

Úvodem

Při koncipování tohoto učebního textu jsem byl veden snahou vést studenty k pochopení biochemických a biologických základů biotechnologických procesů uplatňovaných v ochraně životního prostředí. Potřeba sepsání těchto skript vyplynula z přednáškových cyklů Biotechnologie a Biochemie v rámci studijního programu Ekologie a ochrana prostředí na Fakultě životního prostředí UJEP v Ústí nad Labem.

Při aktivní sanaci kontaminovaného horninového prostředí či podzemních vod má využívání bioremediačních technik stále rostoucí význam. Uplatňuje se přitom řízeným způsobem metabolická 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 zemin 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. I když se jedná o velice širokou a vysoce specializovanou disciplínu, kterou nelze na několika stránkách textu výstižně v krátkosti postihnout, zařadil jsem do skript alespoň základní poznatky týkající se technik tvorby rekombinantní DNA a mutačně-selekčního šlechtění mikroorganismů. 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
6. BIOTECHNOLOGIE	9
6.1 VYUŽITÍ BIOTECHNOLOGIÍ	9
6.2 SUROVINOVÁ ZÁKLADNA BIOTECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ	9
6.3 PRODUKCE MIKROBNÍ BIOMASY	11
6.3.1 Význam produkce mikrobiální biomasy	11
6.3.2 Organismy	11
6.3.3 Suroviny pro produkci mikrobiální biomasy	11
6.3.4 Výhody produkce mikrobiální biomasy	11
6.3.5 Nevýhody produkce mikrobiální biomasy	12
6.4 BIOTECHNOLOGIE V OCHRANĚ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	13
6.4.1 Rozdělení kontaminantů	13
6.4.1.1 Organické látky	13
6.4.1.2 Anorganické látky	13
6.4.1.3 Radioaktivní látky	13
6.4.1.4 Ostatní agens	14
6.4.2 Vlastnosti těkavých organických látek (TOL)	14
6.4.2.1 Odpar	14
6.4.2.2 Henryho konstanta	14
6.4.2.3 Fyzikální význam Henryho konstanty	14
6.4.2.4 Klasifikace látek podle těkavosti	15
6.4.2.5 Mísitelnost a rozpustnost ve vodě	16
6.4.2.6 Smáčivost povrchu ve vztahu k organickým látkám	16
6.4.3 Biochemické dráhy degradace	18
6.4.3.1 Základní obecné principy biodegradací	18
6.4.3.2 Biodegradace alkanů	18
6.4.3.2.1 Biodegradace methanu	20
6.4.3.2.2 Biodegradace n-oktanu	21
6.4.3.3 Biodegradace cykloalkanů	23
6.4.3.4 Biodegradace alkenů	25
6.4.3.4.1 Propen	25
6.4.3.5 Biodegradace alkinů	26
6.4.3.5.1 Ethin (acetylen)	26
6.4.3.6 Biodegradace arenů (aromatických uhlovodíků)	28
6.4.3.6.1 Fenoly	28
6.4.3.6.2 BTEX	30
6.4.3.6.2.1 Benzen	33
6.4.3.6.2.2 Toluén (methylbenzen)	34
6.4.3.6.2.3 Ethylbenzen	37
6.4.3.6.2.4 o-xylen	38
6.4.3.6.2.5 m-xylen	39
6.4.3.6.2.6 p-xylen	39
6.4.3.6.3 Styren	41
6.4.3.6.4 Bifenyl	43
6.4.3.7 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	45
6.4.3.7.1 Charakteristika PAU	45

6.4.3.7.2 <i>Metabolismus organismů degradujících PAU</i>	47
6.4.3.7.3 Naftalen	48
6.4.3.7.4 1-methylnaftalen	49
6.4.3.7.5 Fenanthren	51
6.4.3.7.6 Pyren	53
6.4.3.7.7 Benzo(a)pyren	53
6.4.3.7.8 Dibenzo-p-dioxin	54
6.4.3.7.9 Dibenzofuran	56
6.4.3.8 Fenoly	58
6.4.3.8.1 <i>m</i> -kresol (3-hydroxytoluen)	60
6.4.3.9 Arenové karboxylové kyseliny	61
6.4.3.9.1 Benzoáty – kyselina benzoová	62
6.4.3.9.2 Ftaláty	63
6.4.3.10 Biodegradace cyklohexanolu	65
6.4.3.11 Etery	67
6.4.3.11.1 Dimethylether	67
6.4.3.11.2 MTBE (methyl-terciární butyl ether)	67
6.4.3.12 Halogenderiváty uhlovodíků	69
6.4.3.12.1 Alifatické halogenderiváty	69
6.4.3.12.2 Halomethany	72
6.4.3.12.2.1 Dichlormethan	72
6.4.3.12.2.2 Tetrachlormethan	73
6.4.3.12.3 1,1,1-trichlorethan (TCA)	75
6.4.3.12.4 Chlorované etheny	76
6.4.3.12.4.1 Trichlorethen (TCE)	77
6.4.3.12.4.2 Tetrachlorethen (PCE)	80
6.4.3.12.5 Aromatické chlorderiváty (chlorareny)	81
6.4.3.12.5.1 Dechlorační mechanismy	81
6.4.3.12.5.2 Chlorbenzen	83
6.4.3.12.5.3 1,4-dichlorbenzen (1,4-DCB)	85
6.4.3.12.5.4 1,2,4-Trichlorbenzen (1,2,4-TCB)	86
6.4.3.12.5.5 1,2,3,4-tetrachlorbenzen	87
6.4.3.12.5.6 2,4-Dichlortoluen (2,4-DCT)	88
6.4.3.12.5.7 Polychlorované bifenyly (PCB)	89
6.4.3.12.5.8 4-chlorbifenyl	92
6.4.3.12.6 Chlorované aromatické karboxylové kyseliny (chlorbenzoáty)	94
6.4.3.12.6.1 Chlorbenzoáty - biodegradace	94
6.4.3.12.6.2 4-chlorbenzoát	94
6.4.3.12.7 Chlorfenoly	95
6.4.3.12.8 Pentachlorfenol (PCP)	98
6.4.3.12.9 2,4-dichloranilin (2,4-DCA)	99
6.4.3.12.10 DDT 1,1,1-trichlor-2,2-bis-(4'-chlorfenyl) ethan	100
6.4.3.12.11 1,2,3,4,5,6 – hexachlorcyklohexan (HCH)	102
6.4.3.12.12 3- chlorakrylová kyselina	103
6.4.3.12.13 Trifluoracetát	103
6.4.3.13 Nitroderiváty uhlovodíků	105

6.4.3.13.1 Nitrobenzen	105
6.4.3.13.2 4-nitrofenol	106
6.4.3.13.3 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)	107
6.4.3.14 Nitrily	109
6.4.3.14.1 Benzonitril	109
6.4.3.14.2 Akrylonitril	110
6.4.3.15 Laurylsíran sodný - sodiumdodecylsulfát (SDS)	111
6.4.3.16 Kaprolaktam	112
6.4.3.17 Sulfonované arenové kyseliny	113
6.4.3.17.1 2-aminobenzensulfonát	113
6.4.3.17.2 Naftalensulfonová kyselina	114
6.4.3.18 Pesticidy	115
6.4.3.18.1 Parathion (O,O-diethyl-O-p-nitrofenylfosforothiolát)	115
6.4.3.18.2 s-triaziny	116
6.4.3.19 Lignocelulosity	118
6.4.3.19.1 Celulosa	118
6.4.3.19.2 Hemicelulosity	119
6.4.3.19.2.1 Xylan	119
6.4.3.19.2.2 Mannan	120
6.4.3.19.3 Pektiny	121
6.4.3.19.4 Lignin	122
6.4.3.19.5 Lignocelulosity	122
6.4.4 Anorganické polutanty	126
6.4.4.1 Chloristany	126
6.4.4.2 Thiokyanatany (SCN ⁻)	127
6.4.4.3 Těžké kovy	129
6.4.4.3.1 Arsen (As)	130
6.4.4.3.2 Chrom (Cr)	134
6.4.4.3.3 Kadmium (Cd)	136
6.4.4.3.4 Měď (Cu)	137
6.4.4.3.5 Olovo (Pb)	138
6.4.4.3.6 Rtuť (Hg)	138
6.4.4.3.7 Selen (Se)	141
6.4.4.3.8 Uran (U)	143
6.4.5 Sanační technologie	144
6.4.5.1 Rozdělení sanačních technologií	144
6.4.5.2 Zdroje kontaminace	145
6.4.5.3 Posloupnost sanačního zásahu	145
6.4.5.4 Dekontaminovaná média	145
6.4.5.5 Formy dekontaminace podle technologické funkce	145
6.4.5.5.1 Hlavní formy dekontaminace	145
6.4.5.5.2 Informace nezbytné pro projektování sanačních zásahů	146
6.4.5.6 Imobilizace kontaminantu - pasivní	148
6.4.5.6.1 Princip vnější imobilizace	148
6.4.5.6.2 Princip vnitřní imobilizace	148
6.4.5.6.3 Mechanické izolační prvky	148
6.4.5.6.4 Těsnící materiál	148

6.4.5.7 Imobilizace kontaminantů aktivní _____	149
6.4.5.7.1 <i>Hydraulické bariery</i> _____	149
6.4.5.7.2 <i>Nevýhody aplikace hydraulických bariér</i> _____	149
6.4.5.8 Mobilizace kontaminantu _____	149
6.4.5.9 Degradace a transformace kontaminantů _____	150
6.4.5.10 Dekontaminační techniky podle místa sanace _____	151
6.4.5.11 Sanační techniky in situ _____	151
6.4.5.11.1 Výhody a nevýhody sanačních technik in situ _____	151
6.4.5.11.2 Postupy zvyšující účinnost sanace in situ _____	152
6.4.5.12 Sanační techniky ex situ _____	153
6.4.5.12.1 <i>Princip sanačních technik ex situ</i> _____	153
6.4.5.12.2 <i>Technologie ve střediscích</i> _____	153
6.4.5.13 Biologické sanační metody _____	154
6.4.5.13.1 <i>Hlavní biologické sanační metody</i> _____	154
6.4.5.13.2 <i>Biologická sanace vod</i> _____	154
6.4.5.13.3 <i>Biologická sanace odplynů a vzdušnin</i> _____	154
6.4.5.13.4 <i>Výběr sanačních metod</i> _____	155
6.4.5.14 Biosanace _____	155
6.4.5.14.1 Bioasanační procesy _____	156
6.4.5.14.2 <i>Výhody bioasanačních technik</i> _____	157
6.4.5.14.3 Hlavní faktory ovlivňující účinnost biosanace _____	157
6.4.5.14.4 Techniky zvyšování intenzity mikrobiální degradace kontaminantů _____	159
6.4.5.14.5 Techniky aplikace bakteriálních kultur _____	159
6.4.5.14.6 Podmínky určující úspěšnost biosanace _____	162
6.4.5.15 Atenuace _____	163
6.4.5.15.1 <i>Princip přirozené atenuace</i> _____	163
6.4.5.15.2 <i>Bioačočkování</i> _____	163
6.4.5.15.3 <i>Výhody přirozené atenuace</i> _____	163
6.4.5.15.4 <i>Výhody přirozené kontrolované atenuace</i> _____	164
6.4.5.15.5 <i>Nevýhody přirozené kontrolované atenuace</i> _____	164
6.4.5.15.6 <i>Hlavní projevy přirozené atenuace</i> _____	165
6.4.5.15.7 <i>Hlavní procesy atenuace</i> _____	166
6.4.5.15.7.1 <i>Advekce</i> _____	166
6.4.5.15.7.2 <i>Disperzní rozptyl</i> _____	166
6.4.5.15.7.3 <i>Molekulární rozptyl</i> _____	166
6.4.5.15.7.4 <i>Hydromechanický rozptyl</i> _____	167
6.4.5.15.7.5 <i>Adsorpce – sorpce, desorpce</i> _____	167
6.4.5.15.7.6 <i>Faktory ovlivňující sorpci</i> _____	167
6.4.5.15.7.7 <i>Vytěkání (volatizace)</i> _____	168
6.4.5.15.7.8 <i>Naředění podzemních vod</i> _____	168
6.4.5.15.7.9 <i>Hydrolýza</i> _____	168
6.4.5.15.7.10 <i>Dehydrohalogenace</i> _____	168
6.4.5.15.7.11 <i>Hydrogenolýza</i> _____	169
6.4.5.15.7.12 <i>Dehalogenace</i> _____	169
6.4.5.15.7.13 <i>Oxidačně-redukční reakce</i> _____	169
6.4.5.15.8 <i>Typy respirací</i> _____	169

6.4.5.15.9	Pořadí spotřeby terminálních akceptorů elektronů _____	171
6.4.5.15.10	Atenuace ropných uhlovodíků _____	172
6.4.5.15.10.1	<i>Obecné zákonitosti atenuace ropných uhlovodíků</i> _____	172
6.4.5.15.10.2	Atenuace PAU _____	173
6.4.5.15.10.3	Atenuace chlorovaných alifatických uhlovodíků (Cl-U) _____	173
6.4.5.15.10.4	<i>Atenuace směsí ropných a chlorovaných uhlovodíků</i> _____	177
6.4.5.15.11	<i>Monitorování přirozené atenuace</i> _____	178
6.4.5.16	Biosanační a podpůrné technologie in situ _____	182
6.4.5.17	Vzdušná extrakce _____	185
6.4.5.17.1	<i>Princip a varianty vzdušné extrakce</i> _____	185
6.4.5.17.2	Vzdušná extrakce a bioventování _____	187
6.4.5.17.3	Vzdušná extrakce a kometabolické bioventování _____	188
6.4.5.17.4	Vzdušná extrakce a anaerobní bioventování _____	188
6.4.5.17.5	Vzdušná tlaková extrakce a aerobní bioventování _____	188
6.4.5.17.6	Vzdušná tlaková extrakce fáze lehčí než voda (slurping a bioslurping) _____	190
6.4.5.18	Vodní extrakce _____	191
6.4.5.18.1	<i>Promývání zemin in situ</i> _____	191
6.4.5.18.2	<i>Promývání zemin in situ s recirkulací vody</i> _____	192
6.4.5.18.3	<i>Promývání zemin in situ s řízeným bioloužením</i> _____	193
6.4.5.19	Aktivní podzemní clony _____	193
6.4.5.19.1	<i>Klasifikace aktivních podzemních clon</i> _____	194
6.4.5.19.2	Biologická propustná reaktivní stěna _____	194
6.4.5.19.3	Podpora aerobní biodegradace _____	194
6.4.5.19.4	Podpora anaerobní biodegradace _____	195
6.4.5.19.5	Nevýhody aktivních clon _____	195
6.4.5.20	Chemická oxidace a redukce in situ _____	196
6.4.5.21	Elektrokinetická extrakce _____	196
6.4.5.22	Fytoextrakce a fytotransformace _____	197
6.4.5.23	Metody ex situ _____	199
6.4.5.23.1	<i>Biosanace ex situ</i> _____	200
6.4.5.23.2	<i>Biodegradace kalů</i> _____	201
6.4.5.23.3	<i>Kapalinové tíhové rozdělování</i> _____	202
6.4.5.23.4	<i>Vzdušná extrakce stripováním</i> _____	202
6.4.5.23.5	<i>Praní (mytí) zemin</i> _____	203
6.4.5.23.6	<i>Iontová výměna</i> _____	205
6.4.5.23.7	<i>Oxidace a redukce</i> _____	205
6.4.5.23.8	<i>Kompostování</i> _____	206
6.4.5.23.9	<i>Zaorávání (landsfarming)</i> _____	208
6.4.5.24	Čistírenská biotechnologie - biofiltrace _____	209
6.4.5.25	Čistírenská technologie - aerobní aktivace při čištění odpadních vod _____	211
6.4.5.26	Čistírenská technologie - anaerobní čištění odpadních vod _____	212
6.4.5.27	Bioplyn _____	214
6.4.5.27.1	Hydrolytická a fermentační fáze tvorby bioplynu _____	217
6.4.5.27.2	Acidogenní fáze tvorby bioplynu _____	217
6.4.5.27.3	Acetogenní fáze tvorby bioplynu _____	217

Obsah

6.4.5.27.4 Methanogenní fáze tvorby bioplynu	218
6.4.5.27.5 Biofilm	225
6.4.5.27.6 Skládkový plyn	227
6.4.5.28 <i>Využití methylotrófních bakterií</i>	231
6.4.5.29 Sanace anorganických látek	231
6.4.5.29.1 Metody sanace anorganických látek	231
6.4.5.29.2 Biosorpce a iontová výměna	232
6.4.5.29.3 Bioakumulace	235
6.4.5.29.4 Bioprecipitace	236
6.4.5.29.5 Tvorba těkavých sloučenin (volatizace)	237
6.4.5.30 Sanace těžkých kovů	237
6.4.5.31 Biometalurgie	239
6.4.5.32 Bidesulfurikace uhlí	243
6.4.5.33 Biodenitrifikace	244
6.4.5.34 Biodeteriorace	245
LITERATURA :	250
SEZNAM OBRÁZKŮ :	256
REJSTŘÍK :	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.

6. Biotechnologie

Zahrnuje technologie, které využívají živé organismy nebo jejich součásti k výrobě nebo modifikaci produktů, šlechtění mikroorganismů, rostlin a živočichů pro specifické využití.

6.1 Využití biotechnologií

Využití biotechnologie zahrnuje následující oblasti :

- **produkce biomasy** - zdroj proteinů SCP a aktivní biomasa (droždí)
- **fermentace** - výroba alkoholických nápojů, kysaných mléčných produktů atd.
- **produkce organických kyselin** - mléčná, citronová, glutamová, glukonová atd.
- **produkce primárních metabolitů** – látek nezbytných pro růst a metabolismus (aminokyselin, nukleotidů, vitamínů, růstových faktorů atd.)
- **biotransformace** – steroidní léčiva
- **produkce sekundárních metabolitů** – antibiotika, alkaloidy
- **výroba biopolymerů** – např. polysacharidu dextranu, enzymů
- **enzymové inženýrství** - imobilizované enzymy
- **ochrana životního prostředí**
 - **aerobní a anaerobní čištění odpadních vod**
 - **bioremediace**
 - **biosorpce a bioakumulace**
 - **biometalurgie**
- **genové inženýrství**
 - **rekombinantní technologie**
 - **hybridomová technologie výroby monoklonálních protilátek** - využití hybridních (křížených) živočišných buněk, které mají možnost se neomezeně množit a produkovat specifické proteiny
- **proteinové inženýrství** – výroba geneticky pozměněných proteinů

6.2 Surovinová základna biotechnologických procesů

		• monosacharidy (glukosa)
--	--	------------------------------------

Rozdělení kontaminantů

zdroje uhlíku	sacharidy	<ul style="list-style-type: none"> • disacharidy <ul style="list-style-type: none"> ○ sacharosa - melasa řepná nebo třtinová jako odpadní produkt cukrovarů obsahuje okolo 50% sacharosy ○ laktosa – syrovátka –sušina obsahuje až 75 % laktosy
		<ul style="list-style-type: none"> • polysacharidy <ul style="list-style-type: none"> ○ škrob ○ celulosa - např. sulfitové výluhy, odpadní papír, fytomasa
	alkoholy	methanol, ethanol
	organické kyseliny	kyselina octová, citronová, jablečná
	rostlinné oleje a živočišné tuky	slouží též jako odpěňovadla
produkty frakční destilace ropy		
zdroje dusíku	anorganické zdroje	<ul style="list-style-type: none"> • síran amonný • amoniak - 25% roztok -slouží jako neutralizační činidlo
	organické zdroje	<ul style="list-style-type: none"> • močovina • kukuřičné výluhy -tzv. „corn steep liquor“ jako odpad při výrobě kukuřičného škrobu • rostlinné mouky- odpady z výroby olejů • kvasničný autolyzát
zdroje fosforu	anorganické zdroje	fosforečnan draselný, sodný, amonný
	organické přírodní zdroje	<ul style="list-style-type: none"> • kukuřičný výluh • rostlinné mouky • masokostní moučky

6.3 Produkce mikrobiální biomasy

6.3.1 Význam produkce mikrobiální biomasy

- zdroj proteinů pro přípravu krmných směsí v živočišné výrobě eventuelně jako doplněk výživy člověka tzv. SCP - „single cell protein“
- zdroj vitaminů ze skupiny B, ergosterolu jako provitaminu D2, fosfolipidů

6.3.2 Organismy

- bakterie- methylotrófní (*Methylomonas*, *Methylococcus*, *Methylobacterium*), *Pseudomonas*, *Cellulomonas*, *Alcaligenes*
- sinice a řasy např. *Chlorella* , sinice rodu *Spirulina*
– sbíraly je např. již africké kmeny žijící u jezera Čad
- mikromycety např. *Aspergillus oryzae*

Obsahují 40-60 % proteinů s vysokým obsahem esenciálních aminokyselin, mají vyšší zastoupení nenasycených mastných kyselin, snadno stravitelné buněčné stěny a málo nukleových kyselin. Mohou být používány k čištění odpadních vod s následným využitím biomasy.

