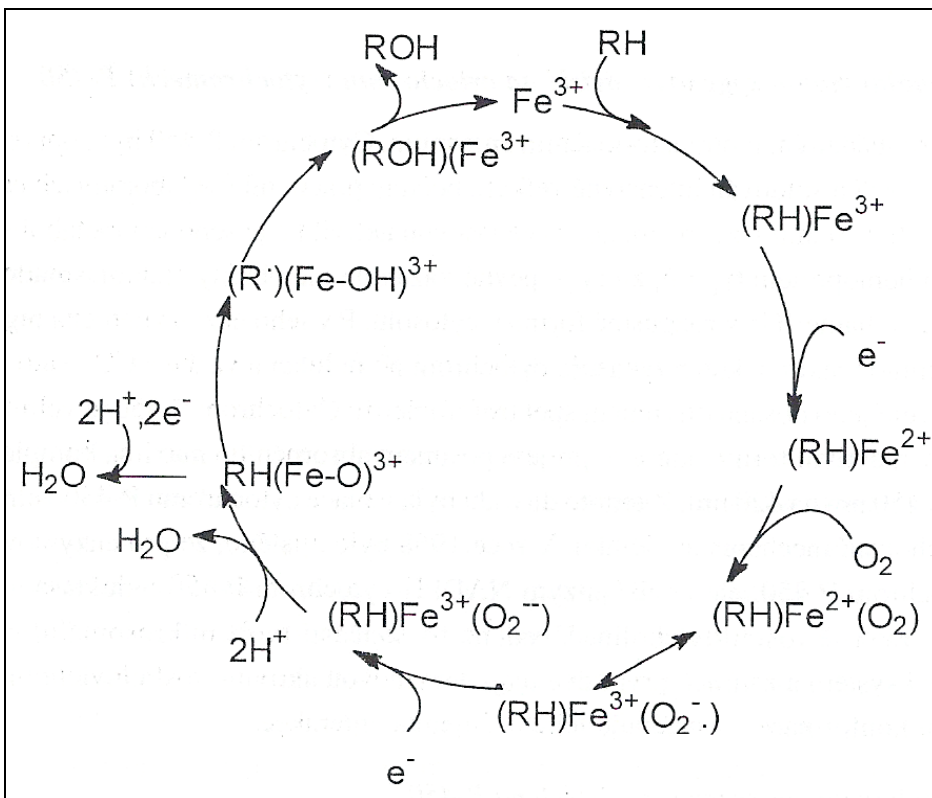
Mechanismus reakcí katalyzovaných mikrosomálními monooxygenasami :



- 1) **Substrát RH se váže na oxidovanou formu cytochromu P-450 na komplex RH-P- 450 (Fe³⁺).**
- 2) **Komplex RH-P-450 (Fe³⁺) je redukován na RH-P-450 (Fe²⁺)**
Vazbou substrátu je umožněna jednoelektronová redukce cytochromu P450 interakcí s NADPH : CYP reduktasou, hemové Fe se redukuje na Fe II (ferro formu). 3) **Komplex RH-P-450 (Fe²⁺) poskytuje v přítomnosti kyslíku ternární produkt RH-Fe²⁺ (O₂).**
Zdrojem kyslíku mohou být i peroxidy a organické hydroperoxidy.
Kyslík se v komplexu vyskytuje v podobě **superoxidového radikálu**.
- 4) **Komplex EH-Fe²⁺ (O₂) je redukován dalším elektronem na peroxidový anion prostřednictvím NADPH : CYP reduktasy**
nebo **NADPH : cytochrom b5 reduktasy**.
- 5) **V této aktivované formě cytochromu P 450 dochází k štěpení vazby O-O.**
- 6) **Jeden z kyslíkových atomů je redukován a přijme dva protony za vzniku vody**
- 7) **Druhý kyslíkový atom zůstane vázán na Fe hemu** a vzniká ferrioxenový komplex schopný vytrhnout H atom z molekuly substrátu za vzniku radikálu substrátu a hydroxylového radikálu, který je stále vázán na Fe hemu.
- 8) Dochází k **rekombinaci radikálů** za vzniku hydroxyderivátu substrátu ROH
- 9) **ROH je z enzymu uvolněn a cytochrom P-450 je regenerován v oxidovaném stavu.**



Obrázek 51 : Monooxygenasy s cytochromem P 450 – schéma



Obrázek 52 : Monooxygenasy s cytochromem P 450 – podrobnější schéma

D) Mitochondriální monooxygenasy závislé na cytochromu P 450

• **NADPH dehydrogenasa (ferredoxinreduktasa)**

Přenáší elektron na cytochrom P 450 prostřednictvím ferredoxinu .

Lokalizace : Jsou lokalizovány v mitochondriální membráně nadledvinek, varlat, placenty, ledvin a jater.

Význam : Uplatňují se především v metabolismu sterolů. Účastní se metabolismu cholesterolu, biosyntézy steroidních hormonů, žlučových kyselin, vitamínu D

E) Multikomponentní monooxygenasy

– skládají se z většího počtu pěti až šesti proteinových podjednotek .

• **Fenolhydroxylasa**

je složená až z pěti polypeptidických řetězců u *Pseudomonas sp.* přeměňuje **fenol na katechol**.

• **Toluen-4-monooxygenasa**

katalyzuje zavedení OH skupiny do para- polohy toluenu.

Strukturou se podobají methanmonooxygenase.

• **Methanmonooxygenasa (MMO)**

Princip funkce MMO :

MMO primárně katalyzuje **oxidaci methanu na methanol**.

Díky **nízké substrátové specifitě** má též schopnost oxidovat nejrůznější xenobiotika.

V buňkách exprimuje ve dvou formách :

a) **vázané na membránu – pMMO**

(particulate methane-monooxygenase)

Všechny methanotrofy exprimují partikulární MMO.

Při koncentracích mědi od 0,1 mg/l se vytváří pouze Cu obsahující pMMO.

b) **rozpuštěné (solubilní) - sMMO**

(soluble methane-monooxygenase)

Skládá se ze tří komponent, které jsou lokalizovány v cytoplasmě buněk.

Methylosinus trichosporium a *Methylococcus capsulatus* exprimují solubilní formu za podmínek limitovaného množství mědi.

Solubilní forma sMMO má širší substrátovou specifitu než partikulární.

Pouze rozpustná sMMO je schopna katalyzovat oxidaci chlorovaných uhlovodíků např. TCE a dechlorovat je. TCE je transformován oxidací na odpovídající epoxid, který je uvolňován z buněk.