6.3.3 Suroviny pro produkci mikrobiální biomasy

- melasa
- sulfitové výluhy
- lihovarské výpalky -odpad po destilaci ethanolu z kvasného média
- syrovátka - odpad z mlékárenského průmyslu po odstranění kaseinu a tuků z mléka
- citrolouhy - odpad po izolaci kyseliny citronové z melasového produkčního média
- odpadní škroby
- zemědělské odpady
- hydrolyzáty dřeva

6.3.4 Výhody produkce mikrobiální biomasy

- mikroorganismy ve srovnání s rostlinnou a živočišnou produkcí mají vysokou růstovou rychlost
- produkty obsahují plnohodnotné proteiny
 - bakterie (až 80%)
 - kvasinky (45 - 60%)

- řasy (40 - 60%)
- mikromycety (35 - 45%)
- ke kultivaci mikroorganismů lze používat **levné odpadní suroviny**

6.3.5 Nevýhody produkce mikrobiální biomasy

- **vyšší obsah nukleových kyselin** především RNA - u kvasinek až 8-15% sušiny. Pokud je mikrobiální biomasa určena pro potravinářské účely, nemá obsah nukleových kyselin převyšovat 1-2 % buněčné hmoty. V lidském organismu na rozdíl od zvířecího není obsažen enzym urikasa katalyzující štěpení kyseliny močové vznikající jako odpadní produkt při odbourávání dusíkatých bazí purinových nukleotidů (adeninu, guaninu). Při vyšším podílu nukleových kyselin v potravě **hrozí hromadění kyseliny močové** v organismu provázené revmatickými potížemi se zvýšeným rizikem tvorby ledvinových či močových kamenů. Maximální denní dávka pro člověka je cca 2 g nukleových kyselin, což odpovídá cca 20 g sušiny mikrobiální biomasy.
- **kvasinky a bakterie** mají **nižší obsah sirných aminokyselin** cysteinu a methioninu ve srovnání s proteiny živočišného původu
- **nutnost předúpravy odpadní fytomasy kyselou nebo enzymatickou hydrolýzou**

6.4 Biotechnologie v ochraně životního prostředí

6.4.1 Rozdělení kontaminantů

6.4.1.1 Organické látky

- **těkavé organické látky** – TOL
(v angličtině VOCs = volatile organic compounds)
 - **nehalogenové organické látky**
 - nižší alkany a alkeny do cca 11 uhlíků
 - benzen, toluen, ethylbenzen, xylen (BTEX)
 - akrolein, sirouhlík, ethylether, styren, vinylacetát atd.
 - **chlorované alifatické uhlovodíky**
(používané např.jako organická rozpouštědla)
dichlorethan (DCA), dichlorethen (DCE), trichlorethen (TCE)
- **částečně těkavé organické látky** – CTL = částečně těkavé látky,
anglicky SVOCs = semivolatile organic compounds
 - polycyklické aromatické uhlovodíky (**PAU**)– anthracen, pyren, fluoren atd.
 - uhlovodíky obsažené v destilačních ropných frakcích
 - v technických, automobilových a leteckých benzínech, petroletheru, leteckém petroleji, motorové naftě, topných olejích
 - polychlorované bifenyly (PCB)
 - pentachlorfenol (PCP)
 - fenoly
 - nehalogenované kontaminanty
- např. benzidin, dimethylftalát, dibenzofuran, nitroanilin
 - pesticidy
- **téměř netěkavé organické látky**

6.4.1.2 Anorganické látky

- kyanidy, fluoridy, sírany, chloridy, dusíkaté látky
(dusičnany, dusitany, amoniak)
- těžké kovy (Pb, Hg, Cd, Cr, Cu)

6.4.1.3 Radioaktivní látky

- **radioaktivní kontaminanty**

6.4.1.4 Ostatní agens

- mikroorganismy
- teplota
- pH, elektrochemický potenciál (Eh)
- tvrdost (mineralizace)

6.4.2 Vlastnosti těkavých organických látek (TOL)

6.4.2.1 Odpar

Schopnost látky přecházet z kapalného skupenství do skupenství plynného. Závisí na teplotě a tlaku a je jedním z nejvýznamnějších mechanismů migrace těkavých organických látek.

Je určen :

- **parciálním tlakem par**
- **Henryho konstantou**

6.4.2.2 Henryho konstanta

Je konstantou úměrnosti H_i v Henryho zákoně :

$$p_i = H_i \cdot C_i$$

kde p_i je parciální tlak plynné fáze látky rozpuštěné ve vodě o koncentraci C_i . Henryho zákon vyjadřuje závislost rozpustnosti plynu v kapalině na jeho tlaku p při konstantní teplotě. Henryho konstanta je charakteristická pro daný plyn.

6.4.2.3 Fyzikální význam Henryho konstanty

Henryho konstanta představuje :

- **poměr parciálního tlaku látky v plynné fázi ke koncentraci této látky ve vodě**
- **rozdělovací (rovnovážný) koeficient určité látky ve fázových soustavách**
např.: a) voda – vzduch (vzdušnina)
b) voda – kapalina

- **schopnost dané látky uskutečnit mezifázový přechod**
např. z roztoku do plynné fáze.

6.4.2.4 Klasifikace látek podle těkavosti

Podle hodnoty Henryho konstanty vyjadřující těkavost, se látky dělí na sloučeniny :

netěkavé	NL	$H < 10^{-2}$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	těkavost nižší než voda
		$10^{-2} < H < 1$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	sloučeniny jsou těkavější než voda. Odpar se při přechodu sloučeniny do plynného stavu významněji nepodílí.
částečně těkavé semivolatilní - polotěkavé	CTL	$1 < H < 10^2$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	např. většina PAU a halogenovaných aromatických uhlovodíků
těkavé - volativní	TL	$H > 10^2$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	

- se vzrůstající hodnotou Henryho konstanty vzrůstá tendence látky přecházet z jedné fáze do druhé, např. z kapalně fáze do plynné.
- Se zvyšující se hodnotou tak vzrůstá i možnost využití extrakčních metod (vzdušné extrakce – stripování, ventování, vodné extrakce – vymývání, praní, proplachování, rostlinné extrakce – fytosanace).
- mezi nejvýznamnější TOL patří organické látky, které se vyskytují ve fázi :
 - **plynné** – kontaminant přítomen ve formě par v nenasycované zóně
 - **pevné** – kapalně kontaminant je adsorbován na částice zeminy v nenasycované i sycované zóně
 - **vodné** – kontaminant je rozpuštěn ve vodě v půdních pórech jak v nenasycované, tak i sycované zóně.

6.4.2.5 *Mísitelnost a rozpustnost ve vodě*

Mísitelnost je dána rozpustností. Organické kapaliny se dělí na:

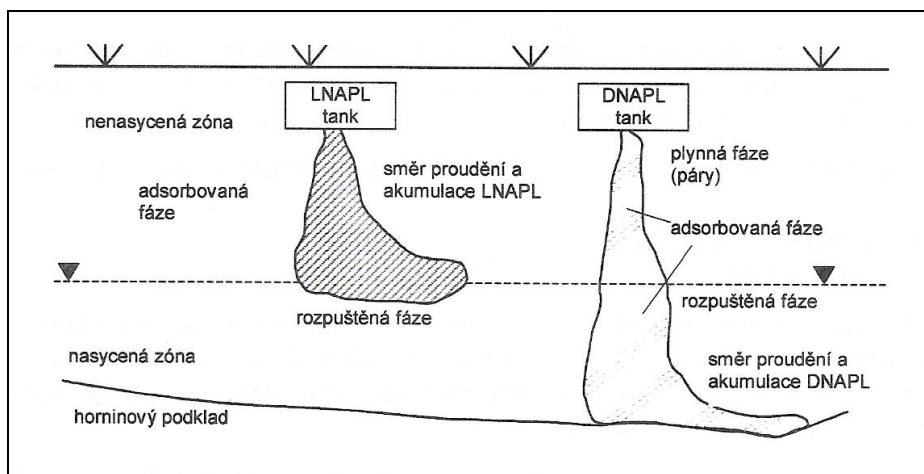
- **mísitelné ve vodě** (**APL** = aqueous phase liquids)
– vyznačující se rozpustností a smáčivostí umožňující přechod do roztoku
- **nemísitelné ve vodě** (**NAPL** = non-aqueous phase liquids)
– dochází ke vzniku samostatné volné fáze (volného produktu),
který se nerozpouští ve vodě.

NAPL se dělí na :

- **látky lehčí než voda** (**LLV**) - LNAPL = light NAPL
„lehké“ - ropné uhlovodíky např. letecký petrolej o nižší hustotě než voda - vyskytují se na hladině podzemní vody
- **látky těžší než voda** (**LTV**) - DNAPL = dense NAPL
„husté“ o vyšší hustotě než voda a tendenci klesat až na dno k nepropustnému podloží, např. chlorované uhlovodíky

6.4.2.6 *Smáčivost povrchu ve vztahu k organickým látkám*

Při vyšší smáčivosti se mohou LTV (DNAPL) a LLV (LNAPL) působením kapilárních sil šířit přes kapilární zónu do zóny nenasycované.



Obrázek 1 : Chování LLV (LNAPL) a LTV (DNAPL) v horninovém prostředí

Organická sloučenina	Molekulová hmotnost	Hustota	Rozpustnost ve vodě při 20°C	Bod varu	Tlak par při 20°C	Henryho konstanta při 20°C	Koeficient difuze ve vodě	Koeficient difuze ve vzduchu	Rozdělovací koeficient oktanol/voda při 25°C
		g/cm ³	mg/l	°C	bar	Pa m ³ /mol	cm ² /s x 10 ⁻³	cm ² /s	log K _{ow}
chloroform	119.38	1.489	8200	61.2	208	339	1.0600	0.0888	1.97 (20°C)
1,1,1-trichlorethan	133.41	1.330	1500	75.0	123	1720	0.8800	0.0780	2.5
trichloretylen	131.40	1.400	1100	86.7	75	910	0.9100	0.0790	2.29
tetrachloretylen	165.83	1.624	150	121.0	19	2900	0.8200	0.0720	2.6 (20°C)
benzen	78.12	0.994	1750	80.1	95.2	550	0.9940	0.0932	2.13 (20°C)
ethylbenzen	103.16	0.870	152	136.2	10	644	0.7800	0.0750	3.15
o-xylen	106.2	0.880	175	144.0	7	527	1.0000	0.0870	2.77
m-xylen	106.2	0.860	130	138.8	8	520	0.7800	0.0700	3.2
p-xylen	106.2	0.860	198	138.5	9.5	527	*	*	3.15
toluen	92.14	0.840	535	110.7	30	668	0.8200	0.0870	2.73
vinyl chlorid	62.5	0.908	2670	-13.9	2660	860	1.0400	0.0900	1.38
naftalen	128.19	1.140	-	218.0	0.023	118	0.7500	0.0590	3.01
voda	18.01	1	-	100.0	23	0.01	-	*	-

Tabulka 1 : Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných TOL (VOC)

6.4.3 Biochemické dráhy degradace

6.4.3.1 Základní obecné principy biodegradací

- **Aerobní degradační dráhy jsou rychlejší a účinnější a v přírodě převažují.**
- **Anaerobním metabolismem se mohou štěpit i velmi složité uhlovodíky (PCB), které jsou nerozložitelné za aerobních podmínek.**
- **Alifatické uhlovodíky jsou pro biodegradaci přístupnější než aromatické.**
- **Uhlovodíky s dlouhým řetězcem se snáze rozkládají, než uhlovodíky s krátkým řetězcem (u kvasinek nejrychleji alkany s 12-14 uhlíky).**
- **Využitelnost uhlovodíků závisí také na jejich rozpustnosti ve vodě.**
- **Alkany s více než 18 uhlíky a rozvětvené alkany s postranními methylovými skupinami jsou degradovány velmi pomalu.**
- **Záleží také na poloze, kde je uhlovodík rozvětvený.**
- **Cyklické sloučeniny jsou obecně vůči oxidaci mikroorganismy rezistentnější**

6.4.3.2 Biodegradace alkanů

princip biodegradace alkanů	Přeměna na příslušný alkohol oxidací terminální methylové skupiny za účasti :
	a) Monoxygenasového systému s cytochromem P 450 např. <i>Corynebacterium, Candida</i>
	$R-CH_3 + O_2 + NAD(P)H + H^+ \rightarrow RCH_2OH + NADP^+ + H_2O$
	b) Monoxygenasového systému s rubredoxinem a enzymem rubredoxinreduktasou např. <i>Pseudomonas oleovorans</i>
	$R-CH_3 + O_2 + NADH + H^+ \rightarrow RCH_2OH + NAD^+ + H_2O$
	c) Dioxygenasového systému přes hydroperoxidové intermediáty
	$R-CH_3 + O_2 \rightarrow RCH_2OOH$
	$RCH_2OOH + NAD(P)H + H^+ \rightarrow RCH_2OH + NADP^+ + H_2O$

terminální oxidace n-alkanů	<p>Tento mechanismus je u mikroorganismů nejběžnější. Spočívá v tom, že:</p>
	<p>1) terminální methylová skupina je oxidována za katalýzy membránově vázanou monooxygenasou (alkanhydroxylasou) na primární alkohol.</p>
	<p>2) ten je dále oxidován alkoholdehydrogenasou na aldehyd</p>
	<p>3) aldehyd je oxidován pomocí aldehyddehydrogenasy na monokarboxylovou kyselinu - mastnou kyselinu</p>
	<p>4) monokarboxylová kyselina je degradována β-oxidací na acetyl-CoA</p>
<p>5) acetyl-CoA vstupuje do citrátového (Krebsova) cyklu</p>	
složení hydroxylasového systému kvasinek	<p>např. druhu <i>Candida tropicalis</i> se skládá z :</p> <ul style="list-style-type: none"> • cytochromu P-450 • NAD(P)H cytochrom P-450 reductasy (slouží k transportu elektronů) • termostabilního lipidu <p>U kvasinek též probíhá v peroxisomech za katalýzy katalasou.</p>
bakteriální hydroxylasový systém s rubredoxinem	<p>U některých bakterií např. <i>Pseudomonas putida</i> či <i>Pseudomonas oleovorans</i> alkanhydroxylasový systém obsahuje tři bílkovinné podjednotky:</p> <ul style="list-style-type: none"> • rubredoxin • NADH-rubredoxinreduktasu (jako kofaktor NADH) <p>Zprostředkovává přenos elektronů z NADH k aktivnímu centru membránově vázané hydroxylasové složky - w-hydroxylasy</p>
diterminální oxidace	<p>Jsou při ní oxidovány obě terminální methylové skupiny za vzniku dikarboxylových kyselin. Při dalším rozkladu se odštěpuje acetát a o dva uhlíky kratší monokarboxylová kyselina je degradována β-oxidací</p>
subterminální oxidace n-alkanů	<p>1) subterminální oxidace n-alkanů vede k tvorbě sekundárního alkoholu (např. <i>Nocardia</i>).</p>
	<p>2) Ten je dále oxidován na odpovídající keton.</p>
	<p>3) Keton je substrátem druhé monooxygenasové reakce a je transformován na acetylester</p>
	<p>4) Acetylester je štěpen na alkohol a acetát.</p>

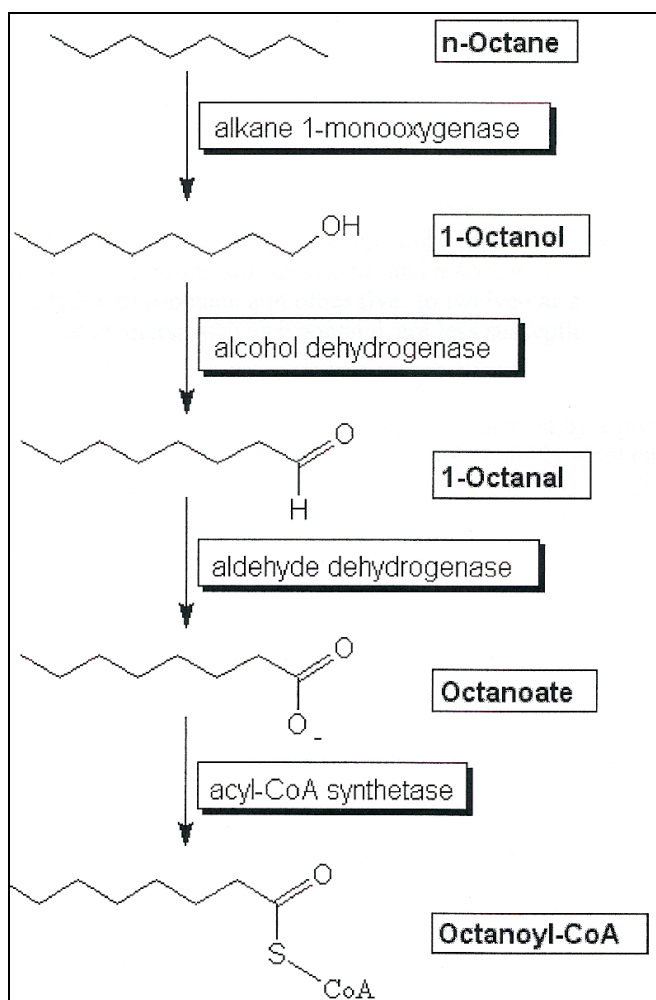
	5) Alkohol je dále přeměněn oxidací na odpovídající mastnou kyselinou
	6) Mastná kyselina podléhá β-oxidaci jako v případě terminální oxidace.

6.4.3.2.1 Biodegradace methanu



výskyt methanu	Je přírodním plynem, který je produkován biologickou cestou sérií dvou jednoelektronových redukcí v procesu známém pod pojmem methanogeneze . Je tvořen z větší části disimilací acetátu a redukcí CO₂ .
methanogeneze	<ul style="list-style-type: none"> • Methanogeneze je proces striktně anaerobní. Probíhá např. v sedimentech rýžových polích a ve střevech přežvýkavů. • Až 90 % biogenního methanu je oxidováno ještě před tím než se dostane do atmosféry sérií dvouelektronových oxidačních reakcí, které jsou označovány jako methanotrofní metabolismus.
princip methanogeneze	<ol style="list-style-type: none"> 1) Methan je za aerobních podmínek oxidován na methanol za katalýzy methan-monoxygenasou. 2) Vznikající methanol je postupně dehydrogenován přes formaldehyd a kyselinu mravenčí až na oxid uhličitý.


	c) alkan-1-monooxygenasou lokalizovanou v cytoplasmatické membráně a realizující oxidaci n-oktanu na 1-oktanol. Ten po aktivaci na oktanoyl-CoA je katabolizován β -oxidací.
	2) 1- oktanol je dehydrogenován za účasti alkoholdehydrogenasy na aldehyd 1-oktanal.
	3) 1-oktanal je dále dehydrogenován za katalýzy aldehyddehydrogenasou na kyselinu oktanovou.
	4) Oktanová kyselina je aktivována tvorbou thioesteru reakcí s HSCoA na oktanoyl-CoA za účasti enzymu acyl-CoA syntetasy.
	5) Oktanoyl-CoA je katabolizován β -oxidací na acetyl-CoA.
	6) Acetyl-CoA vstupuje do citrátového cyklu a je odbourán na CO_2 a H_2O

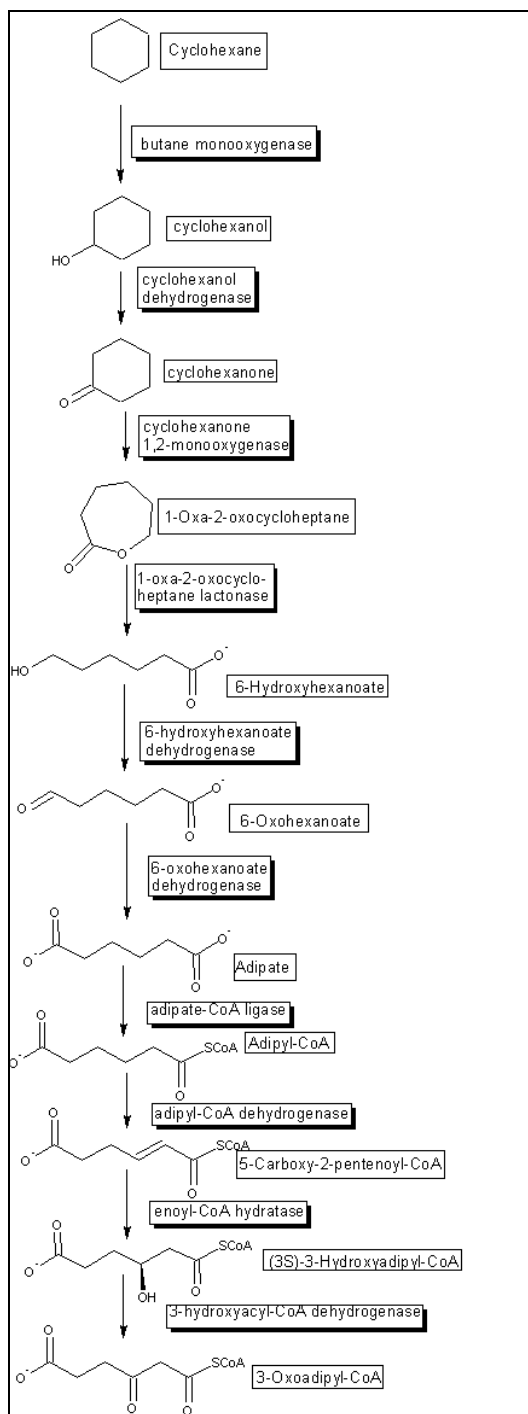


Obrázek 4 : Biodegradace n-oktanu

(David Wills , Stephen Stephens, Edward Bryan 2002)^{xxx}

6.4.3.3 Biodegradace cykloalkanů

<p>využití mikroorganismů k biodegradaci cykloalkanů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Cyklopentanové a cyklohexanové sloučeniny nejsou metabolisovány čistými kulturami mikroorganismů. • Nespecifické oxidasy mnoha bakterií přeměňují cyklické alkany na cyklické ketony, které jsou dále oxidovány specifickými bakteriemi.
 <p>cyklohexan</p>	
<p>princip biodegradace cyklohexanu</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Cyklohexan je oxidován za katalýzy monooxygenasou na cyklohexanol a dále až na cyklohexanon. 2) Za katalytického působení cyklohexan-1,1-monooxygenasy vzniká cyklický lakton 1-oxa-2-oxocykloheptan. 3) Působením laktonasy dochází k hydrolýze laktonu a otevření kruhu na 6-hydroxyhexanoát. 4) Dehydrogenací za působení příslušné dehydrogenasy dochází k přeměně na 6-oxohexanoát. 5) Další dehydrogenací je tvořen adipát. 6) Adipát je aktivován tvorbou thioesteru adipoyl-CoA. 7) Dehydrogenací je zavedena dvojná vazba mezi uhlíky a vzniká 5-karboxy-2-pentenoyl-CoA. 8) Adicí vody na dvojnou vazbu je tvořen 3-hydroxyadipoyl-CoA. 9) Hydroxylová skupina je dehydrogenací převedena na oxoskupinu za tvorby 3-oxoadipoyl-CoA. 10) Thioklastickým štěpením za přistoupení 2 CoASH a katalýzy příslušnou lyasou dochází k přeměně na acetyl-CoA a sukcinyl-CoA.

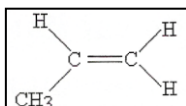


Obrázek 5 : biodegradace cyklohexanu
(Jian Ma 2005)^{xxx}

6.4.3.4 Biodegradace alkenů

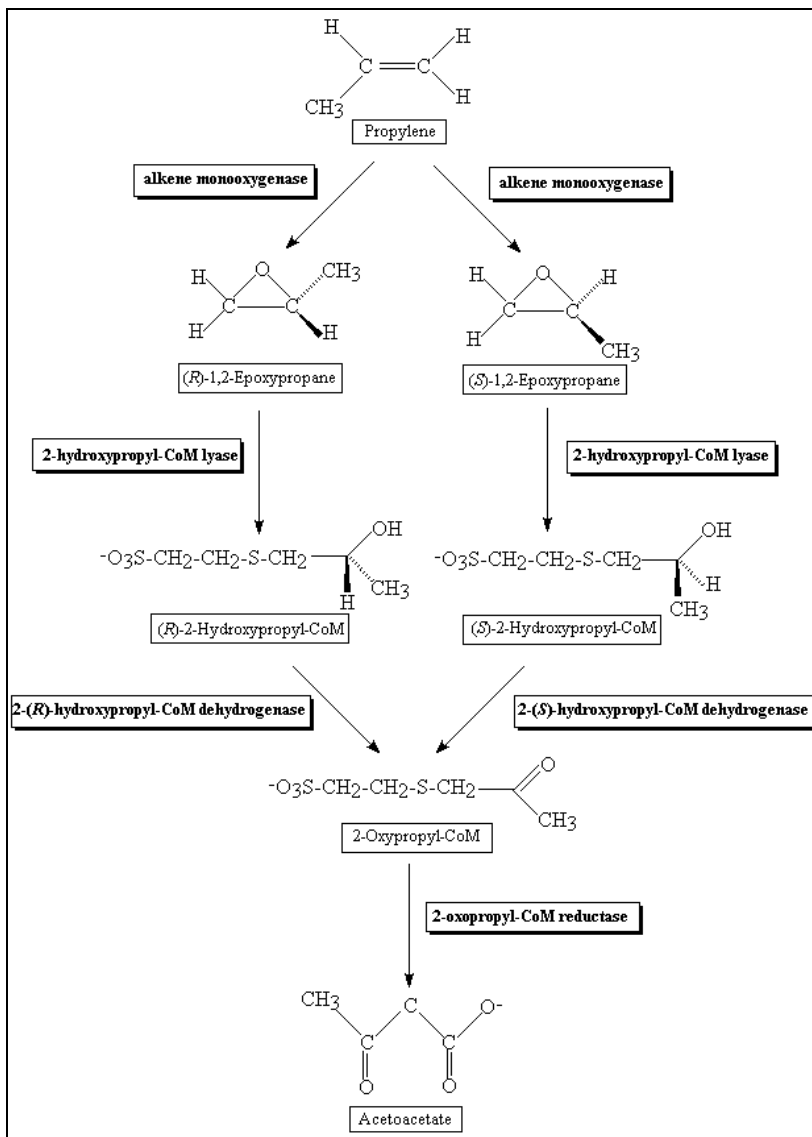
obecné zásady biodegradace alkenů	1) Je zahájena buď adicí vody na dvojnou vazbu nebo tvorbou epoxidu , který je hydrolyzován za vzniku dihydroxyalkanu . Nejsnáze jsou využívány 1-alkeny.
	2) Vznikající epoxidy jsou oxidovány na odpovídající dioly .
	3) Dioly dále přecházejí na α-hydroxykarboxylové kyseliny .
	4) Ty jsou dekarboxylovány na nižší karboxylové kyseliny - mastné kyseliny .
	5) Mastné kyseliny jsou katabolizovány β-oxidací . Do β -oxidace vstupuje mastná kyselina v aktivované formě v podobě thioesteru, který vzniká reakcí s HS-CoA za katalýzy acyl-CoA-synthetasou.

6.4.3.4.1 Propen



obecné zásady biodegradace propenu	1) propen je za aerobních podmínek v propenové degradační dráze nejprve přeměněn na 1,2-epoxypropan . Tato reakce je katalyzovaná příslušnou monooxygenasou. Alifatické epoxidy představují látky toxické, mutagenní a potenciálně karcinogenní
	2) Za přítomnosti CO ₂ je 1,2-epoxypropan v reakci katalyzované epoxidkarboxylasou konvertován na acetoacetát . Za nepřítomnosti CO ₂ vzniká aceton .
epoxidkarboxylasa	Epoxidkarboxylasa se skládá z několika podjednotek :
	a) epoxyalkan : CoM transferasy (komponenty I)
	b) NADPH : 2-ketopropyl-CoM oxidoreduktasy / karboxylasy (II) s duální funkcí
	c) 2-hydroxypropyl-CoM dehydrogenasy -komponenty III, IV
	d) koenzymu M (2-merkaptioethansulfonové kyseliny) , který slouží jako nosič C ₃ a je centrálním kofaktorem karboxylace propylenoxidu. Tento koenzym byl objeven v methanogenních bakteriích, kde hraje centrální roli při reduktivní tvorbě methanu.
produkty biodegradace propenu	Produkty biodegradace acetoacetát a aceton se dále zapojují jako zdroje energie do intermediárního metabolismu a jsou zcela mineralizovány na CO ₂ a vodu.

mikroorganismy metabolizující propen	Bakterie degradující propen jako <i>Xanthobacter</i> mají také potenciál degradovat chlorované alkeny a produkovat opticky čisté epoxidy.
---	---



Obrázek 6 : Biodegradace propenu

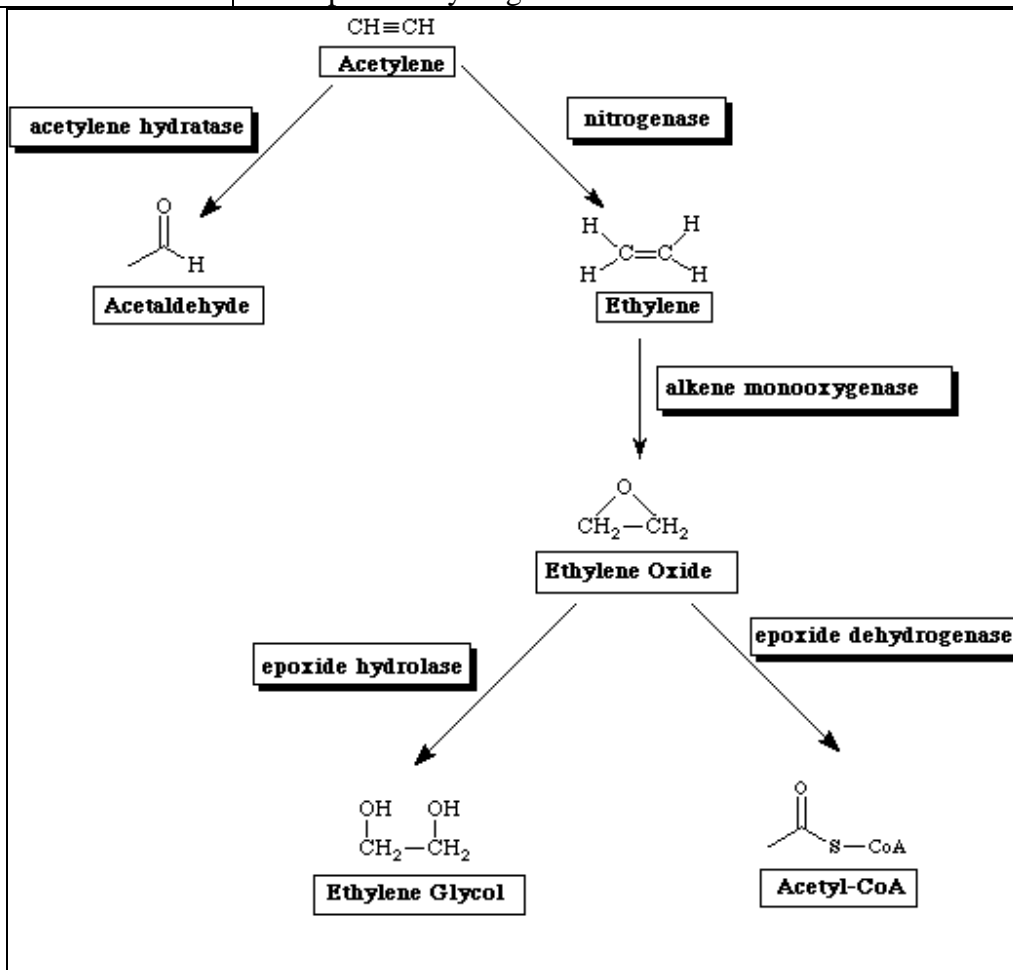
(Betsy Martinez, prasad Kotharu 2002)^{xxx}

6.4.3.5 Biodegradace alkinů

6.4.3.5.1 Ethin (acetylen) HC≡CH

vlastnosti ethinu	Představuje vysoce hořlavý plyn tvořící explozivní směsi se vzduchem v neobvykle velkém rozpětí koncentrací 2-80%.
	Může exotermicky polymerovat, což vede ke vznícení.

	Je relativně netoxický a byl používán jako anestetikum.
	Může inhibovat některé mikrobiální procesy jako fixaci dusíku, redukci NO, oxidaci amoniaku, methanogenezi a oxidaci alkanů.
aerobní degradace ethinu	Probíhá za katalýzy ethin-hydratasou např. u <i>Rhodococcus sp.</i> nebo nitrogenasou u <i>Klebsiella pneumoniae</i>
	1) Ethin je buď ethinhydratasou převeden na acetaldehyd nebo za katalýzy nitrogenasou hydrogenován na ethylen.
	2) Ethylen je za katalýzy alken-monooxygenasou převeden na ethylenoxid.
	3) Ethylenoxid je buď : a) hydrolyzován za katalýzy epoxidhydratasou na ethylenglykol. b) dehydrogenován na acetaldehyd za účasti HSCoA a katalýzy epoxiddehydrogenasou.



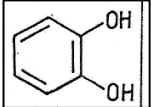
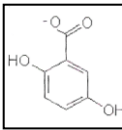
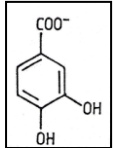
Obrázek 7 : Biodegradace ethinu

(Jennifer Seffernick., Jingfeng Feng , Bettina Rosned 2005)^{xxx}

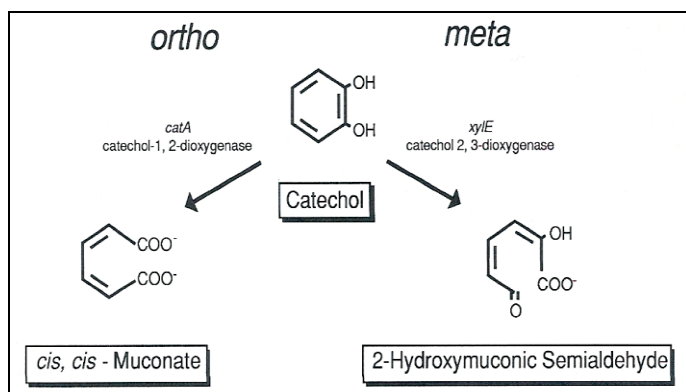
6.4.3.6 Biodegradace arenů (aromatických uhlovodíků)

výskyt arenů	<ul style="list-style-type: none"> Aromatické sloučeniny běžně se vyskytující v přírodě jsou účinně degradovány celou řadou mikroorganismů.
obecné zásady biodegradace arenů	<ul style="list-style-type: none"> Přes velkou pestrost aromatických uhlovodíků odbourávaných bakteriemi, kvasinkami a plísněmi, která vedla k vývoji širokého spektra biodegradačních mechanismů, lze formulovat některé společné rysy metabolismu této široké skupiny látek.
	<ul style="list-style-type: none"> Klíčovým krokem v biodegradaci aromatických uhlovodíků je otevření stabilní rezonanční struktury aromatického kruhu za vzniku alifatických intermediátů, které jsou dále katabolisovány na základní metabolity centrálního metabolismu.
	<ul style="list-style-type: none"> K tomu, aby mohl být aromatický kruh štěpen, musí být nejprve za aerobních podmínek aktivován vnesením dvou hydroxylových skupin vzájemně orientovaných v poloze ortho- nebo para. Hydroxylace aromátů spojená s vnesením dvou atomů kyslíku probíhá za katalýzy dioxygenasami a vede k tvorbě odpovídajících cis-dihydrodiolů, které jsou následně dehydrogenovány na katecholy.

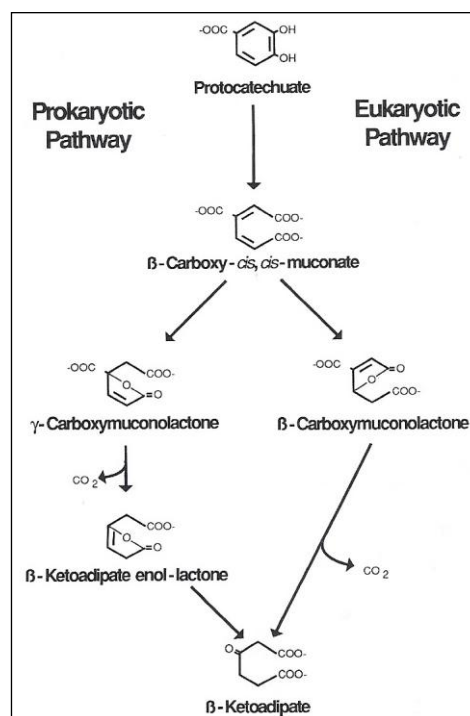
6.4.3.6.1 Fenoly

Fenoly	Pokud jsou výchozí látkou fenoly, stačí do nich inkorporovat jednu hydroxylovou skupinu za katalýzy monooxygenasami.
meziprodukty biodegradace	<p>Metabolismus celé řady aromatických látek tak směřuje k tvorbě tří hlavních intermediátů:</p> <p>pyrokatecholu (1,2-dihydroxybenzenu) protokatechátu (3,4-dihydroxybenzoátu) gentisátu (2,5-dihydroxybenzoátu)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>pyrokatechol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>protokatechát</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>gentisát</p> </div> </div>
aerobní biodegradace	Štěpení aromatického kruhu u výše uvedených intermediátů probíhá aerobně za katalýzy dioxygenasami ve třech různých pozicích v závislosti na druhu organismu:
štěpení aromatického jádra	<p>a) ortho-štěpení tzv. intradiolové</p> <p>- mezi dvěma hydroxylovými skupinami</p> <p>Ortho-dráha vede k tvorbě cis,cis-mukonátu</p> <p>Po následné laktionizaci na mukonolakton se přeměňuje na 3-oxoadipát, který je thioliticky štěpen na sukcinát a acetyl-CoA.</p>

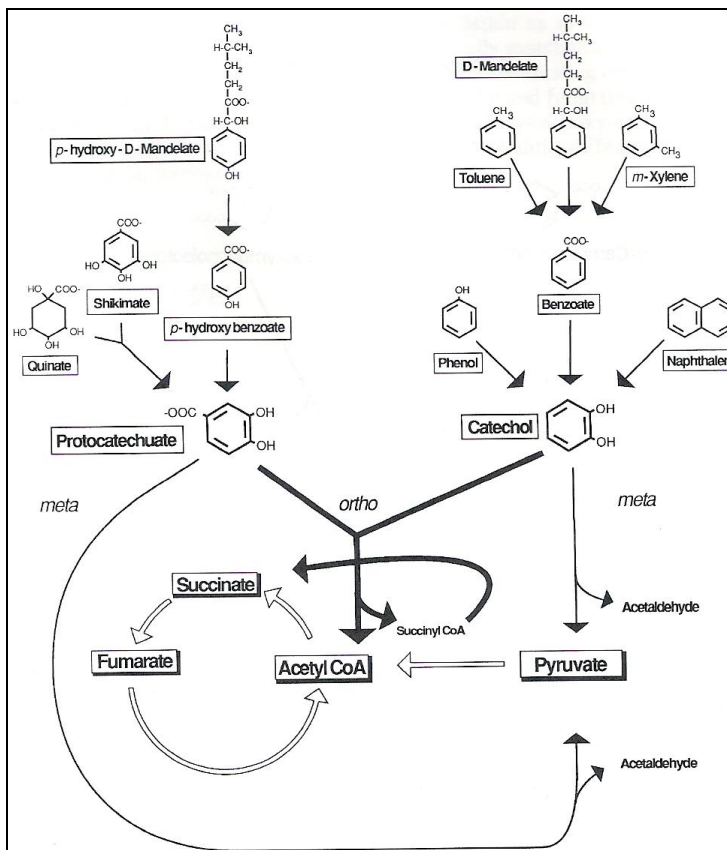
	<p>B) meta-štěpení tzv.extradiolové - v sousedství jedné hydroxylové skupiny Meta-drahou vzniká semialdehyd kyseliny 2-hydroxymukonové Po adici vody se přeměňuje na 4-hydroxy-2-oxo-valerát Ten dále podléhá aldolovému štěpení na acetaldehyd a pyruvát. Acetaldehyd po oxidaci a reakci s koenzymem A poskytuje acetyl-CoA. Protocatechát reaguje obdobně jako pyrokatechol.</p>
	<p>c) gentisátové štěpením - mezi hydroxylovaným uhlíkem a sousedním atomem uhlíku, který nese karboxylovou skupinu.</p>
<p>rezistence vůči biodegradaci</p>	<p>Většina enzymů štěpících aromatické kruhy má užší substrátovou specifitu. Hlavním důvodem zvýšené rezistence k biodegradaci je především zavedení některých substituentů do aromatického jádra. Tyto většinou elektronegativní skupiny (např. halogeny) snižují reaktivitu rezonančních struktur ke kyslíku a zabraňují aktivaci a štěpení aromatického kruhu.</p>



Obrázek 8 : Ortho- a meta-štěpení pyrokatecholu



Obrázek 9 : Biodegradace protokatechátu

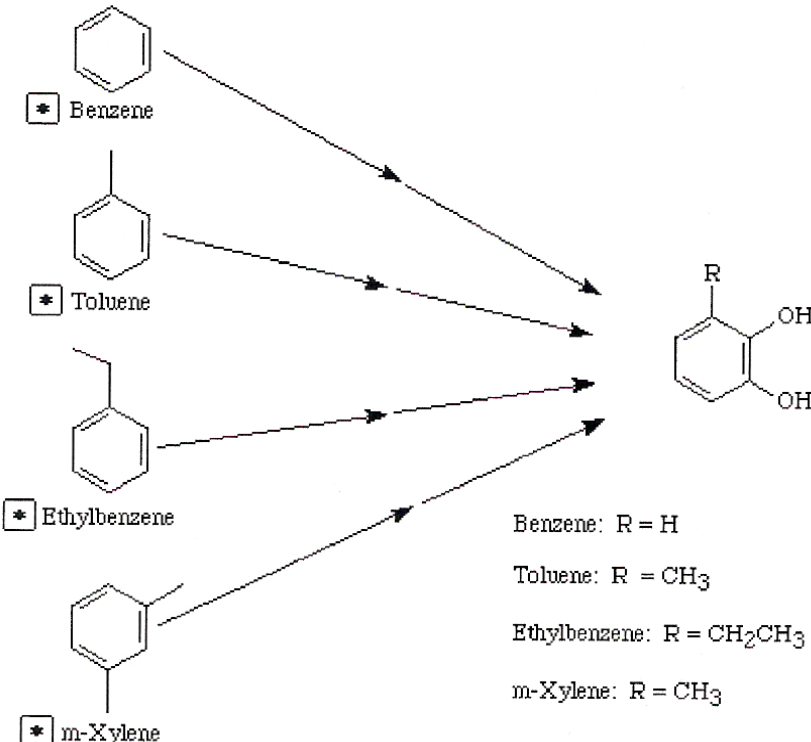


Obrázek 10 : Aerobní odbourávání derivátů aromatických uhlovodíků

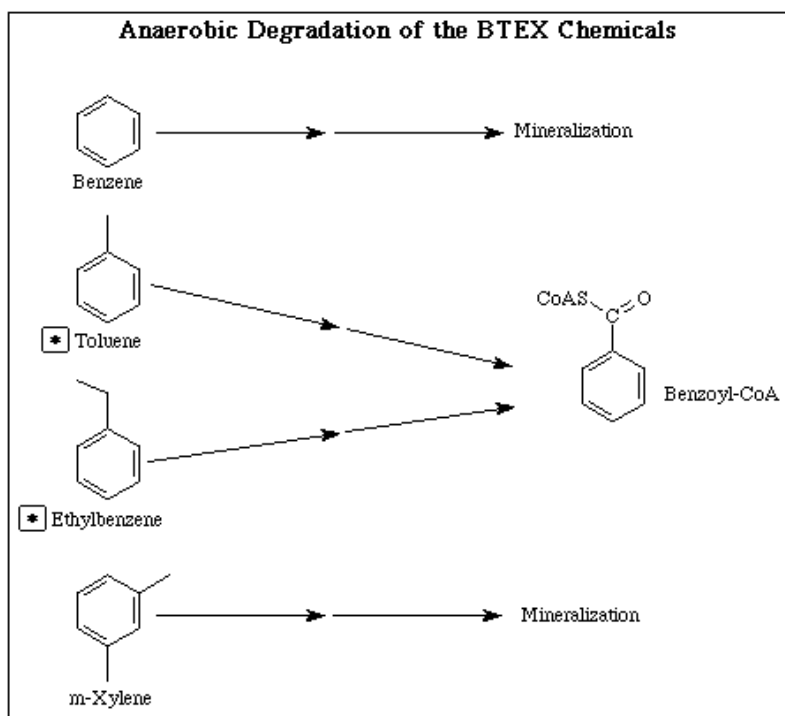
6.4.3.6.2. BTEX

(benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny)

<p>výskyt a použití BTEX</p>	<ul style="list-style-type: none"> • v ropných produktech např. benzínu. • Jsou široce využívány v chemickém průmyslu jako rozpouštědla a výchozí látky pro výrobu pesticidů, plastických hmot a syntetických vláken. • Do prostředí se dostávají úniky z podzemních benzínových zásobních tanků u benzínových čerpacích stanic, ropných rafinerií ropovodů.
<p>vlastnosti BTEX</p>	<p>BTEX mohou při průniku do vodoteče rychle difundovat a šířit se do značných vzdáleností od ohniska kontaminace. Kontaminace podzemních vod BTEX je proto závažná a obtížně odstranitelná.</p>

<p>aerobní biodegradace BTEX</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Všechny sloučeniny BTEX mají nejméně jednu dráhu aerobního katabolismu, která zahrnuje degradaci na substituovaný katechol.
	<ul style="list-style-type: none"> • Benzen je degradován na katechol.
	<ul style="list-style-type: none"> • Toluen má více specifických biodegradačních drah.
	<ul style="list-style-type: none"> • Některé z nich jako meziprodukt zahrnují 3-methylkatechol.
	<ul style="list-style-type: none"> • Ethylbenzen je degradován na 3-ethylkatechol.
	<ul style="list-style-type: none"> • Xyleny jsou metabolisovány na monometylované katecholy např. m-xylen poskytuje 3-methylkatechol.
	<ul style="list-style-type: none"> • Ve všech případech je aromatický kruh substituovaného katecholu následně štěpen působením dioxygenas
 <p style="text-align: center;">Obrázek 11 : Aerobní odbourávání BTEX (Stephen Stephens 2002)^{xxx}</p>	
<p>anaerobní biodegradace BTEX</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Tyto dráhy se uplatňují při nedostatku kyslíku v prostředí, což nastává např. v sedimentech vodních nádrží, v podzemní vodě a v zamokřených půdách. • Neexistuje jeden organismus se schopností zcela mineralizovat benzen za anaerobních podmínek. Je to však možné v mikrobiálních konsorciích.