Ve vodném prostředí se pak štěpí na CO, formiát, glyoxylát a dichloracetát. Produkty štěpení jsou dále metabolisovány methanotrofy za podpory heterotrofních mikroorganismů. V mikrobiálním konsorciu je pak TCE zcela mineralizován na CO₂

Zdroj uhlíku a energie :

Všechny oxygenasy vyžadují při biotransformaci kosubstrátu malé množství růstového substrátu k regeneraci redukčních ekvivalentů.

V případě MMO je růstovým substrátem methan. Vysoké koncentrace methanu vedou ke kompetitivní inhibici oxidativní biotransformace kometabolitu

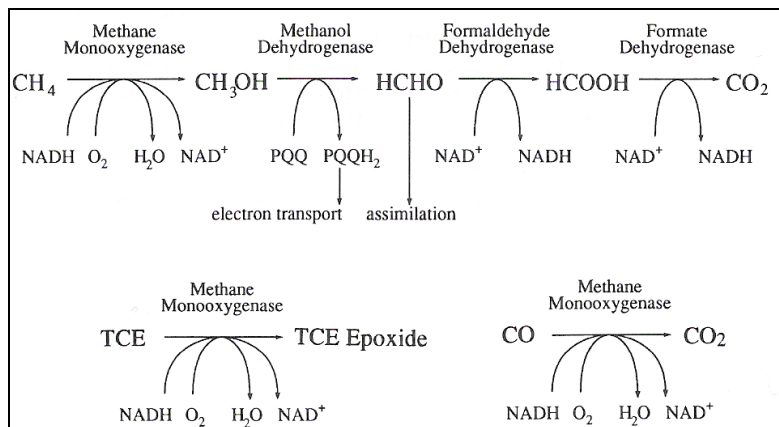
Organismy :

Smíšená kultura methanotrofních bakterií má schopnost kompletně dechlorovat chlorované uhlovodíky např. trichlorethen.

Význam MMO :

MMO má nižší specifitu a katalyzuje přeměnu široké škály substrátů, které nejsou využívány jako růstový substrát pro methanotrofy :

- alkany, alkeny, cyklické a aromatické uhlovodíky
- ortho- chlorované mono- a dichlorbifenyly
- lineární alkylbenzensulfonáty



Obrázek 53 : Reakce katalyzované methanmonooxygenasou (MMO)

5.4.2.1.2 Dioxygenasy

Princip funkce dioxygenas :

Dioxygenasy **inkorporují oba atomy kyslíku do molekuly substrátu ve formě OH- skupin.**

Jsou to **metaloenzymy** obsahují **Fe (hemové i nehemové), Cu, Mn.**

Podle způsobu jakým transformují organické substráty lze rozlišit :

A) Dioxygenasy zavádějící do organické molekuly dva kyslíky bez narušení její základní struktury např. za zachování aromatických jader.

Skládají se z několika komponent :

a) **hydroxylasové složky** oligomerní povahy tvořené z jednoho nebo dvou typů podjednotek.

Kofaktory : redoxní 2Fe-2S centra

- akceptory elektronů z komponenty transportující elektrony)
a další **ionty nehemového Fe** na něž se váže kyslík .

b) **jedné či více komponent zprostředkávajících transport elektronů.**

Dioxygenasy se uplatňující při biodegradaci xenobiotik :

- protokatechát-3,4-dioxygenasa (PCD)
- benzendioxygenasa
- toluendioxygenasa
- naftalendioxygenasa
- dioxygenasa kyseliny benzoové.

B) Dioxygenasy štěpící aromatické kruhy

Inkorporací dvou atomů kyslíku jsou zavedeny do aromatického jádra xenobiotika dvě hydroxylové skupiny, které jsou vůči sobě v poloze ortho.

Tímto mechanismem je iniciována v mikroorganismech většina metabolických cest vedoucích k degradaci aromatických sloučenin.

Následuje **intradiolové** nebo **extradiolové** štěpením aromatického kruhu.

Extradiolové štěpení bylo zjištěno při štěpení protokatechátu katalyzovaném **protokatechát 4,5-dioxygenasou.**

V případě **dioxygenas kyseliny gentisové a homogentisové,** v nichž je **hydroxyl v para-poloze,** dochází k **rozštěpení kruhu mezi karboxylovým nebo acetylovým substituentem a sousední hydroxylovou skupinou**

Prostetická skupina :

U dioxygenas katalyzujících intradiolové štěpení aromatického kruhu je prostetickou skupinou **nehemové železo,** které není vázáno v molekule přes atom síry.

Katechol 2,3-dioxygenasa

Syntéza tohoto enzymu je kódovaná genem v katabolickém plazmidu *Pseudomonas putida*.

Princip funkce enzymu :

- 1) Nejprve se **naváže do aktivního centra** enzymu **katechol**.
- 2) Po **navázání molekulárního kyslíku** vzniká **ternární komplex**.
- 3) **Aromatický kruh substrátu je štěpen** za vzniku **semialdehydu kyseliny 2-hydroxymukonové**.

Substrátová specifita :

Je velmi **široká** - enzym oxiduje řadu alkyl- a chlorderivátů katecholu.

K dalším **biodegradujícím dioxygenasám** tohoto typu patří :

- **dioxygenasa 1,2-dihydroxynaftalenu**
- **dioxygenasa 2,3-dihydroxybifenyly**
- **chlorokatechol-1,2-dioxygenasa**
- **protokatechát- 3,4-dioxygenasa.**
- **katechol-1,2-dioxygenasa**
-podílí se na biodegradaci fenolu intradiolovým štěpením hydroxylovaného produktu fenolu (katecholu).
Enzym je přítomen např. v kvasinkách *Candida tropicalis* a *Trichosporon cutaneum*

5.4.2.2 Peroxidasy

A) Princip funkce peroxidas :

Redukují peroxid vodíku nebo peroxidy za současné oxidace další sloučeniny, ať už endogenní nebo xenobiotika.

Všechny peroxidasy mají společnou vlastnost spočívající v jejich schopnosti **detoxikovat H₂O₂**.

Širokou substrátovou specifitou se blíží cytochromu P-450.

B) Aplikace peroxidas :

Uplatňují se při **biotransformaci fenolů, aromatických aminů, azobarviv a redukčních metabolitů nitroaromátů či azobarviv a aromatických aminů.**

Tyto enzymy lze využít např. k **dekontaminaci půd kontaminovaných fenoly a aromatickými aminy.** Produkty se ochotně **vážou na humus.**

C) Výskyt peroxidas:

Vyskytují se v rostlinách, v houbách (plísních), méně v tkáních živočichů

a mikrobiálních buňkách.

D) Chemická povaha peroxidas :

Jsou to **hemoglykoproteiny** o relativní molekulová hmotnosti 42 000 – 158 000 obsahující až 30% sacharidů .

Jsou **značně polymorfní** s velkým počtem isoenzymů

Jejich **prostetickou skupinou** je **ferriprotoporfyrin IX**.

Železo je v oxidačním stupni III a pentakoordinované.

U některých peroxidas porfyrinový skelet chybí a mají **v aktivním centru ionty Mn²⁺, nebo V⁵⁺** .

E) Podle charakteru aktivního centra enzymu tak rozlišujeme :

- **hemové peroxidasy** – jsou nejpočetnější skupinou peroxidas
- **vanadové peroxidasy**
- **ostatní peroxidasy**

5.4.2.2.1 Hemové peroxidasy

Výskyt :

- v rostlinách, nižších houbách, méně v tkáních živočichů a v mikrobiálních buňkách.

Význam hemových peroxidas :

Mají **širokou substrátovou specifitu** podobně jako monooxygenasové systémy obsahující cyt P 450.

Substráty mohou být **organické i anorganické látky** např.:

- fenoly
 - polychlorované fenoly
 - aromatické aminy
 - azobarviva,
 - PAU jako benzo(a)pyren, pyren, anthracen, benz(a)anthracen.
- ◆ Sloučeniny jsou **oxidovány na volné radikály a chinony**.
- ◆ Mohou tedy být **využívány při detoxikaci řady xenobiotik**.
- ◆ Na druhé straně však mohou **oxidačními reakcemi vznikat ještě toxickejší produkty**. Např. 2-naftylamin může být peroxidasami aktivován na metabolity inicující nádorové procesy.
- ◆ Jsou schopny **katalyzovat velké množství různých typů reakcí :**
- **peroxidasové redoxní reakce vedoucí k dehydrogenaci**
 - **halogenace a dehalogenace**, oxidace halogenidů
 - **oxidační kondenzace aromatických aminů**

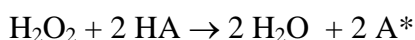
- oxidační polykondenzace fenolu a jeho derivátů
 - degradaci ligninu
 - dekarboxylační reakce
 - oxidační štěpení azoskupiny za vzniku diazoniového iontu
 - disproportionace H_2O_2
 - oxygenace a hydroxylace.
- ♦ V buňkách rostlin a plísní hrají významnou roli v procesech **lignifikace buněčné stěny**. Jsou do ní vázány monomery, které se prostřednictvím peroxidasy řetězí a síťují.
 - ♦ Jiné peroxidasy mají naopak schopnost **lignin depolymerovat** (**ligninperoxidasa, manganperoxidasa**). Tyto enzymy jsou vylučovány dřevokaznými houbami např. *Phanerochaete chrysosporium*.

5.4.2.3 Katalasy-peroxidasy

Funkce katalas-peroxidasy :

Jsou řazeny do skupiny **katalas**, ale **jejich katalasovou aktivitu převyšuje aktivita peroxidasová**.

Jsou schopny **katalyzovat jednoelektronové oxidace řady xenobiotik**, především fenolických látek.



Výskyt :

- v **prokaryotních organismech** např. bakteriích *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Rhodobacter capsulans* ,
tak i **eukaryotních** např. v plísní *Penicilium simplicissimus* .

Chemická povaha : homodimery (Mr 150 000-200 000)

Prostetická skupina : hem

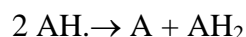
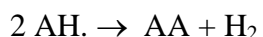
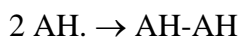
Princip katalýzy :

Oxidace substrátu AH_2 na A za katalýzy peroxidasami je zprostředkována **dvěma jednoelektronovými přenosy**.

1) Nejprve vzniká **vazbou H_2O_2 nebo peroxidu ROOH v aktivním centru enzymu velice reaktivní značně nestabilní aktivovaný komplex**

enzym-substrát s krátkou dobou života řádově v sekundách až minutách.

2) **Jednoelektronovou oxidací substrátu vznikají radikály**, které jsou rychle **uvolněny z vazebného místa peroxidasy do roztoku**, kde **reagují nejčastěji za vzniku polymerních a oxidačních produktů**.



Význam katalas – peroxidas :

Fenoly, aromatické aminy azobarviva jsou oxidovány na volné radikály nebo **na chinony a chinoniminy**.

Tyto reaktivní oxidační produkty poskytují **produkty nerozpustné ve vodě**, které mohou být snadno odstraňovány. **Pevně se sorbují** na humus.

Oxidační reakce mohou ovšem nejenom vést k detoxikaci xenobiotika, ale **mohou se tvořit i toxičtější sloučeniny** např. azobarviva dimethylaminobenzen, Sudan I, benzidin, 2-naftylamin mohou být peroxidasami aktivovány na metabolity iniciující v živočišných organismech nádorové procesy.

5.4.3 Redukční enzymy

5.4.3.1 Charakteristika reduktas

Redukční reakce se podílejí na biotransformaci xenobiotik **v menší míře než oxidační reakce**.

Využívají se např. při redukcí nitroaromátů a azobarviv za katalýzy cytoplasmatickými enzymy charakteru flavoproteinů :

- xanthinoxidasou
- DT-diaforasou
- NADPH : chinon oxidoreduktasou
- aldehydoxidasou atd.

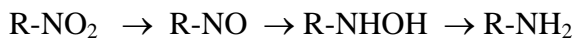
Lokalizace reduktas :

Jsou obsaženy v membránách endoplazmatického retikula v nerozpustné formě nebo v cytosolu v rozpustné formě.

Jsou přítomné též v bakteriích střevní flóry.

Jako koenzymy využívají NADPH a NADH.

a) redukce nitrosloučenin



b) redukce azosloučenin



c) redukční dehalogenace



5.4.3.2 NAD(P)H : chinonoxido-reduktasa (DT-diaforasa)

Princip :

-katalýza dvouelektronové redukce chinonů a chinoidních sloučenin na hydrochinony

bez tvorby radikálových meziproduktů.
Může redukovat též např. nitrosloučeniny a azobarviva.

Donory elektronů : $\text{NADH} + \text{H}^+$ a $\text{NADPH} + \text{H}^+$

Chemická povaha enzymu :

- homodimer s FAD jako prostetickou skupinou
- induktivní enzym (induktorem mohou být např. PAU)

Význam DT-diaforasy :

Chrání organismy před toxickými účinky řady xenobiotik např. chinoidních sloučenin, které vznikají biotransformací benzenu či benzo(a)pyrenu.