	<ul style="list-style-type: none"> • Toluen a ethylbenzen mají společný meziprodukt biodegradace benzoyl-CoA.
	<ul style="list-style-type: none"> • Benzoyl-CoA je obecným ústředním meziproduktem anaerobního metabolismu aromatických uhlovodíků.
	<ul style="list-style-type: none"> • Aromatický kruh benzoyl-CoA je redukován a transformován na acetyl-CoA.
Anaerobní biodegradace xylenů	<ul style="list-style-type: none"> • Některé organismy jsou schopny anaerobně metabolisovat xylen. Patří mezi ně kmeny denitrifikačních bakterií schopných využívat m-xylen jako růstový substrát.



Obrázek 12 : Anaerobní odbourávání BTEX
(Stephen Stephens 2002)^{xxx}

6.4.3.6.2.2 *Benzen*



výskyt benzenu	<ul style="list-style-type: none"> • Získává se z černouhelného dehtu. • Je obsažen v produktech nedokonalého spalování, ať již přirozeného (lesní požáry, vulkanická činnost) nebo antropogenního původu. • Je součástí cigaretového kouře • Do ovzduší se dostává při manipulaci s benzínem, jehož je součástí (cca 1%) • Benzen kontaminující půdu či vody podléhá rychlé volatilizaci • V půdě je velmi mobilní a dochází snadno ke kontaminaci podzemních vod. • Benzen emitovaný do atmosféry se vyskytuje v plynné fázi a je fotochemicky rozkládán za účasti OH. Radikálů. Tento proces je akcelerován při současné přítomnosti oxidů dusíku a SO₂. • Benzen je produktem petrochemického průmyslu (katalytické reformování, hydrodealkylace toluenu, parní krakování)
použití benzenu	<ul style="list-style-type: none"> • Byl používán jako technické rozpouštědlo zvláště pro odmašťování kovů. Pro vysokou toxicitu je nahrazován méně toxickými rozpouštědly (toluenem, xylenem). • Byl aplikován jako aditivum benzínu zvyšující jeho oktanové číslo • Je důležitou chemickou surovinou např. při výrobě léčiv, barviv, pesticidů, detergentů (alkybenzeny) atd. • Deriváty benzenu jsou využívány při výrobě plastických hmot - styren (polystyren), fenol (pryskyřice), cyklohexan (nylon), , anilin, maleinanhidrid (polyesterové pryskyřice) ,
vlastnosti benzenu	<ul style="list-style-type: none"> • Je bezbarvou kapalinou charakteristického zápachu • Je velmi těkavý • Hoří dýmavým plamenem • Ve směsi se vzduchem (2,1–6 %) tvoří výbušnou směs.
toxicita benzenu	<ul style="list-style-type: none"> • Hlavní cestou vstupu benzenu do organismu je inhalace kontaminovaného vzduchu např.z výfukových plynů. • akutní expozice vysokým koncentracím benzenu působí na CNS s letálními účinky • způsobuje útlum kostní dřeně • dlouhodobější expozice vede k anémii

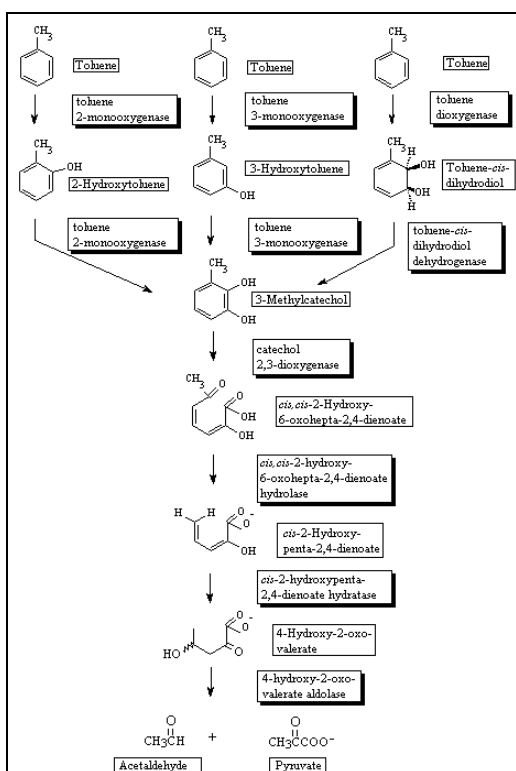
	<ul style="list-style-type: none"> • negativně ovlivňuje imunitní systém • chronická expozice koncentracím nad 0,005 mg/l může vést k chromosomálním aberacím • má karcinogenní účinky • dlouhodobá expozice vysokým koncentracím benzenu může vyvolat leukémii • Je slabě rozpustný ve vodě 1,8 g/l při 25°C. dešťové srážky tak mohou snižovat koncentraci v ovzduší.
Biodegradace	Benzen je mikrobiálně degradován za aerobních podmínek. Za anaerobních podmínek není degradován .

6.4.3.6.2.2 Toluén (methylbenzen)

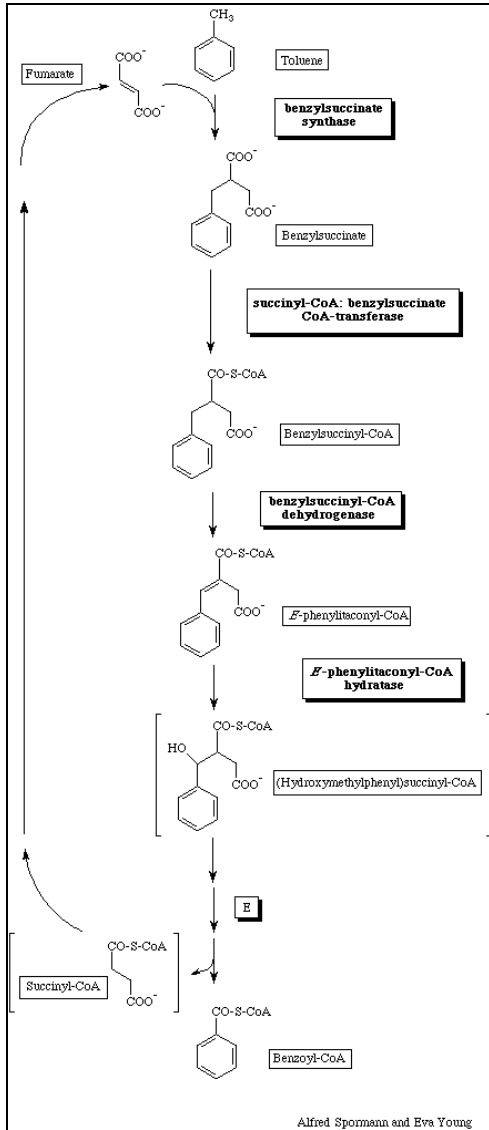


výskyt toluenu	<ul style="list-style-type: none"> • vzniká při katalytickém reformování • při výrobě koksu z uhlí
použití toluenu	<ul style="list-style-type: none"> • jako rozpouštědlo a ředidlo nátěrových hmot • nelegální narkotikum • přidáván k benzínu pro zvýšení oktanového čísla • důležitá chemická surovina <ul style="list-style-type: none"> - výroba organických sloučenin např. benzenu , fenolu, TNT - výroba plastických hmot (nylon , polyurethanové pěny) - výroba barviv - výroba léčiv
vlastnosti toluenu	<ul style="list-style-type: none"> • bezbarvá kapalina charakteristické vůně, méně těkavá než benzen • Je méně toxický než benzen (nepoškozuje kostní dřev) • Chronická expozice inhalací vede k dysfunkci CNS a má narkotické účinky. Může vést k ireverzibilnímu poškození mozku. • K symptomům akutní intoxikace patří únava, ospalost, bolesti hlavy, nevolnost, deprese CNS, srdeční arytmie . • Chronická inhalační expozice způsobuje iritaci horních cest dýchacích, očí, bolesti hlavy a poruchy spánku • Toluén je v lidském organismu katabolizován oxidací methylové skupiny za katalýzy monooxygenasou s cytochromem P 450. Vzniká tak z 95% benzylalkohol. Z 5% dochází k epoxidaci benzenového jádra na toxické karcinogenní vysoce reaktivní metabolity. Většina z nich konjuguje s glutathionem, část však může vážně poškozovat buňku. Benzylalkohol se oxiduje na kyselinu benzoovou , která s glycinem poskytuje kyselinu hipurovou. Obě

	kyseliny jsou vylučovány z těla močí.
Aerobní biodegradace	<ol style="list-style-type: none"> 1) Toluén je za katalýzy toluén-2-monooxygenasou, toluén-3-monooxygenasou nebo toluén-2,3-dioxygenasou transformován na 3-methylkatechol jako klíčový meziproduct. 2) Ten je působením katecholdioxygenasy štěpen na cis,cis-2-hydroxy-6-oxohepta-2,4-dienoát. 3) Za katalytického působení specifické hydrolasy dochází k odštěpení acetylu za tvorby cis-2-hydroxy-penta-2,4-dienoát (viz schéma) 4) Adicí vody na dvojnou vazbu mezi 4. a 5.uhlíkem je do polohy 4 inkorporována hydroxyskupina a vzniká 4-hydroxy-2-oxo-valerát 5) Následuje aldolové štěpení molekuly na acetaldehyd a pyruvát
anaerobní biodegradace	<ol style="list-style-type: none"> 1) Toluén je reakcí s fumarátem transformován na benzylsukcinát za katalytického působení benzylsukcinátsynthetasy. 2) Benzylsukcinát je termodynamicky aktivován tvorbou thioesteru reakcí s HS-CoA na benzylsukcinyl-CoA. 3) Dehydrogenací je generována dvojná vazba na 2. uhlíku. 4) Na tuto dvojnou vazbu je následně adována voda za tvorby hydroxymethylfenylsukcinyl-CoA . 5) Ten je štěpen na sukcinyl-CoA a benzoyl-CoA.

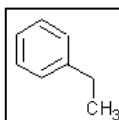


Obrázek 13 : Aerobní odbourávání toluenu
(Don Jun Oh 2000)^{xxx}

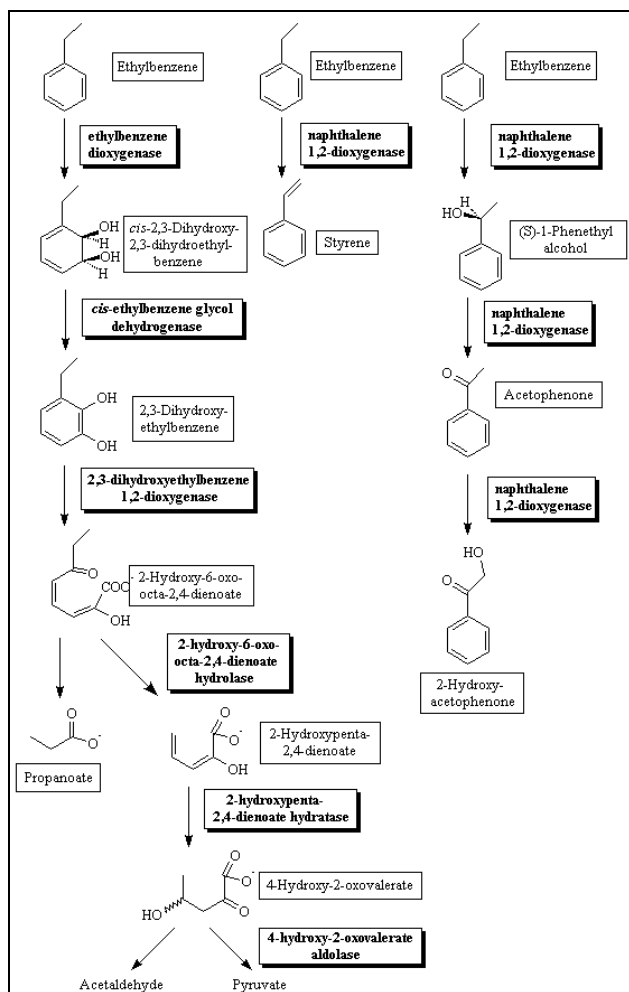


Obrázek 14 : Anaerobní odbourávání toluenu
 (Don Jun Oh 2000)^{xxx}

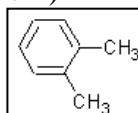
6.4.3.6.2.3 Ethylbenzen



využití ethylbenzenu	<ul style="list-style-type: none"> • Používá se při výrobě styrenu a syntetických polymerů.
aerobní biodegradace ethylbenzenu	<ul style="list-style-type: none"> • Degradace je zahájena dioxygenací aromatického kruhu následovanou extradiolovým meta-štěpením aromatického kruhu <ol style="list-style-type: none"> 1) Do aromatického jádra ethylbenzenu jsou vneseny dvě hydroxyskupiny za katalýzy ethylbenzen dioxygenasy za vzniku cis-2,3-dihydroxy-2,3-dihydroethylbenzenu. 2) Dehydrogenací je obnoven aromatický charakter a vzniká 2,3-dihydroxyethylbenzen . 3) Meta-štěpením aromatického jádra je tvořen 3-hydroxy-6-oxo-okta-2,4-dienoát, 4) Ten je štěpen za katalýzy hydrolasou na propanoát a 2-hydroxypenta-2,4-dienoát 5) Adicí vody na dvojnou vazbu je zavedena hydroxyskupina na 4. uhlík a vzniká 4-hydroxy-2-oxovalerát 5) Aldolovým štěpení poskytuje tato sloučenina acetaldehyd a pyruvát <ul style="list-style-type: none"> • <i>Pseudomonas sp.</i> je schopen využít širší škálu n-alkylbenzenů (C 2-C 7) • naftalen-1,2-dioxygenasa je schopna aerobně degradovat ethylbenzen na styren a 2-hydroxyacetofenon, který dále podléhá další aerobní biodegradaci.
anaerobní degradace	<p>Byla popsána i anaerobní biodegradace ethylbenzenu.</p>



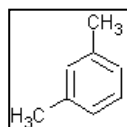
Obrázek 15 : Biodegradace ethylbenzenu

 (Ryan Mc Leish 2004)^{xxx}


6.4.3.6.2.4 o-xylen

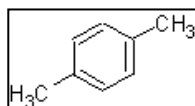
využití o-xylenu	<ul style="list-style-type: none"> • při výrobě ftalanhydridu • Menší množství se využívá také jako rozpouštědlo při výrobě baktericidních látek, herbicidů a lubrikačních olejů.
toxická o-xylenu	<ul style="list-style-type: none"> • Xylen působí toxicky na mozek se symptomy bolesti hlavy, narušením svalové koordinace, závratěmi, zmateností a poruchami rovnováhy. • Akutní expozice vede k podráždění očí, kůže a nosohltanu.
aerobní biodegradace o-xylenu	<ol style="list-style-type: none"> 1. Oxidace o-xylenu vede přes 2-methylbenzylalkohol, 2-methylbenzaldehyd na 2-methylbenzoát. 2. 2-methylbenzoát je dále dioxygenací metabolisován na 1,2-dihydroxy-6-methyl-cyklohexa-3,5-dien-karboxylát 3. Tato sloučenina je dále přeměňována na 3-methylkatechol (např. <i>Burkholderia cepacia</i>) <p>Tento reakční sled probíhá simultánně s degradací toluenu.</p>

6.4.3.6.2.5 *m*-xylen

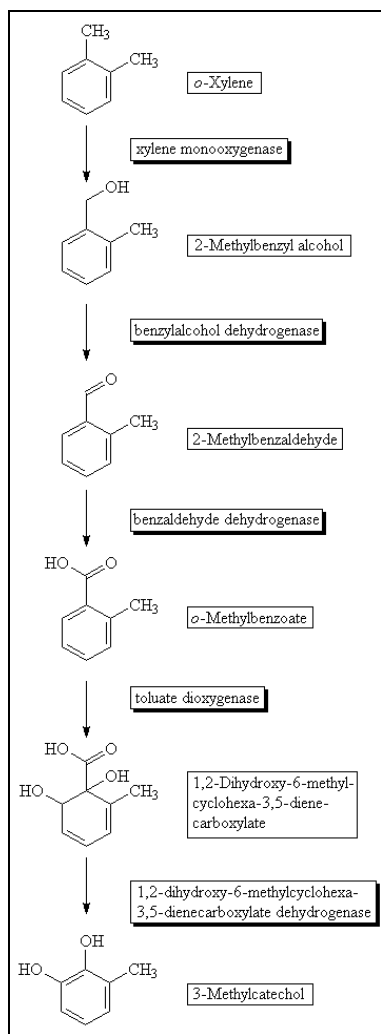


výskyt m-xylen	<ul style="list-style-type: none"> • Je nalézán ve fosilních palivech. • Je produkován při rafinaci ropy • Do atmosféry se dostává při spalování benzínu a při lesních požárech
využití m-xylen	<ul style="list-style-type: none"> • jako meziprodukt v organické syntéze • jako rozpouštědlo
vlastnosti m-xylen	<ul style="list-style-type: none"> • V půdě jsou m-xylene a jemu příbuzné sloučeniny značně mobilní a mohou proniknout do podzemních vod • Je biodegradabilní v půdě a podzemní vodě

6.4.3.6.2.6 *p*-xylen

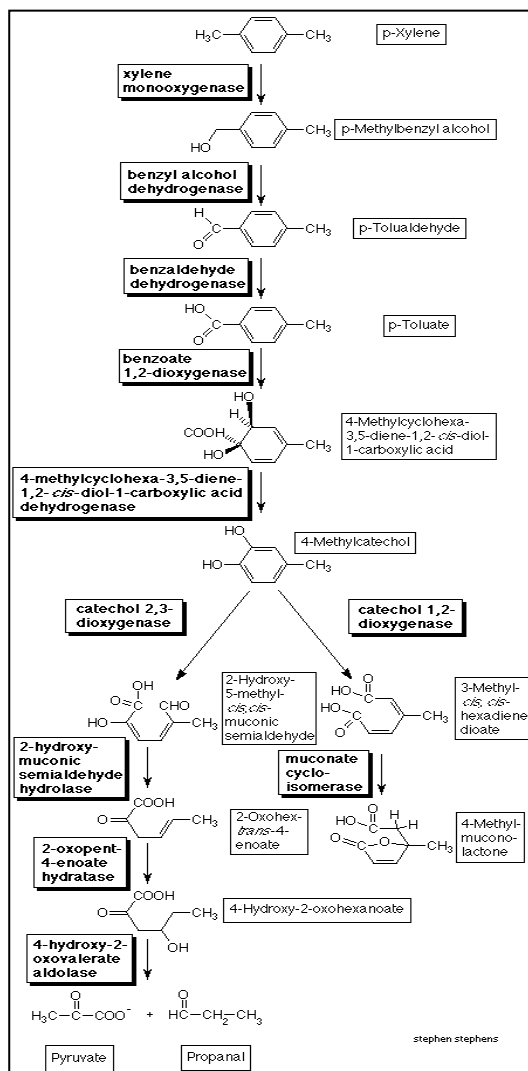


výskyt p-xylen	<ul style="list-style-type: none"> • Jako složka benzínu je častým kontaminantem ve podzemních vodách.
využití p-xylen	<ul style="list-style-type: none"> • p-xylene získaný z ropy je využíván při výrobě kyseliny tereftalové, která se používá při výrobě polyesterových vláken, pryskyřic a filmů. • Je využíván též jako rozpouštědlo a při výrobě di-p-xylenů a herbicidů.
vlastnosti p-xylen	<ul style="list-style-type: none"> • Biodegradativní enzymy mají podobnou specifitu pro toluen, p-xylene a m-xylene.
aerobní degradace p-xylen	1) p-xylene je degradován na 4-methylkatechol oxidací methylové skupiny na hydroxylovou a vnesením další hydroxylové skupiny
	2) 4-methylkatechol je degradován meta-drahou (cestou α -ketokyselin), při které je aromatický kruh 4-methylkatecholu štěpen v meta-pozici.
	3) 4-methylkatechol je také štěpen ortho-drahou na 4-methylmukonolakton jako konečný produkt.