Mohou se kovalentně vázat na DNA, RNA, proteiny a účastnit se jednoelektronových reakcí za vzniku reaktivních kyslíkových radikálů vedoucích k oxidačnímu stresu.

5.4.3.3 Xanthinoxidasa

Princip :

- katalyzuje oxidační hydroxylaci řady aromatických heterocyklických sloučenin a aldehydů.

Z endogenních sloučenin jsou hlavními substráty **xanthin, hypoxanthin a NADH**.

Chemická povaha :

- flavoprotein obsahující v aktivním centru **Mo a Fe**.
- homodimer o Mr 130 000

Význam xanthinoxidasy :

- **účast na odbourávání purinových bazí (adeninu a guaninu)** v organismu .

Z purinových nukleotidů se nejprve odštěpuje fosfát a ribosa a uvolněný guanin je deaminován na xanthin.

Jeho hydroxylací na C8 za katalýzy xanthinoxidasou vzniká jako **konečný produkt kyselina močová**.

- **redukce polycyklických aromatických nitrosloučenin na aminoderiváty** (mono- a dinitro-pyreny, nitrofenoly, nitrotolueny)

Výskyt :

Je to **cytoplasmatický enzym** exprimovaný v mnoha tkáních obratlovců, nejvíce v játrech.

5.4.3.4 NADPH : cytochrom P 450 (CYP) oxidoreduktasa

Princip :

- katalyzuje **přenos elektronů z NADPH na cytochrom P450** - je složkou monooxygenas. Slouží jako **dělič elektronového páru**.

1) **FAD přijímá elektrony resp. H atomy od NADPH za vzniku FADH₂**.

2) **FADH₂ předává H atomy FMN za vzniku FMNH₂**

3) FMNH_2 zprostředkovává **jednoelektronovou redukci cytochromu P 450**.

Donor redukčních ekvivalentů : NADPH

Prostetická skupina : FMN a FAD

Lokalizace : vázaný v membránách EPR.

Význam : **redukce nitroaromátů** na aminoderiváty

Organismy : zástupci pseudomonád, aktinomycet, streptomycet atd.

Seznam zkratk a symbolů

AMP	adenosinmonofosfát
ADP	adenosindifosfát
ADH	alkoholdehydrogenasa
ATP	adenosintrifosfát
cAMP	cyklický adenosinmonofosfát
CTP	citidintrifosfát
cyt c	cytochrom c
cyt f	cytochrom f
CoQ	koenzym Q
ČOV	čistírna odpadních vod
DNA	deoxyribonukleová kyselina
Eo	standardní oxidačně redukční potenciál
EPR	endoplasmatické retikulum
EPS	exopolysacharidy
ES	komplex enzym-substrát
F	Faradayova konstanta
FAD	flavinadenindinukleotid
Fd	ferredoxin
FMN	flavinmononukleotid
FMO	flavinové monooxygenasy
ln K	přirozený logaritmus rovnovážné konstanty
ΔG^o	změna standardní Gibbsovy energie
Glc-6-P	glukosa-6-fosfát
GTP	guanosintrifostát
ΔH^o	standardní změna entalpie
[H]	aktivovaný vodík (redukční ekvivalent)
HSCoA	koenzym A
LDH	laktátdehydrogenasa
MMO	methanmonooxygenasa
M-P	makroergický organofosfát
M-SCoA	makroergický thioester
n.	počet vyměněných elektronů
NAD ⁺	nikotinamidadenindinukleotid
NADPH	nikotinamiadenindinukleotidfosfát
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCD	protokatechát-3,4-dioxygenasa
PS I	fotosystém I
PFK	fosfofruktokinasa
PQ	plastochinon
PS 700	fotosystém 700
Qa	menachinon
R	universální plynová konstanta
RNA	ribonukleová kyselina
ΔS^o	standardní změna entropie
S _{ox}	substrát v oxidované formě
S _{red}	substrát v redukované formě

SCP	single cell protein
SRB	sulfát redukující bakterie
T	absolutní termodynamická teplota
TDP	thiamindifosfát
TCE	trichlorethylen
TNT	trinitrotoluen
UTP	uridintrifosfát
VOC	volatile organic compounds
SVOC	semivolatile organic compounds

Literatura :

- 1) Alberts B. et al. : *Základy buněčné biologie*. Garland Publishing, New York 1998.
- 2) Bendová O., Janderová B. : *Vybrané kapitoly z biotechnologií*. SPN, Praha 1990.
- 3) Čuboňová L. : *Unikátní lipidy a struktury membrán archaebakterií*.
Chem. Listy 98: 75-79, 2004
- 4) Dobiáš L., Dobiášová S., Malachová K., Seman M. : *Vybrané kapitoly z mikrobiologie*. PF Ostravská univerzita, Ostrava 1999.
- 5) Horák V., Staszková L. : *Biochemie*. ČZU, Praha 2002.
- 6) Hruban V. : *Principy a aplikace molekulární genetiky ve šlechtění*. ČZU Praha 1999.
- 7) Chromá L. a kol. : *Rostlinné cytochromy P450 a peroxidasy a jejich úloha při degradaci kontaminantů životního prostředí*. Chem. Listy 95: 212-222, 2001.
- 8) Chromý V a kol. : *Bioanalytika*. 1. vydání. Masarykova univerzita, Brno 2002.
- 9) Jirků V. : *Moderní biotechnologie a bioekologie I*. VŠCHT, Praha 1991.
- 10) Káš J. : *Biochemie životního prostředí*. VŠCHT, Praha 1996.
- 11) Klouda P. : *Základy biochemie*. nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2000.
- 12) Kodíček M. : *Biochemické pojmy-výkladový slovník*. VŠCHT, Praha 2004.
- 13) Kodíček M., Karpenko V. : *Biofyzikální chemie*. VŠCHT, Praha 1997.
- 14) Krumphanzl V., Řeháček Z. : *Mikrobiální technologie*. Academia, Praha 1988.
- 15) Ledvina M. : *Biochemie pro posluchače pedagogické fakulty*. 1. vydání.
Gaudeamus, Hradec Králové 1998
- 16) Kaprálek F. : *Základy bakteriologie*. UK Karolinum, Praha 2000.
- 17) Klaban V. : *Svět mikrobů - malý mikrobiologický slovník* Gaudeamus 1999..
- 18) Knejzlík Z., Káš J., Ruml T. : *Mechanismus vstupu xenobiotik do organismu a jejich detoxikace*. Chem. Listy 94: 913-918, 2000.
- 19) Košťál J., Pazlarová J. : *Plasmidy pro degradaci xenobiotik u gram pozitivních bakterií*. Chem. Listy 93, 196-200, 2000.
- 20) Košťál J., Demnerová K. : *Degradační plasmidy gram negativních bakterií*.
Chem. Listy 93: 128-137, 1999.
- 21) Kubišta V. : *Buňka a energie*. Biologické listy 59 (2) , 218-231, 1994.
- 22) Kunc F., Ottová V. : *Mikrobiologie pro posluchače studijního oboru technologie*

- vody. VŠCHT Praha 1996.
- 23) Leblková S., Stiborová M.: *Biochemie pro posluchače oboru ochrana přírodního prostředí*. UK SPN, Praha 1989.
- 24) Lev J.: *Biofilmy*. Biologické listy 68/1: 15-36, 2003.
- 25) Lubina S., Tóth D.: *Autotrofná denitrifikácia vo vodnom prostredí*. Biologické Listy 62/1 : 49-64, 1997.
- 26) Malachová K.: *Ekologie mikroorganizmů*. Ostravská univerzita, Ostrava 2004.
- 27) Merta P.: *Základy biotechnologií*. VŠB, Ostrava 1994.
- 28) Mihaljevič M., Moldan B. : *Otázky biogeochemie*. Karolinum UK, Praha 2000.
- 29) Navrátil M., Šturdík E.: *Chemické aspekty imobilizovaných systémů v biotechnologiích*. Chem. Listy 94, 380-388, 2000.
- 30) Němec M., Horáková D.: *Základy mikrobiologie pro učitelské studium*. PF Masarykova univerzita, Brno 1990.
- 31) Pavlovičová R. : *Základné aspekty sekundárneho metabolizmu a jeho prejavy v metabolizme húb*. Chem.Listy 92: 406-414, 1998.
- 32) Rebroš M., Rosenberg M., Krištofiková ,L', Stloukal R.: *Mikrobiálna produkcia palivového etanolu : baktérie alebo kvasinky ?* Chem.Listy 99: 402-409, 2005.
- 33) Růžička J. : *Mikrobiologie pro technology životního prostředí*. FT VUT , Zlín 1999.
- 34) Schindler J. : *Mikrobiální biofilm*. Vesmír 80: 203-206, 2001.
- 35) Schlee D. : *Ökologische Biochemie*. G.Fischer Verlag, Stuttgart 1992.
- 36) Stiborová M. a kol.: *Enzymy metabolizující kontaminanty životního prostředí*. Chem. Listy 98: 876-890, 2004.
- 37) Stiborová M. a kol. : *Význam cytochromů P450 pro lidské zdraví*. Chem.Listy 93, 229-237, 1999.
- 38) Šilhánková L. : *Mikrobiologie pro potravináře a biotechnology*. Victoria Publishing, Praha 1995.
- 39) Sikyta B., Dušek J.: *Biotechnologie pro farmaceuty*. Karolinum, Praha 1992.
- 40) Šifner F. a kol.: *Vybrané kapitoly z biotechnologií pro studující učitelství biologie a ekologické výchovy*. Karolinum, Praha 1998.
- 41) Skraškrabová V. a kol.: *Mikrobiální ekologie vody*. BF Jihočeská univerzita, České Budějovice 1996.
- 42) Šmigáň P., Greksák M. : *Svet bez molekulového kyslíka*. Vesmír 77: 26-27, 1998

- 43) Štulík V. : *Biotechnologie*. ÚVTEI Praha, 1991.
- 44) Šroubková E. : *Zemědělská mikrobiologie*. VŠZ, Brno 1990.
- 45) Tomandl J., Táborská E. a kol.: *Semináře z biochemie II.*, LF Masarykova univerzita, Brno 1998.
- 46) Vacek J., Kizek R., Klejdus B., Havel L.: *Fytochelatiny a jejich role pro detoxikaci těžkých kovů : biosyntéza, regulace a transport*.
Biologické listy 68/2 : 133-153, 2003.
- 47) Vodrážka Z. : *Biochemie*.2.vydání. Academia Praha, 1999.
- 48) Vodrážka Z., Krechl J. : *Bioorganická chemie*. SNTL, Praha 1991.
- 49) Vodrážka Z.: *Biotechnologie*. VŠCHT Praha 1991.
- 50) Voet D., Voetová G.: *Biochemie*. Victoria Publishing, Praha 1990.
- 51) Zahradnický J.: *Mikrobiológia a epidemiológia*, Osveta 1990.
- 52) Zehnálek J.: *Biochemie*. MZLU, Brno 2000.

Rejstřík

- 1,3-bisfosfoglycerát, 23, 28, 32
 1,3-butandiol, 96
 1,3-difosfoglycerová kyselina, 33
 2- fosfoglycerová kyselina, 34
2,3-butandiol, 101
 2-oxoglutarátdehydrogenasa, 47
3-fosfoglyceraldehyd, 99
 3-fosfoglycerová kyselina, 33, 34
acetoacetyl-CoA, 95, 102
Acetobacter, 65
acetogenní bakterie, 92
acetoin, 41, 96, 101
acetyl-CoA, 8, 9, 32, 38, 40, 41, 43, 44, 46, 47, 49, 51, 72, 95, 100, 102
Acetyl-CoA, 100, 102
acetylfosfát, 99
 acetylkoenzym A, 41
 acetylkoenzym-A, 28
acyl-CoA, 25, 44
 ADP, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 41, 55, 56, 79, 81, 82, 83, 89, 99, 101, 106
Aerobacter, 114
Aerobní chemoorganotrofy, 64
Aerobní respirace, 51
akceptory elektronů, 14, 19, 57, 58, 60, 64, 72, 73, 123
 akonitasa, 47
 aktinomycety, 59
Alcaligenes, 59, 63, 110
amfibolická dráha, 46
Amonifikace, 109
amonizační bakterie, 71
 AMP, 29, 30, 31, 34
Anaerobní oxidace, 63
anaerobní respirace, 14, 66, 67, 73, 111
Anaerobní respirace, 66, 74, 75
anaplerotické reakce, 47, 92
 Anoxygenní fotosyntéza, 5, 88, 140
Anoxyphotobacteria, 93
Arthrobacter, 59, 60
Asimilace, 6, 11, 108
Asimilační redukce nitrátů, 109
Aspergillus, 59, 71, 114
ATP, 8, 9, 11, 18, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 41, 43, 44, 47, 51, 54, 55, 56, 57, 65, 66, 68, 72, 74, 76, 77, 79, 81, 82, 83, 88, 89, 92, 95, 96, 99, 101, 106, 107
autotrofní, 92
Autotrofní, 67, 94, 111
autotrofy, 12, 58, 105
auxotrofy, 13
Azotobacter, 38, 107
Bacillus, 71, 101, 104, 107, 110, 114
bakteriální koroze, 61
 bakteriochlorofyl, 76, 77, 87, 93, 94
bakteriorhodopsin, 89
Beggiatoa, 61
 biogeochemické cykly, 105
 Biotické procesy, 104, 105, 106, 110
Butandiolová fermentace, 101
butyryl-CoA, 102, 103
Butyryl-CoA, 102, 103
 Calvinův cyklus, 86, 89, 91, 92
Candida, 37, 71, 114, 116, 118, 124
Cellulomonas, 105
celulolytické organismy, 105
citrátový cyklus, 38
Citrátový cyklus, 46
 citrátsynthasa, 47
Citrobacter, 73, 74
Clostridium, 71, 102, 103, 107, 110
Corynebacterium, 75
CTP, 11, 130
cyklická fotosforylace, 5, 81
Cytochrom c, 53
cytochrom c – oxidoreduktasa, 53
 Cytochrom P 450, 117
cytochromoxidasa, 53
 cytosol, 33, 36
defosforylace, 43
 denitrifikace, 58, 67, 68, 69, 70, 109
Denitrifikace, 67, 68, 109
 Derivatizace xenobiotik, 115
Desulfobacter, 68, 112