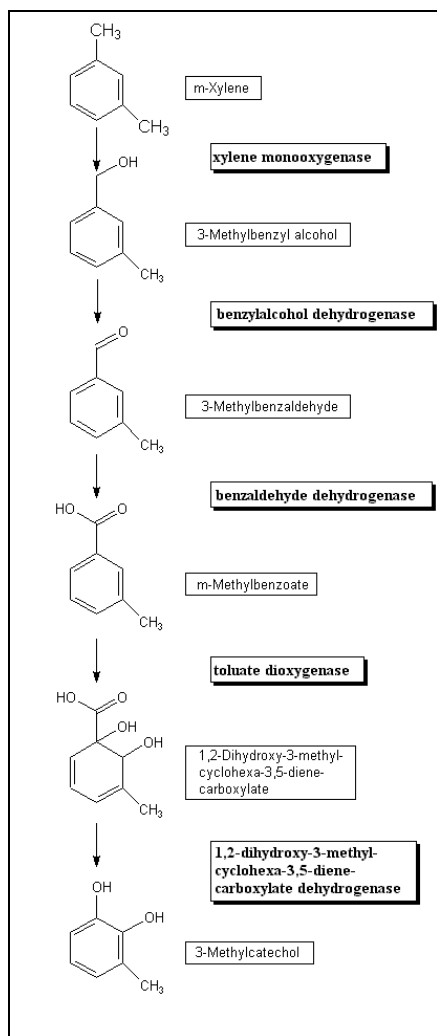
Obrázek 16 : Biodegradace *o*-xylenů

(Dong Jun Oh 2002) .xxx



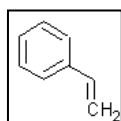
Obrázek 17 : Biodegradace *p*-xylenů

(Stephen Stephens 2002) .xxx



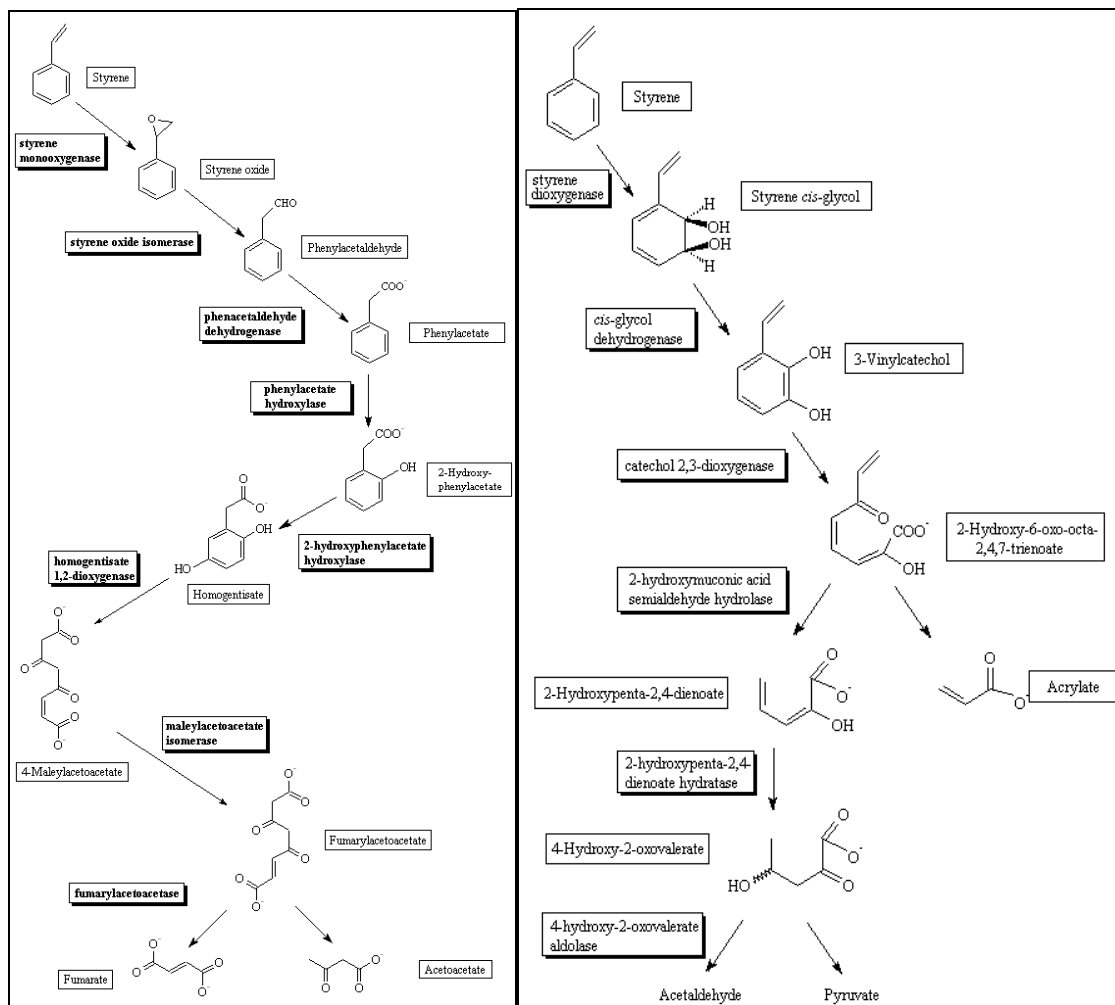
Obrázek 18 : Biodegradace m-xyleny
(Dong Jun Oh 2002)^{xxx}

6.4.3.6.3 Styren



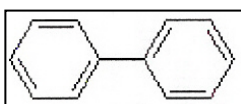
výskyt a využití styrenu	Používá se k výrobě plastické hmoty - polystyrenu, který je využíván k produkci syntetických kůží, tepelných izolací a obalového materiálu
vlastnosti styrenu	Pokud je styren zahříván, exponován světlu, či za přítomnosti peroxidových katalyzátorů, podléhá polymeraci za tvorby polystyrenu. Jako monomer je klasifikován jako mutagen a podezřelý karcinogen. Je vysoce toxický pro vodní organismy. Naštěstí jeho poločas ve vodě je krátký (méně než dva dny).

<p>aerobní biodegradace styrenu</p>	<p>Existuje řada organismů, které jsou schopny degradovat styren Klíčovou reakcí odbourání je monooxygenace na ethylenovém zbytku.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Styren je za katalýzy monooxygenasou oxidován na styrenoxid. 2) Ten isomeruje za katalýzy příslušnou isomerasou na fenylacetaldehyd. 3) Fenylacetaldehyd je dehydrogenován na fenylacetát. 4) Fenylacetát je hydroxylován za katalýzy fenylacetáthydroxylasou na 2-hydroxyfenylacetát. 5) Následuje další hydroxylace na homogentisát. 6) Štěpením aromatického jádra je tvořen 4-maleylacetoacetát. 7) Ten isomeruje na fumarylacetoacetát. 8) Fumarylacetoacetát je štěpen na fumarát a acetoacetát.
	<p>Aerobní degradace styrenu může probíhat též za katalýzy dioxygenasou.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Styren je za katalýzy dioxygenasou hydroxylován na styren-cis-glykol. 2) Ten je dehydrogenací rearomatizován na 3-methyl-katechol. 3) Za účasti katechol-2,3-dioxygenasy je otevřen aromatický kruh a vzniká 2-hydroxy-6-oxo-okta-2,4,7-dienoát. 4) Ten je hydrolyticky štěpen na akrylát a 2-hydroxypenta-2,4-dienoát. 5) Na 2-hydroxypenta-2,4-dienoát je adována voda a vzniká 4-hydroxy-2-oxovalerát. 6) Aldolovým štěpením je generován acetaldehyd a pyruvát.

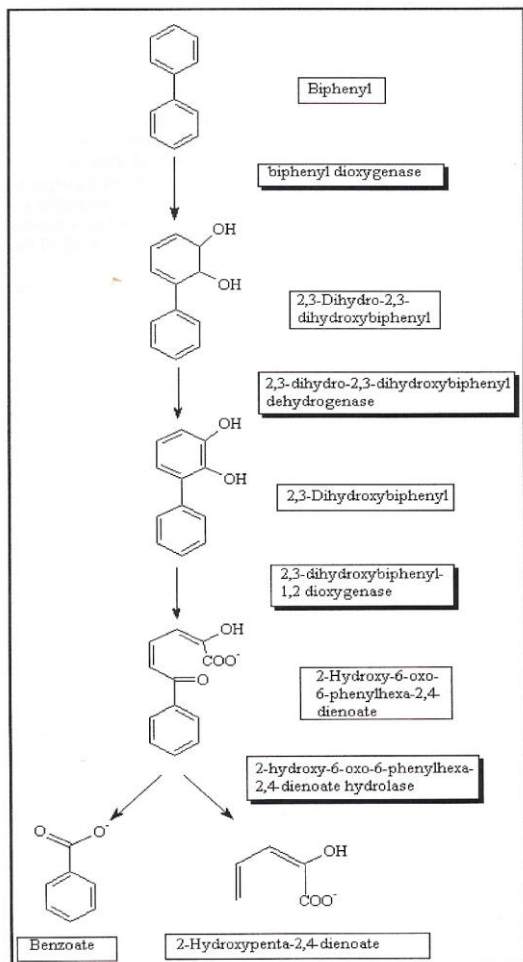


Obrázek 19 : Biodegradace styrenu (1) Obrázek 20 : Biodegradace styrenu (2)
(Ryan McLeish 2002)

6.4.3.6.4 Bifenyl



využití bifenylu	
výskyt bifenylu	
vlastnosti bifenylu	
aerobní biodegradace bifenylu	Biodegradace bifenylu je iniciována adicí molekulárního kyslíku do aromatického kruhu za katalýzy bifenyl-dioxygenasou . Aktivita tohoto enzymu je u PCB závislá na počtu chlorů v molekule a jejich pozici na aromatickém kruhu . Bifenyl je ve čtyřech krocích katabolizován na benzoát a 2-hydroxypenta-2,4-dienoát .
organismy	Tuto schopnost má řada bakterií např. <i>Pseudomonas sp.</i> atd.



Obrázek 21 : Aerobní biodegradace bifenyly
 (David Linden, Zhifu Sun 2004)^{xxx}

6.4.3.7 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

6.4.3.7.1 Charakteristika PAU

vlastnosti PAU	<ul style="list-style-type: none"> Zahrnují sloučeniny s dvěma nebo více kondenzovanými benzenovými jádry, která mohou být různě substituována. Ze substituovaných PAU převládají alkylderiváty s převahou methylderivátů. Mají řadu isomerů.
	<ul style="list-style-type: none"> S růstem relativní molekulové hmotnosti PAU vzrůstá jejich bod tání a varu, lipofilita, klesá rozpustnost ve vodě a tenze par.
	<ul style="list-style-type: none"> PAU patří spolu s PCB a chlorovanými pesticidy mezi kontaminanty s vysokou stabilitou vůči chemickým, fyzikálním a biologickým faktorům.
	<ul style="list-style-type: none"> Mají schopnost dlouhodobě setrvávat, cirkulovat a kumulovat se v ekosystémech – jsou to persistentní kontaminanty životního prostředí.
	<ul style="list-style-type: none"> Nejzávažnějším biologickým účinkem je indukce nádorových procesů. Některé PAU jsou potenciálními karcinogeny a mutageny a mají též imunosupresivní vlastnosti.
indikátor znečištění PAU	Jako indikátor celkové kontaminace PAU bývá stanovován benzo(a)pyren.
faktory ovlivňující migraci PAU	<ul style="list-style-type: none"> velikost molekuly, rozpustnost ve vodě, lipofilita, těkavost, koncentrace, přítomnost substituentů
	<ul style="list-style-type: none"> S rostoucí velikostí molekuly snadno podléhají vedle elektrofilní substituce také adičním reakcím.
	<ul style="list-style-type: none"> Při transformacích za vysokých teplot je třeba počítat i s radikálovým mechanismem.
	<ul style="list-style-type: none"> Účinnost biodegradace PAU ovlivňuje teplota, pH, koncentrace kyslíku, koncentrace solí, intenzita slunečního záření, velikost částic, přítomnost kosubstrátů, přítomnost živin atd.
	<ul style="list-style-type: none"> Rozpustnost PAU ve vodě je velmi malá a klesá s rostoucí relativní molekulovou hmotností např. rozpustnost anthracenu je 10g/l, zatímco dibenzoanthracenu pouze 0,1g/l.
formy výskytu PAU	<ul style="list-style-type: none"> V ovzduší se jako páry v plynné fázi vyskytují zejména PAU s dvěma až třemi aromatickými kruhy.
	<ul style="list-style-type: none"> Sorbované na prachových částicích jsou hlavně PAU s vyšší Mr. Mohou tak být vzduchem transportovány na značné vzdálenosti.

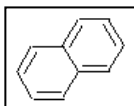
	<ul style="list-style-type: none"> • Suchou a mokrou atmosferickou depozicí se dostávají do půdy a vody a následně do živých organismů, kde se mohou kumulovat zejména v tukové tkáni. • V půdě se v důsledku hydrofobicity vyskytují především vázané na půdní částice.
emise PAU	<ul style="list-style-type: none"> • Z celkového množství PAU emitovaného do atmosféry se asi: <ul style="list-style-type: none"> ○ 5 % dostane do vody a dále do sedimentů ○ 45 % zachytí ve formě spadu vegetace a jejím prostřednictvím se dostává do půdy ○ 10 % se dostává do půdy přímým spadem ○ 40 % je transformováno na jiné sloučeniny nebo je transportováno v atmosféře • V atmosféře podléhají PAU transformačním reakcím interakcí s jinými látkami. Již velmi nízké koncentrace NO₂ dokážou změnit některé PAU na nitroderiváty, které setrvávají v ovzduší relativně dlouho a působí bez aktivace jako přímé karcinogeny.
antropogenní zdroje výskytu PAU	<ul style="list-style-type: none"> • výroba tepelné a elektrické energie spalováním fosilních paliv v elektrárnách a teplárnách • nedokonalé spalování pevných paliv zejména v domácích topeništích na tuhá paliva • lesní požáry, volné hoření fosilních surovin v oblasti těžby- v uhelných slojích, na haldách atd. • spalování odpadů s nedostatečnou kontrolou spalovacího procesu • kouření obyvatelstva • tepelná úprava pokrmů – přepalování tuků (zejména steroidních látek) při teplotě okolo 500°C • kontakt potravin se zplodinami hoření (uzení, grilování, přímé sušení a pražení) • pyrolýza organických látek při zpracování ropy zejména termickými a termokatalytickými procesy • výroba svítiplynu, koksu spojená s produkcí a zpracováním černouhelného dehtu a výrobou sazí • ve výfukových plynech • zpracování a využívání asfaltu např. při otěru asfaltových povrchů vozovek a pneumatik, ve kterých jsou použity jako plnivo saze

	<ul style="list-style-type: none"> • výroba barviv, pesticidů a léčiv • některé metalurgické provozy
přírodní zdroje PAU	<ul style="list-style-type: none"> • vulkanická činnost • mikrobiální syntéza • přírodní produkty rozkladu terpenů, steroidů a rostlinných chinonových pigmentů.
aerobní biodegradace PAU	<ul style="list-style-type: none"> • Mikroorganismy vyžadují molekulární kyslík ke katalýze počáteční hydroxylace nesubstituovaného PAU. • Během mikrobiálního katabolismu PAU se uplatňují dvě skupiny enzymů – monooxygenasy a dioxygenasy.
	<ul style="list-style-type: none"> • Dioxygenasy inkorporují dva atomy molekuly kyslíku do PAU. Tento iniciační oxidativní atak PAU bakteriemi vede k tvorbě cis-dihydrodiolů. Ty jsou rearomatizovány specifickými dehydrogenasami za tvorby dihydroxylovaných intermediátů typu pyrokatecholu.
biodegradabilita PAU	<ul style="list-style-type: none"> • Rychlost biodegradace je nepřímo úměrná počtu aromatických jader v molekule. • PAU s dvěma až třemi aromatickými kruhy jsou lépe biodegradovatelné než PAU se čtyřmi a více cykly. • Při biodegradaci PAU s více než třemi cykly např. pyrenu, 1,2-benzoantracenu, 1,2,5,6-dibenzoantracenu a benzo(a)pyrenu je nezbytná přítomnost nízkomolekulárních PAU pro urychlení jejich degradace, přičemž slouží jako primární substrát pro danou bakterii. • Benzo(a)pyren s pěti jádry patří k nejhůře degradovatelným a nejtoxičtějším PAU. • Rychlostně limitujícím krokem pro aerobní bakterie je počáteční oxidace aromatického kruhu.
role methan-monooxygenasy při biodegradaci PAU	<ul style="list-style-type: none"> • Také methan-monooxygenasa se může uplatňovat při katabolismu PAU. • Methanotrofní bakterie oxidují methan na CO cestou, která zahrnuje dvouelektronovou oxidaci přes methanol, formaldehyd a formiát (<i>Methylococcus capsulans</i>). • Má velice širokou substrátovou specifitu - katalyzuje alkany, alkeny a areny.

6.4.3.7.2 Metabolismus organismů degradujících PAU

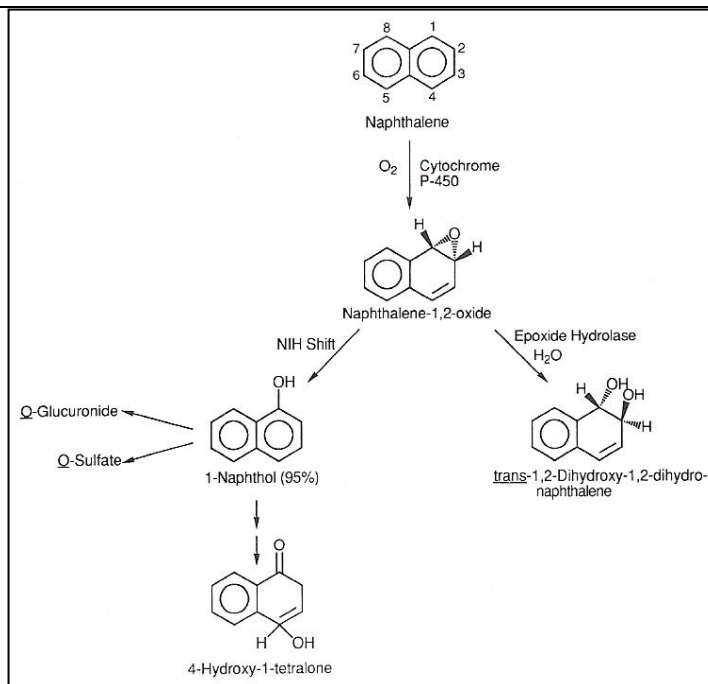
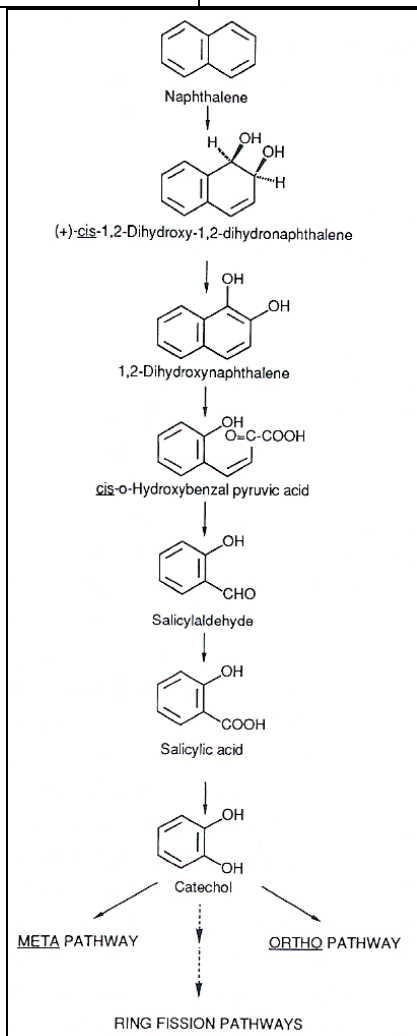
Bakterie degradující PAU	
metabolismus bakteriální biodegradace PAU	1. tvorba cis-dihydrodiolů zavedením dvou atomů kyslíku do aromatického jádra za katalýzy dioxygenasou.
	2. cis-dihydrodioly jsou rearomatizovány pomocí cis-dihydrodiol-dehydrogenas za tvorby dihydroxylových derivátů
	3. Vytvořené aromatické dioly jsou substráty pro další dioxygenasy, které katalyzují štěpení aromatického kruhu .
štěpení aromatického jádra	<p>Může probíhat :</p> <ul style="list-style-type: none"> • ortho-štěpení - probíhá mezi uhlíkovými atomy nesoucími hydroxyskupiny za tvorby derivátů kyseliny cis-,cis-mukonové. • meta-štěpení - probíhá mezi uhlíkem nesoucím OH skupinu a sousedním C atomem bez hydroxylu. Produktem oxidace je semialdehyd 2-hydroxymukonové kyseliny (např. směsná kultura mikroorganismů rodu <i>Acinetobacter a Klebsiella</i>)
Plísně degradující PAU	
metabolismus	Na rozdíl od bakterií probíhá metabolismus oxidace PAU u plísní obdobně jako u savců přes trans-dihydrodioly .
oxidace	<ol style="list-style-type: none"> 1. První stupeň oxidace za tvorby epoxidů je katalyzován cytochrom P-450-monoxygenasou. 2. Vzniklý epoxid je následně štěpen na trans-dihydrodiol za katalýzy epoxyhydrolasou.
Dřevokazné houby způsobující bílou hnilobu dřeva	
biodegradační potenciál dřevokazných hub bílé hniloby	<ul style="list-style-type: none"> • Produkují extracelulární peroxidasy s širokou substrátovou specifitou, které mohou atakovat aromatická jádra včetně PAU a tím přispívat k jejich biodegradaci. • Primárním cílem produkce peroxidas je rozklad ligninu. • Ve většině případů dochází k tvorbě diolů eventuálně epoxidů, které již nejsou dále houbami odbourávány. • Zavedením hydroxylových skupin se zvyšuje polarita molekuly a stávají se substrátem bakterií, které mohou štěpit vzniklé dioly či epoxidy.