- Desulfomaculum*, 72, 112
Desulfomonas, 72, 112
Desulfovibrio, 64, 68, 72, 112
desulfurikace, 5, 6, 71, 111
diauxie, 13
dihydrolipoyldehydrogenasa, 41
dihydrolipoyltransacetylasa, 41
Dihydroxyaceton-fosfát, 104
dioxygenasa, 123, 124
Dioxygenasy, 7, 122, 123
donory elektronů, 56, 58, 60, 61, 68, 70, 72, 74, 75, 85, 95
dýchací řetězec, 4, 51
Dýchací řetězec, 51
endergonická reakce, 56
Energetický náboj, 31
enoyl-CoA, 25, 44
Enterobacter, 75, 101
enterobakterie, 101
Eobiotika, 115
epimerace, 99
EPR, 116, 119, 129
Escherichia, 71, 73, 74, 75, 101, 126
Escherichia coli, 73, 74, 75, 101, 126
ethanol, 13, 19, 34, 38, 70, 72, 96, 98, 99, 100, 101
Ethanolová fermentace, 98
exergonická reakce, 56
FAD, 3, 8, 23, 24, 25, 41, 43, 44, 46, 51, 53, 77, 116, 118, 128, 129, 130, 140
FADH₂, 9, 24, 41, 44, 46, 51, 52, 53, 56, 101, 116, 129
fakultativně anaerobní, 14, 38, 60, 65, 107
fakultativní, 57
feofytin, 87
fermentace, 14, 18, 34, 41, 67, 96, 97, 98, 99, 101, 102, 103, 114
Fermentace, 96, 112
ferredoxin, 25, 72, 77, 80, 106
ferredoxiny, 26
Fe-S proteiny, 52, 53
FeS-proteiny, 26
fixace CO₂, 57, 62, 90, 92
Flavinové monooxygenasy, 116, 117
flavoprotein, 128
FMN, 23, 24, 53, 116, 118, 129
FMNH₂, 24, 44, 52, 129
formiát, 68, 72, 74, 75, 100, 101, 122
fosfoenolpyruvát, 28, 32, 34, 35, 92
fosfoenolpyruvátkarboxykinasa, 35
Fosfoketolasová metabolická dráha, 100
fosforylace, 4, 23, 33, 36, 38, 43
Fosforylace, 32
fotofosforylace, 32, 81, 82, 83, 87, 88, 92
Fotofosforylace, 81
fotoheterotrofie, 94
Fotooxidace vody, 80
fotosyntetický aparát, 85, 87, 89, 94
fotosyntéza, 85, 87, 89, 94
Fotosyntéza, 76, 85
fotosystém I, 82, 85
fotosystém II, 85
phototrofy, 12
fruktosa-1,6-bisfosfatasa, 35
fruktosa-1,6-difosfát, 33
fruktosa-6-P, 33
fumarasa, 47
fumarát, 18, 25, 40, 47, 53, 101, 111
Fumarát, 74, 101
fykobiliny, 76, 79
Gallionella, 62
Gibbsova energie, 15
glukogenní aminokyseliny, 35, 40
glukoneogenese, 35, 47, 90
Glukoneogenese, 35
glukosa, 33, 35, 36, 37, 38, 70, 75, 96, 99, 101
glukoso-6-fosfát, 38
glyceraldehyd-3-fosfát, 19, 33, 90
glyceraldehyd-3-P, 23, 33, 38
glycerol, 8, 35, 72, 101, 104
Glycerolová fermentace, 104
glykolýza, 51
Glykolýza, 33, 34
glyoxylátový cyklus, 47
Glyoxylátový cyklus, 49, 50
granum, 85
GTP, 11, 32, 35, 46, 47
hem, 26, 126
Hem, 27, 140
hemoglykoproteiny, 125

- hemové peroxidasy**, 125
Hemové peroxidasy, 125
Heterofermentativní laktátová fermentace, 99
heterotrofní, 92
Heterotrofní, 60, 70, 111
heterotrofní nitrifikaci, 59
heterotrofy, 12, 65
Homofermentativní laktátová fermentace, 98
HSCoA, 11, 41, 46, 100, 103, 130
HS-CoA, 41
HS-CoA, 43
HS-CoA, 44
HS-CoA, 44
HS-CoA, 46
hydrolasy, 8
Hydrolytické enzymy, 115
chemotrofy, 12
Chlorella, 111
Chlorobium, 93, 107, 111
chlorofyl a, 77, 79
chlorofyl b, 77
Chloroplast, 82, 85
chlorosomy, 93, 94
Chromatium, 94, 107, 111
imobilizace, 104
isocitrát, 19, 47, 49
Isocitrátdehydrogenasa, 47
isomerace, 49
karboxylace, 35, 101
karoteny, 79
katabolické děje, 29, 31
Katabolismus, 8, 40, 99
Ketodeoxyglukonátová dráha, 39, 140
ketogenní aminokyseliny, 40
koenzym Q, 25, 87
kofaktory, 43, 52
Kofaktory, 21, 43, 116, 123
Koloběh dusíku, 106
Koloběh uhlíku, 105
kondenzace, 33, 49, 101, 126
Krebsův cyklus, 46
krotonyl-CoA, 102
kyselina jantarová, 49, 87, 101, 102
Kyselina lipoová, 25
Lactobacillus, 14, 98, 100
laktát, 19, 23, 34, 35, 41, 68, 72, 75, 98, 99, 111
Laktátová fermentace, 98, 99
Lepthotrix, 62
Leuconostoc, 100
lignin, 126
ligninperoxidasa, 126
lipoamid, 41, 43
lithotrofy, 14
L-malát, 49
Makroergické substráty, 27
makroergický acylfosfát, 23
Malát, 101
malátdehydrogenasa, 47
Manganové bakterie, 63
manganperoxidasa, 126
Máselná fermentace, 102, 103
membránová fosforylace, 32
menachinon, 87, 130
metabolismus, 11, 14, 61, 93, 94
Metabolismus: metabolický, 8, 56, 57, 66, 93
metaloenzymy, 123
metaloprotein, 106
methanogenní bakterie, 74, 92
methanol, 70, 72, 121
Methylmalonyl-CoA, 101
Micrococcus, 70, 71
mikroaerofilní, 14, 96
mikrosomální epoxidhydrolasa, 115
mineralizace, 58, 104, 105
mitochondriální ATPasa, 55
mixotrofie, 94
mixotrofy, 12
mléčné bakterie, 98, 99
MMO, 121, 122
Monoxygenasy, 116, 120
Mycobacterium, 110
N₂O reduktasa, 69
NAD⁺, 8, 18, 21, 22, 23, 25, 33, 34, 37, 41, 43, 44, 46, 49, 51, 52, 53, 56, 57, 67, 73, 74, 87, 96, 98, 100
NADH + H⁺, 9, 23, 33, 34, 36, 37, 43, 46, 51, 53, 56, 67, 73, 74, 96, 98, 100, 101, 104, 128
NADH+H⁺, 9, 22, 38, 41, 44, 46, 49, 52, 102

- NADP⁺, 8, 18, 21, 22, 23, 25, 36, 37, 38, 52, 80, 82, 83, 85, 87, 89, 93, 119
- NADPH + H⁺**, 9, 11, 18, 23, 36, 37, 38, 76, 77, 80, 82, 83, 89, 92, 93, 119, 128
- NADPH dehydrogenasa*, 121
- n-butanol**, 96, 103
- necyklická fosforylace**, 5, 83
- nitrate**, 108, 109
- Nitrate*, 109
- nitratační bakterie, 58, 109
- Nitratační bakterie, 58, 59
- Nitrátamonifikace*, 110
- nitrátová respirace**, 70
- Nitrátová respirace, 67, 70
- nitrátoreduktasa**, 69
- nitifikace**, 57, 58, 59, 60, 92, 108
- Nitifikace*, 57, 108
- nitrikační bakterie**, 92
- nitritace**, 108
- Nitritace*, 108
- nitritační bakterie**, 109
- nitritová respirace**, 58
- nitritoreduktasa**, 69
- Nitrobacter*, 58, 59, 109
- Nitrobacteraceae*, 58
- nitrogenasa**, 106
- Nitrosococcus*, 109
- Nitrosomonas*, 58, 59, 109
- Nocardia*, 63
- NO-reduktasa**, 69
- obligátní chemolithotrofy**, 57
- organotrofy**, 14, 65
- oxalacetát**, 19, 35, 40, 47, 49, 101
- oxidační**, 51
- oxidační fosforylace**, 32, 51, 55
- Oxidoreduktasy*, 21, 54
- Oxygenasy*, 115, 117
- Paracoccus*, 63, 64, 71
- Paracoccus denitrificans*, 64, 71
- paratrofy**, 13
- PAU, 125, 128, 130
- Penicillium*, 71
- Pentosový cyklus*, 36, 37
- peroxidasy**, 7, 124, 125, 126, 132
- Petersova rovnice*, 16
- Phanerochaete chrysosporium*, 126
- plastochinon**, 25, 26, 77
- plastokyanin**, 77
- polyfosfáty, 65
- Primární metabolismus, 11
- Propionibacterium*, 102
- Propionyl-CoA**, 101
- Prostetická skupina**, 116, 117, 123, 126, 129
- Proteus*, 73, 74, 110
- Protonmotivní síla**, 55
- prototrofy**, 13
- Pseudomonas*, 38, 59, 63, 64, 70, 75, 110, 114, 118, 121, 124
- pyruvát*, 19, 23, 32, 34, 35, 38, 40, 41, 72, 95, 99, 101, 111
- pyruvátdehydrogenasa**, 41, 42
- pyruvátkarboxylasa**, 35
- pyruvátkinasa, 34
- redoxpotenciál**, 17, 18, 22, 23, 56, 72, 89
- redukční**, 46
- Redukční ekvivalenty**, 51
- Respirační řetězec**, 55, 57
- Rhizobium*, 38, 107
- Rhodospirillaceae*, 95
- Rhodotorula*, 71
- riboflavin**, 23
- ribulosa-1,5-bisfosfát**, 90, 92
- ribuloso-5-fosfát, 36
- Sacharomyces*, 98, 104
- Salmonella*, 73
- Sekundární metabolismus, 11
- Serratia*, 73, 110
- sirné bakterie, 60, 61, 93, 94
- Smíšená kyselinotvorná fermentace*, 100
- SRB, 72, 73, 112, 113
- Streptococcus*, 98
- striktně anaerobní**, 14, 72, 74, 87, 94, 102, 103, 107, 109
- stroma**, 85
- Substrátová fosforylace*, 31
- Sukcinát, 49, 101
- sukcinátdehydrogenasa, 47
- sukcinyl-CoA**, 32, 40, 43, 47, 101
- Sukcinyl-CoA**, 101
- Sulfan**, 87, 95, 112, 113
- Sulfolobus*, 60

- syntrofismus**, 13
TDP, 41, 43
Temná fáze fotosyntézy, 89
terminální akceptory elektronů, 66, 67, 71
Thibacillus ferrooxidans, 62
Thiobacillus, 60, 68, 75, 110, 111
Thiobacillus denitrificans, 68
Thiobacillus thiooxidans, 60
thioestery, 29
thioklastické štěpení, 44
Thiothrix, 61
thylakoidy, 85
Toluen-4-monooxygenasa, 121
trofika, 95
ubichinon, 25, 53, 87
UTP, 11, 131
vanadové peroxidasy, 125
volatilizace, 104
Xanthinoxidasa, 128
xenobiochemie, 115
xyluloso-5-fosfát, 36
Zymomonas, 38
železité bakterie, 63
Železité bakterie, 61
β oxidace, 44
β-hydroxybutyryl-CoA, 102
β-oxoacyl-CoA, 44