6.4.3.7.3 Naftalen



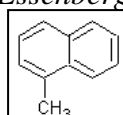
výskyt naftalenu	Vyskytuje se spolu s deriváty v surových olejích z černouhelných dehtů a jejich produktech.
-------------------------	---

<p>využití naftalenu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Jako bicyklický aromatický uhlovodík slouží jako model pro studium metabolismu polycyklických aromatických uhlovodíků. • Slouží jako výchozí látka pro výrobu ftalanhydridu, který se uplatňuje při výrobě plastických hmot, barviv a rozpouštědel. • Je též využíván při syntéze modrého barviva indiga např. na barvení džín.
<p>aerobní biodegradace</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Je iniciována působením naftalen-dioxygenasy

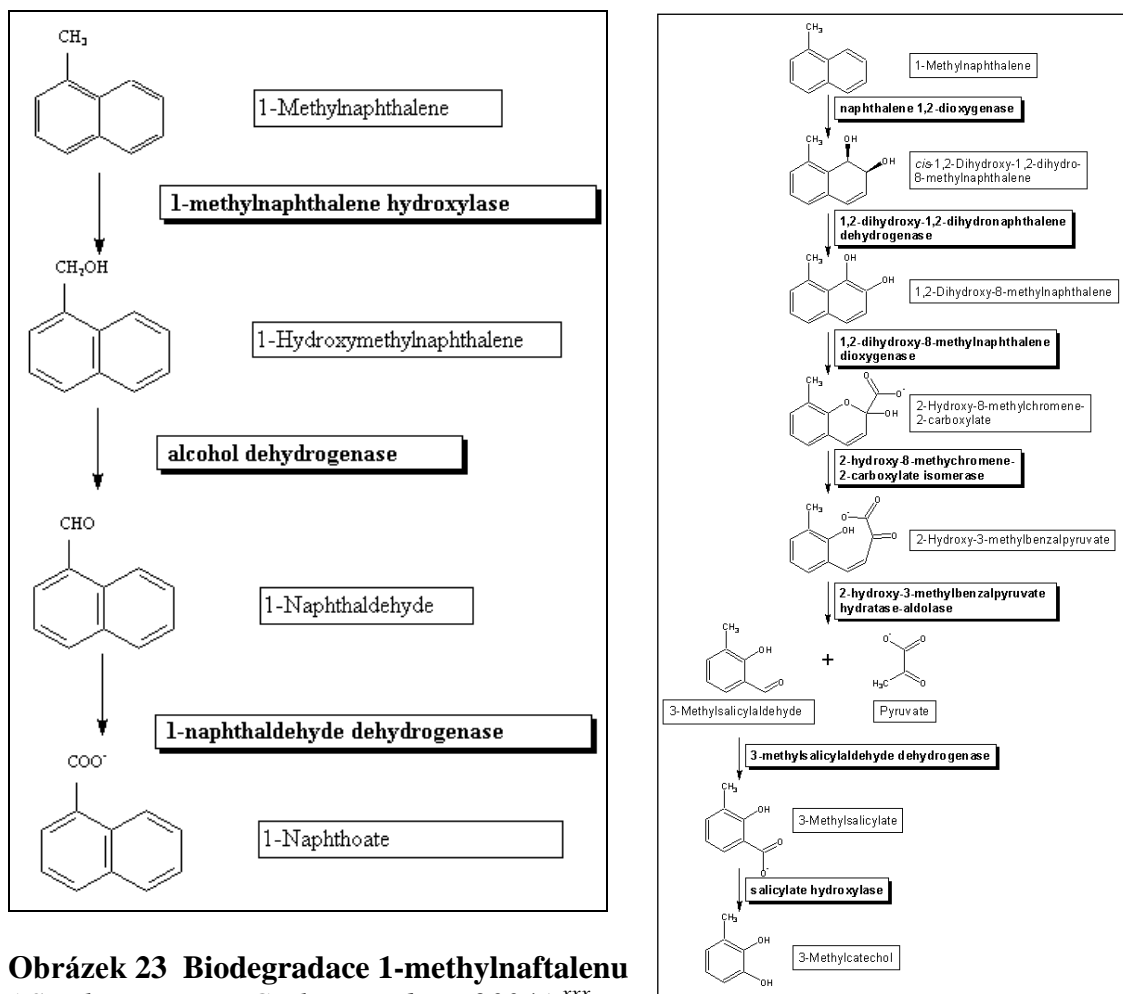


Obrázek 22 : Aerobní biodegradace naftalenu
(Yuemo Zeng, Carla Essenberg 2004)^{xxx}

6.4.3.7.4 1-methylnaftalen

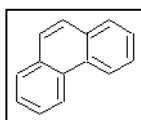


<p>aerobní biodegradace 1-methylnaftalenu</p>	<p>Byly popsány dvě katabolické dráhy (A,B) : varianta A)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Nesubstituovaný aromatický kruh 1-methylnaftalenu je za působení naftalen-1,2-dioxygenasy dvakrát hydroxylován na cis-1,2-dihydroxy-1,2-dihydro-8-methylnaftalenu. 2) Dehydrogenací je opnoven aromatický systém a vzniká 1,2-dihydroxy-8-methylnaftalen. 3) Ten isomeruje na 2-hydroxy-3-methylbenzylpyruvát. 2) Aldolovým štěpením je tvořen pyruvát a 3-methylsalicylaldehyd. 4) 3-methylsalicylaldehyd dehydrogenuje na 3-methylsalicylát. 5) Dekarboxylací a hydroxylací aromatického kruhu je tvořen 3-methylcatechol. 3) Degradální produkty katabolismu tohoto intermediátu vstupují do konečného odbourání v Krebsově cyklu.
	<p>varianta B)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Methylová skupina 1-methylnaftalenu je za účasti 1-methylnaftalenuhydroxylasy hydroxylována za tvorby 1-hydroxymethylnaftalenu. 2) Alkohol je dehydrogenován na 1-naftylaldehyd. b) Ten je dále oxidován na 1-naftoovou kyselinu, která je vylučována do média jako „dead end“ produkt.
	<p>Byla popsána biodegradace pomocí <i>Pseudomonas putida</i>, bakterie která má schopnost využít 1- a 2-methylnaftalen jako zdroj energie a uhlíku.</p>



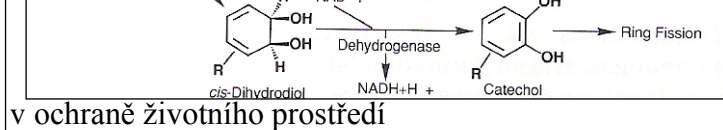
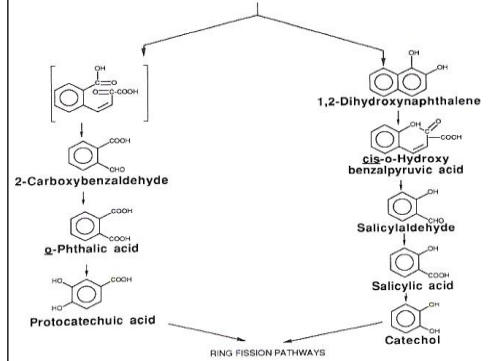
Obrázek 23 Biodegradace 1-methylnaftalenu (Sivakumaran R., Carla Essenberg 2004)^{xxx}

6.4.3.7.5 Fenanthren

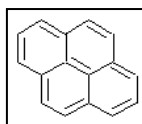


výskyt a využití fenanthrenu	Jedná se o tricyklický aromatický uhlovodík vyžívaný jako modelový substrát pro studium metabolismu karcinogenních PAU.
	Fenanthren stejně jako řada dalších PAU patří k častým kontaminantům v půdách, sedimentech a vodách.
	Přestože se nejedná o mutagenní ani karcinogenní látku, je toxický pro vodní organismy např. rozsivky, škeble a ryby.
aerobní degradace fenanthrenu	Je degradován některými půdními bakteriemi dvěmi drahami, které jsou analogické biodegradacním drahám naftalenu : Alternativa A) 1-hydroxy-2-naftoová kyselina je oxidována na 1,2-dihydroxynaftalen , který je dále degradován naftalenovou cestou na salicylát, který může být dále metabolisován. Alternativa B)

	<p>Prostřednictvím enzymů monooxygenasy a epoxid hydrolasy dochází k oxidaci na trans-9,10-dihydrodiol. (např. <i>Streptomyces flavovirens</i> a mořská cyanobakterie <i>Agmenellim quadruplicatum</i>)</p>
<p>biodegradace fenanthrenu houbami</p>	<p>Mnoho nelignolytických hub metabolisuje fenanthren vysoce stereospecificky.</p>
	<p>Nejsou schopny využít fenanthren jako jediný zdroj uhlíku a energie, ale kometabolisují PAU na hydroxylované produkty.</p>
	<p>Dokážou provádět biotransformaci fenanthrenu na trans-dihydrodioly.</p>
	<p>Dehydratací odpovídajících trans-dihydrodiolů nebo přesmykem arenoxidů vznikají fenanthroly.</p>
<p>metabolismus při biodegradaci fenanthrenu houbou <i>Phanerochaete chrysosporium</i></p>	<p>Kultury lignolytické houby <i>Phanerochaete chrysosporium</i>, metabolisují fenanthren aktivitou monooxygenasy a epoxid-hydrolasy na trans-9,10-dihydrodioly a trans-3,4-dihydrodioly a fenanthrenové konjugáty (sulfáty, glukosidy, glukuronidy primárních metabolitů).</p>
	<p>Produktem detoxikace fenanthrenu je 9-fenanthryl-β-D-glukopyranosid .</p>
	<p><i>Phanerochaete chrysosporium</i> nedokáže akumulovat trans-dihydrodioly a fenanthroly, ale převádí je 9,10-oxidací a štěpením kruhu na 2,2'- difenovou kyselinu (DPA).</p>

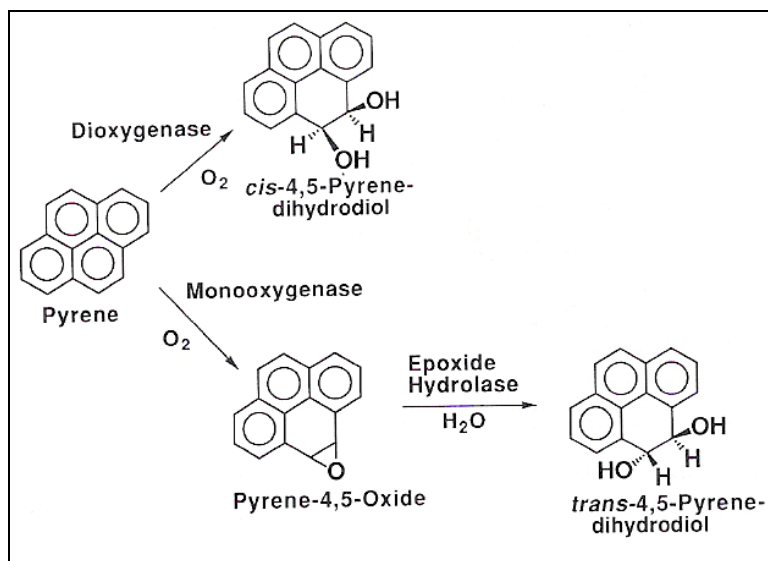


Obr. 22 : Biodegradace fenanthrenu
(Jun ouyang 2004)^{xxx}



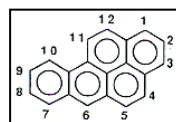
6.4.3.7.6 Pyren

vznik a výskyt pyrenu	Pyren je tetracyklický polycyklický aromatický uhlovodík. Vzniká jako vedlejší produkt při nedokonalých spalovacích procesech a při výrobě svítiplynu.
	Vyskytuje se v bakteriálním kometabolismu karcinogenního benzo(a)pyrenu. Biodegradace benzo(a) pyrenu probíhá přes substituované pyrenové meziprodukty.
biodegradace pyrenu	Je degradován za katalýzy: - dioxygenasami (bakterie) - monooxygenasami (bakterie a houby)



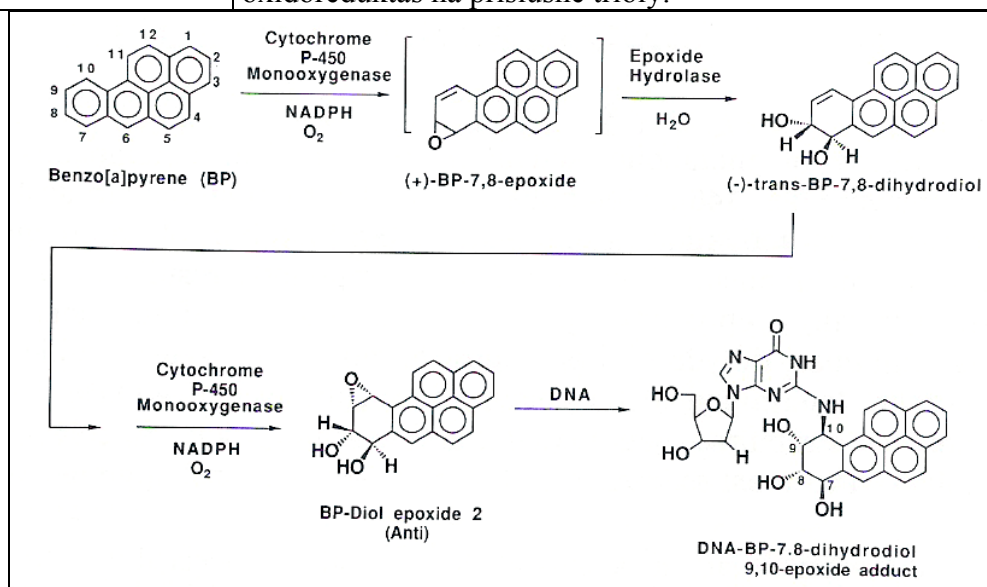
Obrázek 24 Biodegradace pyrenu
(Nathaniel Keith 2003)^{xxx}

6.4.3.7.7 Benzo(a)pyren



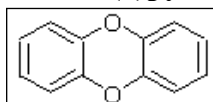
vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • Je to to krystalická žlutá látka • Je jedním z nejnebezpečnějších PAU z důvodu vysoké karcinogenity.
	<ul style="list-style-type: none"> • Je jedním z produktů nedokonalého spalování při teplotách 300-600°C

výskyt	<ul style="list-style-type: none"> • v cigaretovém kouři • ve výfukových plynech zejména diesellových motorů • v černouhelném dehtu
metabolická aktivace benzo(a)pyrenu	V těle savců je metabolizován účinkem cytochrom P 450 monooxygenasy a epoxidhydrolasy na řadu primárních a sekundárních metabolitů jako epoxidů, fenolů, chinonů, trans-dihydrodiolů, dihydrodiolových epoxidů, tetraolů, sulfátů, glukuronátů a konjugátů s glutathionem.
průběh metabolické aktivace benzo(a)pyrenu	1) oxidace na 7,8-epoxybenzo(a)pyren 2) hydrolýza na trans-7,8-dihydroxy-7,8-ihydrobenzo(a)pyren 3) stereoselektivní oxygenace dvojných vazby v poloze 9,10 na 7β,8α-dihydroxy-9α,10α-epoxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo(a)pyren 4) Tento dihydrodiol-epoxid poskytuje C-10 karboniové ionty zodpovědné za reaktivitu vůči buněčným nukleofilům. 7,8-dihydrodiol-9,10-epoxy benzo(a) pyrenu jsou považovány za vlastní karcinogeny vykazující též mutagenní a cytotoxický účinek na bakteriální i savčí buňky. 5) Dihydrodiol-epoxy benzo(a)pyrenu jsou velmi nestálé sloučeniny, které ve vodném prostředí hydrolyzují na tetraoly nebo jsou redukovány pomocí NADH nebo NADPH dependentních oxidoreduktas na příslušné trioly.



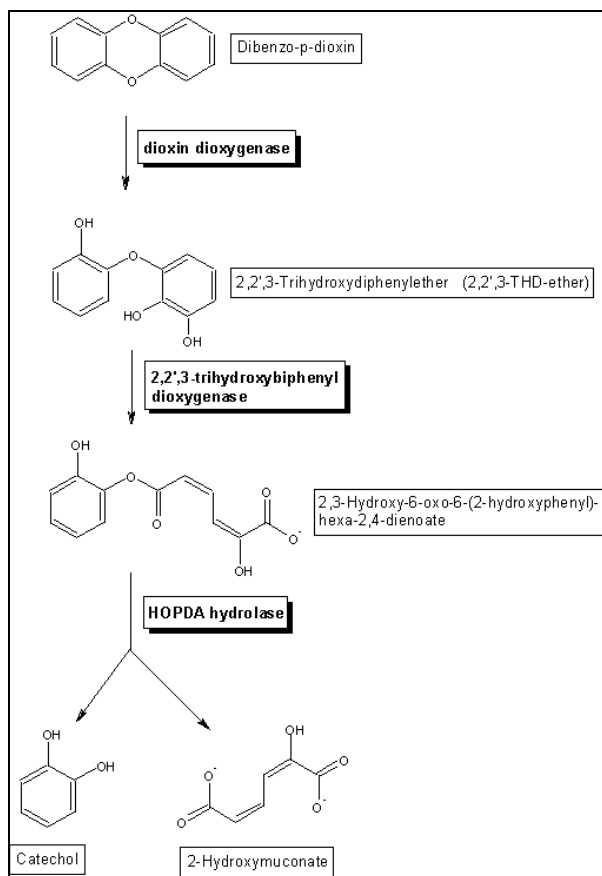
Obrázek 25 : Metabolická aktivace benzo(a)pyrenu

6.4.3.7.8 Dibenzo-p-dioxin



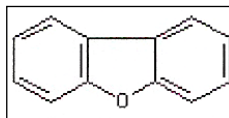
	<ul style="list-style-type: none"> • Dibenzo-p-dioxiny jsou vedlejšími produkty při : <ul style="list-style-type: none"> - výrobě herbicidů, insekticidů, fungicidů - při bělení buničiny - při procesech nedokonalého spalování zvláště za přítomnosti
--	--

výskyt dioxinů	<p>chloridových aniontů či organických chlorderivátůderivátů - výrobě chlorfenolů</p> <ul style="list-style-type: none"> • Jsou zastoupeny v cigaretovém kouři , zvláště v případech, kdy k bělení cigaretového papíru byl použit chlor .
vlastnosti dioxinů	<ul style="list-style-type: none"> • Dibenzop-dioxin a jeho chlorované deriváty jsou chemicky stabilní, akumulují se v mléce a vstupují snadno do potravních řetězců. • Obsahují různý počet chlorových substituentů , jejichž poloha a počet výrazně ovlivňuje toxicitu. Tato skupina látek je souhrnně označována jako polychlorované dibenzop-dioxiny (PCDD) • Jsou tepelně stabilní do 900 °C. • Snadno vznikají při zahřívání chlorovaných organických látek na teplotu okolo 300 °C. <p>Chlorovaný derivát dibenzop-dioxinu 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzop-dioxin (TCDD) je nejtoxičtějším kongenerem.. Vedl k explozi v italském Seveso v roce 1976.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Dioxiny představují perzistentní organické polutanty s vysokým bioakumulačním potenciálem. • Kumulují se v tukové tkáni, byly prokázány v mateřském mléce. <p>Vysoká expozice vyvolává :</p> <ul style="list-style-type: none"> - perzistentní akne (tzv. chlorakne) - poškození imunitního systému - diabetes - zvýšenou frekvenci karcinomu jater a ledvin
Aerobní biodegradace dibenzop-dioxinu	<ol style="list-style-type: none"> 1) Dibenzop-dioxin je oxidován kyslíkem za katalýzy dioxin dioxygenasou na 2,2',3-trihydroxydifenylether. 2) Dále dochází ke štěpení aromatického jádra a hydrolytickému štěpení vzniklého meziprojektu za vzniku katecholu a 3-hydroxymukonátu.



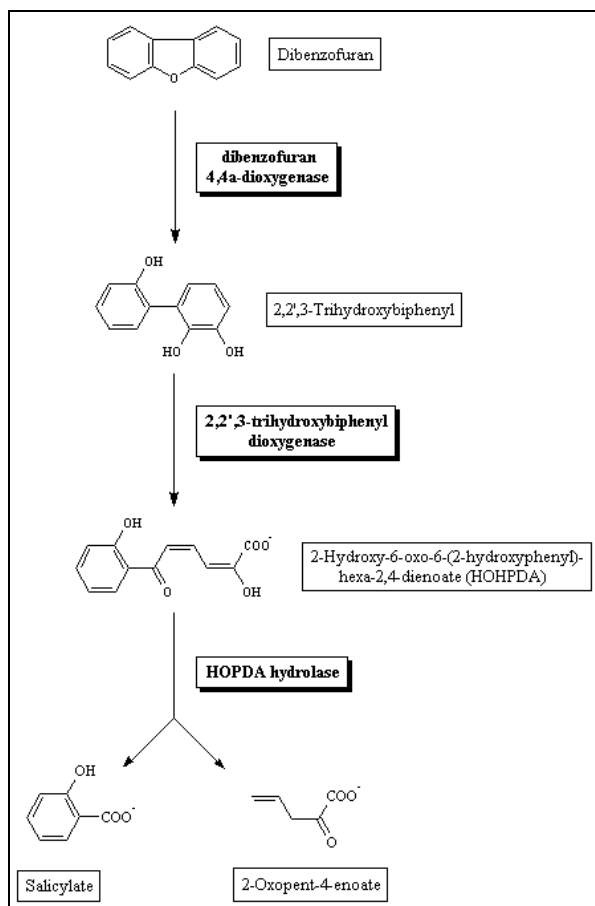
Obrázek 26 : Biodegradace dibenzo-p-dioxinu
(Greg S. Bill 2004)

6.4.3.7.9 Dibenzofuran



<p>výskyt polychlorovaných dibenzofuranů</p>	<p>Vzniká jako meziprodukt :</p> <ul style="list-style-type: none"> • při spalování a zplyňování uhlí • při spalování ropy • při spalování chlorovaných prekursorů např. PCB, PVC, chlorovaných pesticidů (např. pentachlorfenolů) Tvorba dibenzofuranů narůstá v teplotním intervalu 200-600°C. • při výrobě pesticidů • při bělení buničiny • mohou vznikat z organických látek eventuálně z CO₂ za přítomnosti chloru, kyslíku a katalyzátorů (např. Cu²⁺ solí)
	<ul style="list-style-type: none"> • Dibenzofurany jsou velice toxické sloučeniny s vlastnostmi a chemickou strukturou podobnou dioxinům. • Jako polysubstituované jsou označovány sloučeniny se čtyřmi až osmi substituenty. Při náhradě vodíku atomy chloru vzniká skupina tzv. polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF). • PCDF i PCDD jsou krystalické látky s vysokým bodem tání,

<p>vlastnosti polychlorovaných dibenzofuranů</p>	<p>velice nízkou rozpustností ve vodě a naopak s velice dobrou rozpustností v tučích a organických rozpouštědlech.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hydrofobní charakter kongenerů PCDF narůstá se stupněm chlorace. • PCDF i PCDD jsou odolné vůči kyselinám. • V alkalickém prostředí podléhají PCDF a PCDD pozvolné hydrolýze. • Podobně jako PCB jsou velmi termostabilní. • Pro úplný teplotní rozklad jsou nutné teploty alespoň 1000 – 105°C se zdržením v topeništi minimálně 2 s. • Ultrafialové záření i sluneční světlo vyvolává jejich fotochemickou destukci spojenou s dechlorací. Reakční rychlost závisí v první řadě na poloze atomu chloru v molekule. Méně stále jsou kongenery substituované v polohách 2,3 • Jsou značně perzistentní kumulované v lipidech buněk a orgánů. • Mají hepatotoxické účinky. • V dávkách akutně toxických pro matku mají teratogenní účinky. • Vyvolávají u člověka poškození kůže (chlorakné) • Při vysokých dávkách mají neurologické účinky. • Jsou imunotoxické při vyšších dávkách.
<p>aerobní biodegradace dibenzofuranu</p>	<p>Z důvodu toxicity a rekalitrance je mikrobiální degradace cyklických biarylových etherů podrobně studována.</p> <p>K přeměně dochází oxidací dibenzofuran-4,4a-dioxygenasou. Patří k vícenosložkovým oxygenasám. Elektrony jsou přenášeny z NADH prostřednictvím putidaredoxinu a (2Fe-2S)ferredoxinu (např. <i>Sphingomonas sp.</i>).</p> <p>1) Za katalýzy dibenzofuran-1,4a-dioxygenasou je štěpen furanový kruh a do benzenového jádra jsou inkorporovány dva hydroxyly.</p> <p>2) Takto aktivovaný aromatický kruh je štěpen na intermediát, který je hydrolyticky rozkládán na 2-oxopent-4-enoát a salicylát.</p>

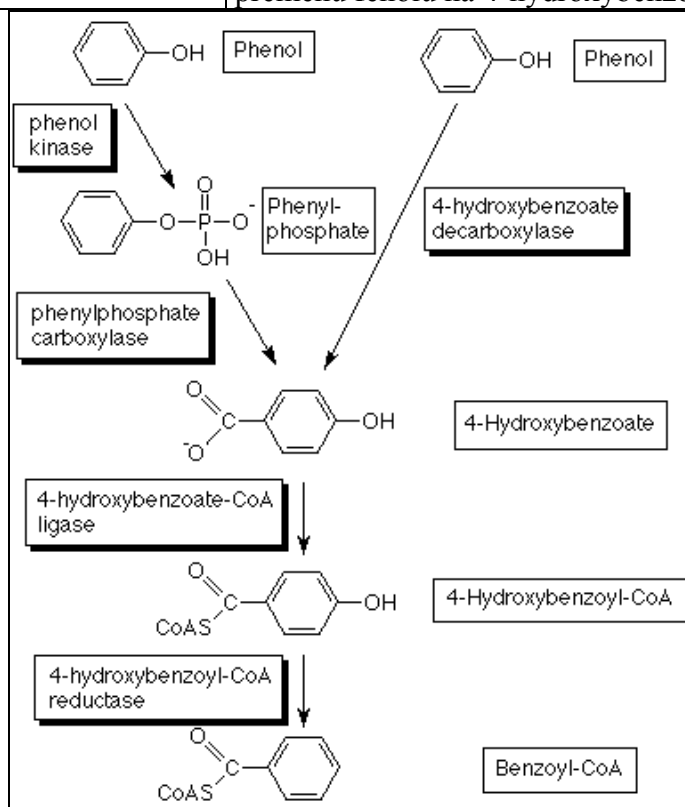


Obrázek 27 : Biodegradace dibenzofuranu
(Ryan McLeish 2002)^{xxx}

6.4.3.8 Fenoly

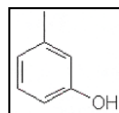
výskyt fenolu v ŽP	<p>Fenolické sloučeniny jsou závažnými kontaminanty podzemních vod. Zdroji kontaminace jsou např. odpadní vody z rafinerií ropy, z provozů tepelného zpracování uhlí, výroby svítiplynu, dehtů, fenolu. Ačkoli je syntetizován průmyslově, je též produkován přirozeně ze zvířecích odpadů a dalších organických materiálů. Je často tvořen aktivitou mikroorganismů, které mohou chemicky modifikovat řadu xenobiotik a přirozeně se vyskytujících fenolických sloučenin.</p>
využití fenolu	<ul style="list-style-type: none"> • Hlavní uplatnění fenolu je při výrobě plastických hmot a syntéze kaprolaktamu, který je výchozí látkou pro výrobu polyamidových vláken např. nylonu-6. • dezinfekční prostředek • výroba barviv
vlastnosti fenolu	<ul style="list-style-type: none"> • Je krystalickou látkou charakteristického zápachu omezeně rozpustnou ve vodě. • Silně leptá pokožku a může přes ní rychle proniknout do

	<p>organismu a způsobit celkovou intoxikaci,</p> <ul style="list-style-type: none"> • Chronická otrava se projevuje bolestmi hlavy, nechutenstvím celkovou slabostí a kožními ekzémy.
anaerobní biodegradace	Fenol s jednou OH skupinou je méně snadno přímo redukován než aromatické sloučeniny s více hydroxyly.
průběh anaerobní biodegradace fenolu	<p>Aromatické uhlovodíky se substituenty na jednom aromatickém kruhu jsou často před dalším štěpením nejprve karboxylovány.</p> <p>Degradace fenolu je zahájena karboxylací v para- poloze vzhledem k OH- skupině za vzniku 4-hydroxybenzoátu.</p> <p>Tvorba 4-hydroxybenzoátu je následovaná thioesterifikací a reduktivní dehydroxylací na benzoyl-CoA.</p> <p>Tvorba benzoátu při degradaci fenolu byla zjištěna u methanogenních konsorcií a u konsorcií degradujících chlorfenol ve vodních sedimentech.</p> <p>Biodegradace anilinu probíhající u <i>Desulfobacterium anilini</i> také zahrnuje počáteční karboxylaci a thioesterifikaci.</p> <p>V případě denitrifikačního kmene <i>Pseudomonas</i> zajišťuje fenolkinasa přenos fosfátové skupiny na fenol za tvorby fenylfosfátu, který se pak dále metabolizuje.</p> <p>U rodu <i>Clostridium</i> 4-hydroxybenzoát dekarboxylasa katalyzuje přeměnu fenolu na 4-hydroxybenzoát cestou anaerobní karboxylace.</p>

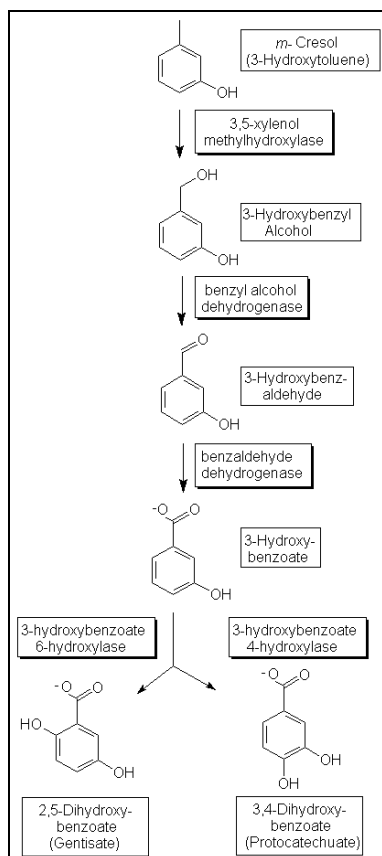


Obrázek 28 : Anaerobní biodegradace fenolu
 (Jessica Bell, Eva Young, Stephen Stephens 2004)^{xxx}

6.4.3.8.1 *m*-kresol (3-hydroxytoluen)



výskyt m-kresolu	Je získáván z hnědouhelného dehtu nebo z ropy. Kreosot je méně rafinovaná petrochemická směs obsahující kresol.
využití m-kresolu	Používá se k dezinfekci, jako surfaktant a meziprodukt při výrobě salicylaldehydu, kumarínu a herbicidů. Je také používán jako fungicid k ochraně dřeva např. železničních pražců , telefonních sloupů a mořských pilotů .
aerobní biodegradace m-kresolu	I přes chemickou podobnost jsou isomery kresolu bakteriemi degradovány různými drahami. Byl popsán růst <i>Pseudomonas putida</i> na m-kresolu jako jediném zdroji uhlíku. 1) m-kresol je hydroxylován za katalýzy 3,5-xylenolmethylhydroxylasy na 3-hydroxybenzylalkohol. Tento intermediát je také meziproduktem při vzniku patulinu - toxinu a antivirového prostředku produkovaného plísní <i>Penicillium patulinum</i> . 2) Dehydrogenací 3-hydroxybenzylalkoholu vzniká 3-hydroxybenzaldehyd. 3) Jeho dehydrogenace poskytuje 3-hydroxybenzoát. 4) Ten je dále hydroxylován buď 6-hydroxylasou na 2,5- dihydroxybenzoát (gentisát), nebo 4-hydroxylasou na 3,4-dihydroxybenzoát (protokatechát). 5) Další degradace probíhá buď meta-štěpením aromatického jádra nebo gentisátovou drahou.



Obrázek 29 : Biodegradace m-kresolu

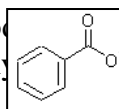
(Keiko Sakai, Stephen Stephens 2002)^{xxx}

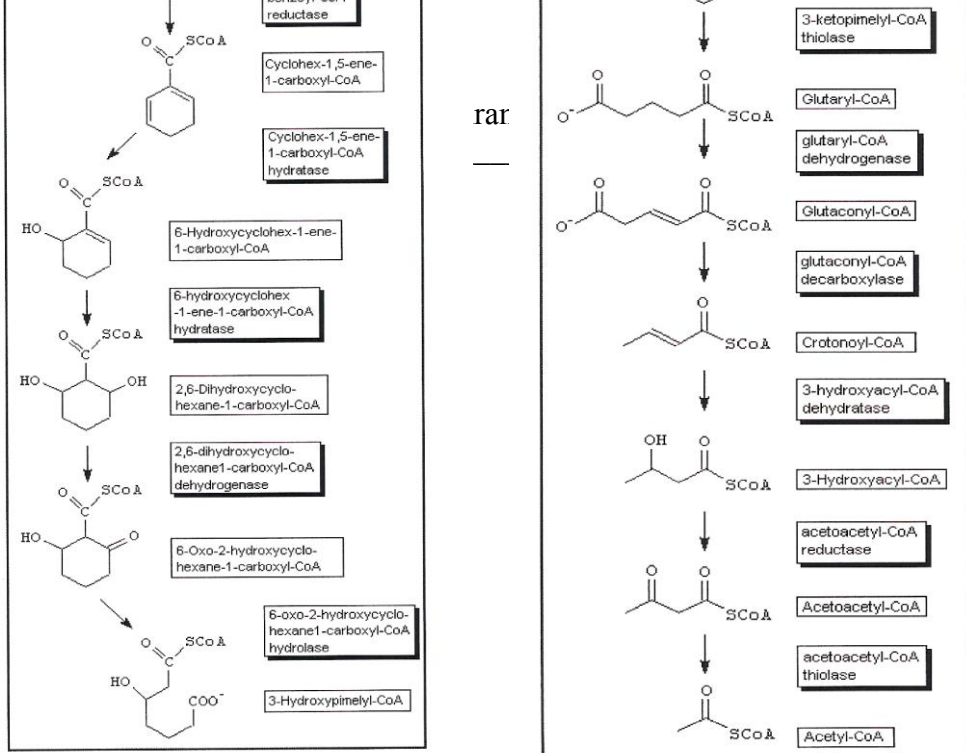
6.4.3.9 Arenové karboxylové kyseliny

anaerobní biodegradace arenových kyselin bakteriemi	Štěpení aromatického kruhu iniciuje :
	<ul style="list-style-type: none"> vícenásobná hydroxylace - např. při odbourávání 3,4,5-trihydroxybenzoátu (galátu) pomocí <i>Eubacterium oxidoreducens</i> je počátečním krokem reduktivní dekarboxylace s formiátem nebo vodíkem jako kosubstrátem. Jako produkt vzniká pyrogallol. Umístění OH skupiny dovoluje redukcí aromatického jádra dehydrogenasou. thioesterifikace - aktivace molekuly thioesterifikací karboxylové skupiny koenzymem A (CoASH) se uplatňuje zejména případech, kdy jsou aromatické kruhy substituovány více substituenty. Rozklad thioesteru probíhá sekvencí reakcí podobající se β-oxidaci.
	Denitrifikační bakterie jsou schopny oxidovat methylovou skupinu 4-kresolu na karboxylát pomocí methylhydroxylasy, ačkoliv aromatické jádro není jimi dále metabolisováno.

6.4.3.9.1 Benzoáty – kyselina benzoová

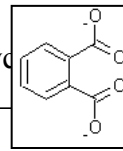
výskyt kyseliny benzoové	Je hlavním meziproduktem anaerobního metabolismu aromatických sloučenin.
využití	Využívá se jako rozpouštědlo.
anaerobní biodegradace kyseliny benzoové	<p>Anaerobní biodegradace kyseliny benzoové zahrnuje tyto dělí kroky :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Benzoát je nejprve aktivován reakcí s HSCoA na benzoyl-CoA. 2. Za absence molekulárního kyslíku je aromatický kruh před štěpením nejprve redukován. Dearomatizace benzenového jádra probíhá dvouelektronovou redukcí benzoyl-CoA na cyklo-hex-1,5-dien-1-karboxyl-CoA. 3. Dvojitou následnou adicí vodíkové vazby vzniká dihydroxyderivát 2,6-dihydroxy-2,6-dihydrocyklohexan-1-karboxyl-CoA 4. Dehydrogenací jedné z hydroxyskupin na oxoskupinu vzniká 6-oxo-2-hydroxycyklohexan-1-karboxyl-CoA. 5. Následuje štěpení kruhu mezi oxoskupinou a karboxylem na 3-hydroxypimelyl-CoA.



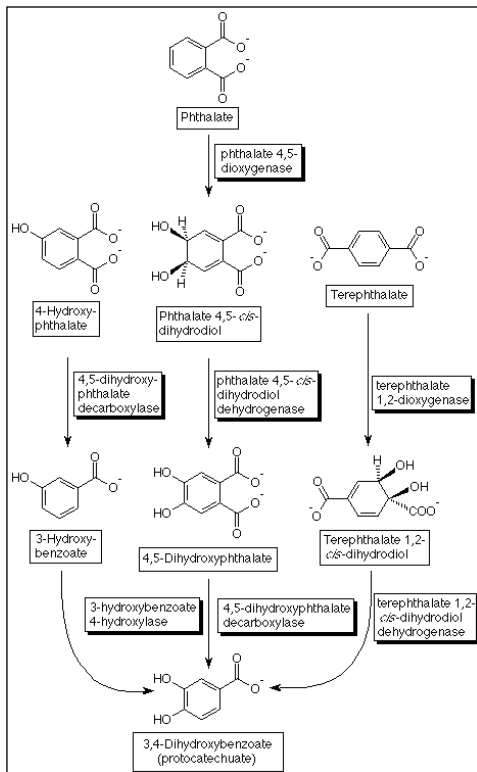


Obrázek 30 : Biodegradace kyseliny benzoové
 (Alfred Spormann, Dong Jun Oh, Meaghan Fitzgerald 2005)^{xxx}

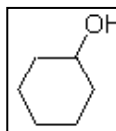
6.4.3.9.2 Ftaláty (diestery kyseliny fталové)



výskyt a využití ftalátů	Jsou užívány k produkci řady výrobků jako plastických hmot, lubrikačních olejů a nosičů parfémů v kosmetice. Ftaláty jsou tradičně užívány v průmyslu jako plastifikátory . Tereftalát je využíván při syntéze polyethylentereftalátu (PET) pro výrobu plastických lahví. Z důvodu jejich širokého využití se staly velice rozšířenými průmyslovými polutanty. Mnoho z nich je klasifikováno US EPA jako toxické látky.
aerobní degradace ftalátů	Ftaláty jsou v prostředí středně rezistentní vůči bakteriální degradaci. Ftaláty a tereftaláty podléhají podobným oxygenačním reakcím za vzniku cis-dihydrodiolových meziproduktů. 1) Ftalát-4,5-dioxygenasa katalyzuje přeměnu ftalátu na ftalát-4,5-cis-dihydrodiol. 2) Ten je v dalším kroku dehydrogenován na 4,5-dihydroxyftalát. 3) Jeho dekarboxylací za působení specifické dekarboxylasy vzniká 3,4-dihydroxybenzoát (protocatechát)

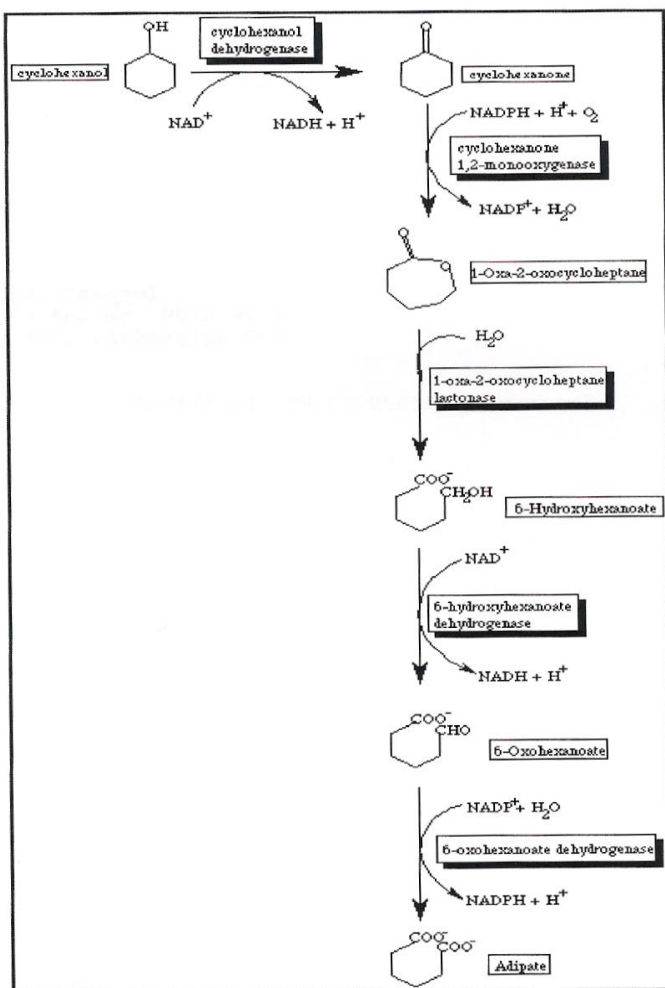

Obrázek 31 : Biodegradace ftalátů

 (*Stephen Stephens, meaghan Fitzgerald 2003*)^{xxx}



6.4.3.10 Biodegradace cyklohexanolu

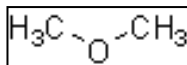
<p>Aerobní biodegradace cyklohexanolu</p>	<p><i>Acinetobacter</i> má schopnost využívat cyklohexanol jako jediný zdroj uhlíku. Degraduje cyklohexanol na adipát a využívá energii, která se přitom uvolňuje.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Cyklohexanol je nejprve dehydrogenován na cyklohexanon. Akceptorem vodíků je NAD^+ za vzniku $\text{NADH} + \text{H}^+$ 2) Za přítomnosti kyslíku, $\text{NADPH} + \text{H}^+$ a katalýzy 1,2-monooxygenasou je šestičlenný kruh rozšířen o heteroatom kyslíku - vzniká cyklický lakton 1-oxa-2-oxocykloheptan. 3) Za účasti vody a katalýzy příslušnou laktonasou je kruh štěpen a vzniká 6-hydroxyhexanoát. 4) Následuje dehydrogenace hydroxyskupiny na oxoskupinu. Akceptorem vodíků je NAD^+, který je přeměňován na $\text{NADH} + \text{H}^+$. Produktem této reakce je 6-oxohexanoát. 5) Jeho dehydrogenací vzniká adipát. 6) Adipát je dále degradován β-oxidací.
--	---



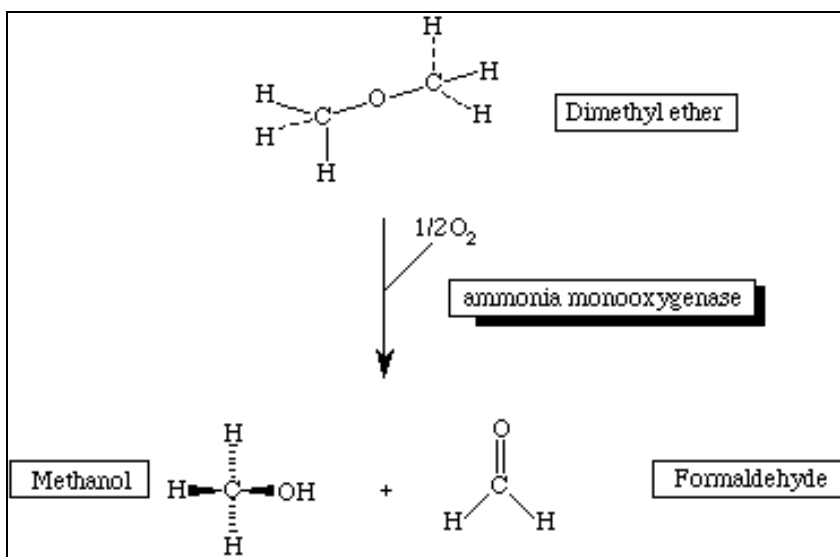
Obrázek 32 : Biodegradace cyklohexanolu
(Jian Ma 2002)^{xxx}

6.4.3.11 Ethers

6.4.3.11.1 Dimethylether



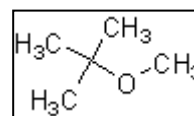
výskyt	
využití	Využívá se jako hnací plyn do sprejů a osvěžovačů, pěnicí plyn do polymerů jako náhrada freonů a jako palivo.
vlastnosti	Je to bezbarvý plyn.
aerobní biodegradace dimethyletheru	Při oxidaci podléhá spontánnímu rozkladu na methanol a formaldehyd . Tato degradace probíhá u nitrifikačních bakterií , v kterých se exprimuje amonium-monooxygenasa . Tato oxidace je možná také u methanotrofních bakterií , ale neslouží pro ně jako růstový substrát.