Seznam obrázků

OBRÁZEK 1 : KATABOLICKÉ DRÁHY INTERMEDIÁRNÍHO METABOLISMU	2
OBRÁZEK 2 : DIAUXIE	5
OBRÁZEK 3 : NAD^+ A NADP^+ - CHEMICKÁ STRUKTURA	13
OBRÁZEK 4 : FUNKCE NAD^+ V TRANSHYDROGENAČNÍCH REAKCÍCH	13
OBRÁZEK 5 : FUNKCE NAD^+ V TRANSHYDROGENAČNÍCH REAKCÍCH	14
OBRÁZEK 6 : SPEKTRÁLNÍ VLASTNOSTI NAD^+ A $\text{NADH} + \text{H}^+$	15
OBRÁZEK 7 : FAD- CHEMICKÁ STRUKTURA	16
OBRÁZEK 8 : KYSELINA LIPOOVÁ - CHEMICKÁ STRUKTURA 2.3.1.4 BENZOCHINONY S ISOPRENOIDNÍM POSTRANNÍM ŘETĚZCEM (KOENZYM Q)	17
OBRÁZEK 9 : UBICHINON A PLASTOCHINON - CHEMICKÁ STRUKTURA	17
OBRÁZEK 10 : FeS - PROTEINY	18
OBRÁZEK 11 : HEM - CHEMICKÁ STRUKTURA	18
OBRÁZEK 12 : ATP - CHEMICKÁ STRUKTURA	22
OBRÁZEK 13 : GLYKOLÝZA	2
OBRÁZEK 14 : SYNTÉZA FOSFOENOLPYRUVÁTU Z PYRUVÁTU	3
OBRÁZEK 15 : PENTOSOVÝ CYKLUS	5
OBRÁZEK 16 : KETODEOXYGLUKONÁTOVÁ DRÁHA (ENTER – DOUDOROFFOVA)	6
OBRÁZEK 17 : GLUKOGENNÍ A KETOGENNÍ AMINOKYSELINY	7
OBRÁZEK 18 : OXIDAČNÍ DEKARBOXYLACE PYRUVÁTU	10
OBRÁZEK 19 : B-OXIDACE MASTNÝCH KYSELIN	12
OBRÁZEK 20 : CITRÁTOVÝ CYKLUS	15
OBRÁZEK 21 : GLYOXYLÁTOVÝ CYKLUS	17
OBRÁZEK 23 : ELEKTROCHEMICKÉ POTENCIÁLY OXIDOREDUKTAS RESPIRAČNÍHO ŘETĚZCE	19
OBRÁZEK 24 : OXIDOREDUKTASY RESPIRAČNÍHO ŘETĚZCE A ATP SYNTHETASA	21
OBRÁZEK 25 : METABOLISMUS AEROBNÍCH CHEMOLITHOTROFŮ	24
OBRÁZEK 26 : METABOLISMUS AEROBNÍCH CHEMOORGANOTROFŮ	33
OBRÁZEK 27 : SROVNÁNÍ FERMENTACE, AEROBNÍ A ANAEROBNÍ RESPIRACE A FOTOSYNTÉZY	1
OBRÁZEK 28 : NITRÁTREDUKTASA	3
OBRÁZEK 29 : MECHANISMUS FUNKCE NITRÁTREDUKTASY	4
OBRÁZEK 30 : CHLOROFYL (A) A CHLOROFYL (B) - CHEMICKÁ STRUKTURA	3
OBRÁZEK 31 : ABSORPČNÍ SPEKTRA FOTOPIGMENTŮ (CHLOROFYLŮ, KAROTENOIDŮ A FYKOBILINŮ)	3
OBRÁZEK 32 : SVĚTLÁ FÁZE FOTOSYNTÉZY	5
OBRÁZEK 33 : CYKlickÁ FOTOFOSFORYLACE	6
OBRÁZEK 34 : NECYKlickÁ FOTOFOSFORYLACE	7
OBRÁZEK 35 : SVĚTLÁ FÁZE FOTOSYNTÉZY A SYNTÉZA ATP V THYLAKOIDNÍ MEMBRÁNĚ	10
OBRÁZEK 36 : ANOXYGENNÍ FOTOSYNTÉZA - CYKlickÝ TOK ELEKTRONŮ	12
OBRÁZEK 37 : LÁTKOVÁ BILANCE JEDNOTLIVÝCH FÁZÍ CALVINOVA CYKLU	14
OBRÁZEK 38 : CALVINŮV CYKLUS - REAKČNÍ SCHÉMA	15
OBRÁZEK 39 : METABOLISMUS FOTOTROFNÍCH ORGANISMŮ	17
OBRÁZEK 40 : TYPY FERMENTACÍ - SCHÉMA	2

Seznam obrázků

OBRÁZEK 41 : ETHANOLOVÁ FERMENTACE	3
OBRÁZEK 42 : LAKTÁTOVÁ FERMENTACE	4
OBRÁZEK 43 : FOSFOKETOLASOVÁ METABOLICKÁ DRÁHA.....	5
OBRÁZEK 44 : PROPIONOVÁ FERMENTACE	7
OBRÁZEK 45 : MÁSELNÁ FERMENTACE	8
OBRÁZEK 46 : BIOTICKÉ PROCESY V KOLOBĚHU UHLÍKU	2
OBRÁZEK 47 : BIOTICKÉ PROCESY V KOLOBĚHU DUSÍKU	1
OBRÁZEK 48 : FIXACE ATMOSFERICKÉHO DUSÍKU.....	3
OBRÁZEK 49 : FUNKCE NITROGENASY PŘI FIXACI ATMOSFERICKÉHO DUSÍKU	4
OBRÁZEK 50 : BIOTICKÉ PROCESY V KOLOBĚHU SÍRY	1
OBRÁZEK 51 : FLAVINOVÉ MONOOXYGENASY – REAKČNÍ SCHÉMA.....	3
OBRÁZEK 52 : MONOOXYGENASY S CYTOCHROMEM P 450 – SCHÉMA	6
OBRÁZEK 53 : MONOOXYGENASY S CYTOCHROMEM P 450 – PODROBNĚJŠÍ SCHÉMA.....	6
OBRÁZEK 54 : REAKCE KATALYZOVANÉ METHANMONOOXYGENASOU (MMO).....	8