Obrázek 33 : Biodegrace dimethyletheru

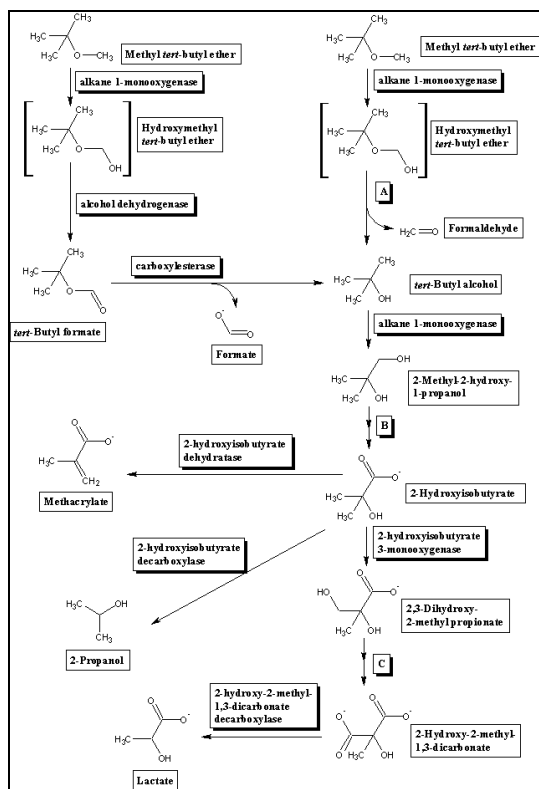
(Jian Ma 2002)^{xxx}

6.4.3.11.2 MTBE (methyl-terciární butyl ether)



výskyt MTBE	Je vyráběn reakcí methanolu s isobutylenem.
využití MTBE	Je používán v benzínech jako aditivum nahrazující toxické sloučeniny olova (tetraethylolovo). V koncentraci 10-15% obj. vede k zvýšení oktanového čísla bezolovnatých benzínů a snižuje emise toxických látek (CO, těkavých organických uhlovodíků) což vede k poklesu imisí fotochemicky generovaného ozonu. K úniku do životního prostředí může dojít např. při haváriích během transportu pohonných hmot a k vsakování benzínu do půdy může docházet u čerpacích stanic.

<p>vlastnosti MTBE</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Je bezbarvou těkavou hořlavou bezbarvou kapalinou terpenického zápachu dobře rozpustnou ve vodě (50g/l) a výborně rozpustnou v benzínech, alkoholu, etheru. • MTBE je díky etherové vazbě podobně jako většina alkyletherů velmi stabilní, málo reaktivní sloučeninou hůře přístupnou štěpení. Proto může migrovat v podzemní vodě na velkou vzdálenost. Jsou tedy namísto úvahy o jeho náhradě v bezolovnatých benzínech např. bioethanolem, který je obnovitelnou surovinou šetrnou k životnímu prostředí. • MTBE byl ve vysokých dávkách shledán jako potenciální chemický karcinogen. • V kontaminované vodě může fungovat MTBE jako emulgátor a zvyšovat rozpustnost dalších toxických komponent benzínu. • Biodegradace MTBE probíhá velmi pomalu a a setrvávat tak ve vodě řadu let a ovlivňovat významně její sensorické vlastnosti .
<p>anaerobní biodegradace MTBE</p>	<p>Jednoduché alkoholy jsou dobře přístupné pro anaerobní degradaci, zatímco s rostoucím větvením těchto sloučenin vzrůstá jejich odolnost vůči štěpení. Přesto byla popsána po přidavku Fe (III) a huminových kyselin ke kalovým sedimentům v malé míře anaerobní transformace MTBE na CO₂ a methan.</p>
<p>organismy biodegradující MTBE</p>	<p>K organismům biodegradujícím MTBE se řadí např. zástupci rodů <i>Methylobacterium</i>, <i>Rhodococcus</i>, <i>Arthrobacter</i>, <i>Hydrogenophaga</i>, <i>Nocardia</i>. Aplikace mikrobiálních konsorcií je možno dosáhnout větší rychlosti biodegradace, jelikož se mohou ve své metabolické aktivitě doplňovat a jsou stabilnější a odolnější vůči změnám vnějšího prostředí.</p>
<p>alternativní způsoby degradace MTBE</p>	<p>Oxidační procesy odstraňující MTBE z kontaminovaných vod využívají jako oxidans ozon nebo peroxid vodíku Generované OH[·] radikály oxidují MTBE na CO₂ a vodu. Lze aplikovat též UV záření či ultrazvuk.</p> <p>Stripování kontaminované vody proudem vzduchu se záchytem MTBE na vhodném sorbentu např. adsorpcí na granulovaném aktivovaném uhlíku (GAC) či syntetických pryskyřicích.</p> <p>Nízkoteplotní desorpce kontaminovaných zemin ex situ</p>



Obrázek 34 : Biodegradace MTBE

(Charlotte Rosendahl Pedersen, Carla Essenberg 2004)

6.4.3.12 Halogenderiváty uhlovodíků

6.4.3.12.1 Alifatické halogenderiváty

výskyt	
využití alifatických halogenderivátů	<p>Chlorované ethany a etheny jsou používány jako : rozpuštědla při suchém čištění , výrobě polovodičů , extrakci kofeinu z kávy, jako anestetika v medicíně, reagentie při výrobě plastů a průmyslových odmašťovačů, alkylační činidla atd.</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Dichlormethan je používán jako propellant, rozpuštědlo ve farmaceutickém průmyslu, při odstraňování nátěrů a čištění kovů. ■ Trichlormethan (chloroform) je užíván jako rozpuštědlo a extrakční činidlo, při výrobě pesticidů, ve farmaceutickém průmyslu atd. ■ 1,2-dibromethan, 1,2-dibrom-3-chlorpropan jsou používány jako pesticidy.

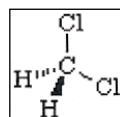
<p>vlastnosti alifatických halogenderivátů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Deriváty s větším počtem halogenových substituentů jsou méně hořlavé. • Nízkomolekulární halogenované organické látky jsou rozšířenými kontaminanty v podzemních vodách. Trichlorethen ve zvodni má poločas až 300 dnů. • Jsou závažné pro svou toxicitu, karcinogenitu a perzistenci v prostředí. • S narůstajícím počtem chlorových substituentů se stupňuje narkotický působení na CNS a hepatotoxické účinky. • Chlorované uhlovodíky působí dráždivě na kůži a sliznice. • Mohou poškozovat nervový systém a vnitřní orgány
<p>biodegradace alifatických halogenderivátů</p>	<p>Tetrachlorethen (PCE), trichlorethen (TCE) a dichlorethen (DCE) jsou bakteriemi za anaerobních podmínek konvertovány na karcinogenní vinylchlorid.</p>
<p>biologické dehalogenační reakce</p>	<p>Podstatným krokem degradace halogenderivátů je dehalogenace. Jsou popsány tři mechanismy dehalogenace :</p> <ul style="list-style-type: none"> • oxidativní • reduktivní • hydrolytické <p>Elektronegativní charakter halogenových substituentů činí tyto látky více oxidované než v případě nehalogenovaných sloučenin. Jsou tedy méně náchylné k oxidačním reakcím a naopak více podléhají reakcím redukčním.</p> <p>Vysoce chlorované alifatické sloučeniny jsou lepšími akceptory elektronů pro reduktivní dechloraci a méně chlorované sloučeniny jsou substráty pro oxidativní a hydrolytickou dehalogenaci.</p>
<p>oxidační reakce</p>	<p>Obvykle nevedou přímo ke ztrátě halogenu, ale často slouží jako první krok v aerobní degradaci chlorovaných sloučenin, za kterým následuje dehalogenace.</p> <p>Dochází při nich k transferu elektronů ze substrátu (donoru elektronů) na elektronový akceptor nebo vložení kyslíku do substrátu za katalýzy monooxygenasami a dioxygenasami.</p> <p>Oxidativní reakce jsou exergonnější se substráty (donory elektronů), které jsou méně substituované halogeny. Nejprve dochází k transferu jednoho elektronu za vzniku reaktivního karboniového radikálu, jehož tvorba je určující pro kinetiku procesu.</p> <p>Mikrobiální oxidace halogenovaných sloučenin je katalyzována enzymy, které odbourávají přírodní nehalogenované substráty.</p>

<p>reduktivní dechlorace (halorespirace)</p>	<p>Degradace konkrétních antropogenních chlorovaných sloučenin závisí na substrátové specifitě daného enzymu. Aerobní bakterie jsou schopny růst na různých halogenovaných alkanech, alkenech a alifatických kyselinách.</p>
	<p>Za anaerobních podmínek je dominantním mechanismem odstranění halogenu reduktivní dehalogenace. Chlorované organické uhlovodíky slouží jako terminální akceptory elektronů. Transfer elektronů na halogenovanou sloučeninu způsobí náhradu halogenového substituentu vodíkem. Snadnost s jakou probíhá reduktivní dechlorace je úměrná stupni chlorace. Nejvyšší oxidačně redukční potenciál má tetrachlormethan a je proto z chlormethanů nejvíce preferovaným elektronovým akceptorem. Jeho dechlorace je velice exergonická.</p> $\text{H}_2 + \text{R-Cl} \rightarrow \text{R-H} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ <p>Musí být přitom splněny následující podmínky :</p> <ul style="list-style-type: none"> • anaerobní prostředí s nízkým oxidačně-redukčním potenciálem • dostupnost chlorovaného kontaminantu pro biodegradaci • množství rozpuštěného H₂ v podzemní vodě • dostatečná koncentrace fermentovatelných substrátů pro tvorbu H₂ - může to být přirozená organická hmota nebo antropogenní kontaminanty např. BTEX <p>Za anaerobních podmínek závisí osud halogenovaných sloučenin na přítomnosti nebo absenci potenciálních elektronových akceptorů. Anorganické akceptory elektronů (dusičnany, sírany a uhličitany) soutěží s halogenovanými sloučeninami o elektrony přenášené ze substrátů (donorů elektronů). Při stejné koncentraci jsou více chlorované alifatické sloučeniny jako tetrachlormethan (TCM), trichlorethan (TCE) a tetrachlorethen preferovanými elektronovými akceptory s vyššími redoxními potenciály než dusičnany, sírany nebo CO₂. Koncentrace halogenovaných sloučenin v prostředí bývá ovšem většinou daleko nižší než koncentrace přírodních akceptorů elektronů. Realizace reduktivní dehalogenace mikroorganismy vyžaduje koordinovanou aktivitu smíšených kultur methanogenních či sulfát redukujících bakterií.</p>
<p>reduktivní dechlorace (halorespirace) porfyriny</p>	<p>K této dechloraci dochází neenzymaticky, kdy jako katalyzátory fungují metaloorganické ligandy jako porfyriny a kobalaminy. Katalýza komplexními organokovovými sloučeninami je efektivnější než nekomplexovanými kovovými ionty. Hematin jako Fe(II) porfyrin je schopen katalyzovat dechloraci</p>

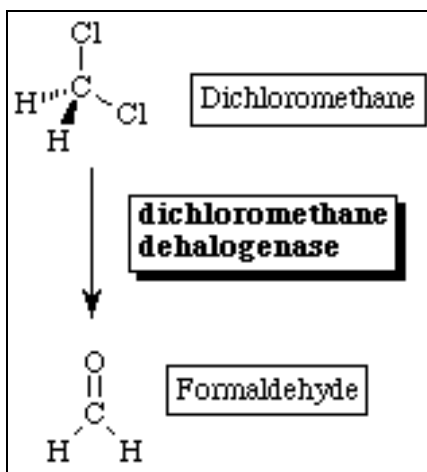
a koriny	<p>TCM a trichlorethanu se sulfidy nebo cysteinem jako donory elektronů.</p> <p>Kobalaminy s koordinačně vázaným Co (vitamín B 12) jsou účinnějšími katalyzátory než Fe(II) hematin.</p> <p>Byla zjištěna úplná dechlorace PCE na ethen pomocí vitamínu B12 a methanogenního koenzymu F 430, zatímco hematin dokázal odstranit tři chlorové substituenty za vzniku vinylchloridu.</p> <p>Vitamín B 12 funguje jako katalyzátor dokonce i při dehalogenaci PCB. Jsou přitom odstraňovány atomy chloru v meta- a para- poloze, ale nikoli v poloze ortho.</p>
-----------------	--

6.4.3.12.2 Halomethany

6.4.3.12.2.1 Dichlormethan (methylenchlorid)

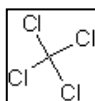


využití dichlormethanu	<p>Je vysoce těkavým rozpouštědlem, které je aplikováno v řadě průmyslových procesů. Je používán k odstraňování barev, odmašťování, jako extrakční rozpouštědlo např. při odstraňování kofeinu z kávy.</p>
vlastnosti dichlormethanu	<ul style="list-style-type: none"> • Dichlormethan je potenciálním karcinogenem. • Při inhalaci působí narkoticky ovšem v menší míře než chloroform • Má biologický poločas v atmosféře několik měsíců a v statosféře přispívá k rozkladu ozonu.
biodegradace dichlormethanu	<p>Jak aerobní tak i anaerobní methylotrofní bakterie využívají dichlormethan jako zdroj uhlíku a energie.</p> <p>První krok degradace katalyzuje enzym dichlormethan-dehalogenasa. Jedná se o induktivní na glutathionu závislý enzym, který je schopen také inicializovat biodegradaci dibrommethanu (CH₂Br₂), dichlorfluormethanu (CHCl₂F), bromchlormethanu (CH₂BrCl) a diiodmethanu (CH₂I₂).</p> <p>Dochází přitom k přeměně dichlormethanu na chloridy a formaldehyd, který je centrálním metabolitem při růstu methylotrofních organismů a může být jimi použit pro výstavu složitých organických biomolekul.</p> <p>Asimilace formaldehydu probíhá serinovou dráhou.</p> <p>Postupná oxidace formaldehydu přes formiát až na CO₂ je také využívána k produkci ATP a redukčního činidla NADH₂.</p>



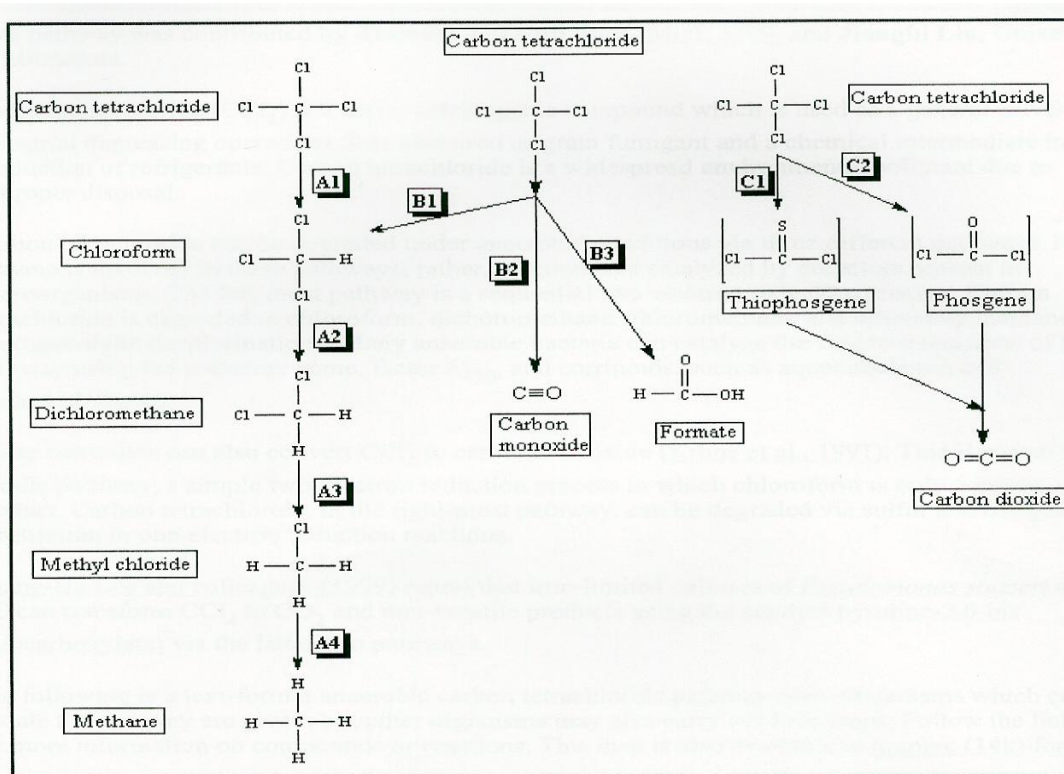
Obrázek 35 : Biodegradace dichlormethanu

(Ryan Mc Leish 2002)^{xxx}



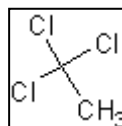
6.4.3.12.2 Tetrachlormethan

<p>využití tetrachlormethanu</p>	<p>Byl využíván jako rozpuštědlo v průmyslových odmašťovacích operacích a jako chemický meziprodukt při výrobě chladicích látek.</p>
<p>vlastnosti CCl₄</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Jedná se o toxickou, karcinogenní sloučeninu • Dráždí horní cesty dýchací, poškozují játra, ledviny, srdce. • Otrava se projevuje bolestmi hlavy, nevolností zvracením a průjmy.
<p>anaerobní biodegradace tetrachlormethanu</p>	<p>Může být degradován pouze za anaerobních podmínek třemi drahami. Tetrachlormethan ani chloroform nemohou sloužit jako zdroj uhlíku a energie pro aerobní bakterie. Reakce anaerobního odbourávání tetrachlormethanu jsou katalyzované za účasti kofaktorů přítomných v mikroorganismech :</p> <ul style="list-style-type: none"> • hemu • faktoru F 430 • korinů jako methylkobalaminu a aquakobalaminu. <p>CCl₄ je postupně hydrogenolytickou dechlorací degradován na chloroform, dichlormethan, chlormethan a methan.</p>

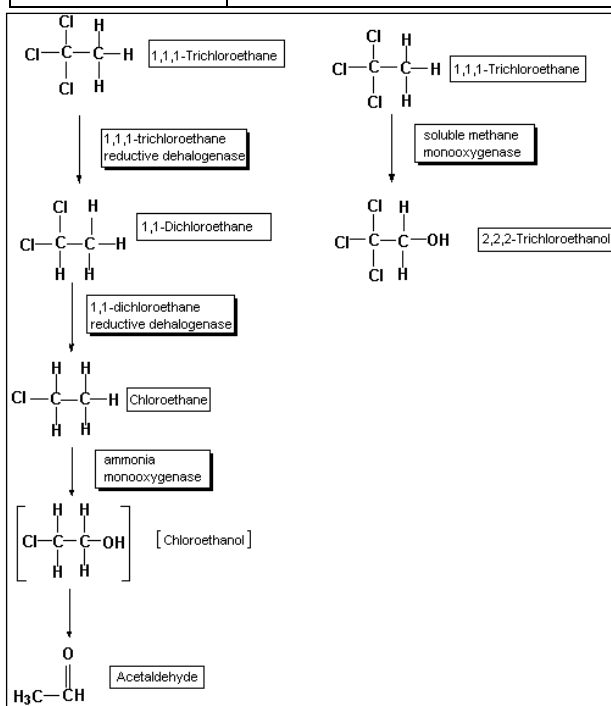


Obrázek 36 : Biodegradace tetrachlormethanu
 (Timothy J. Tripp, Jianghi Liu 2002)^{xxx}

6.4.3.12.3 1,1,1-trichlorethan (TCA)



využití TCA	Je syntetickým organickým rozpouštědlem široce používaným v průmyslu.
výskyt TCA	Je rozšířeným polutantem v půdě, podzemních vodách a atmosféře . Z půdy a vod se dostává do atmosféry, kde interaguje s ozonem a přispívá k narušení ozonové vrstvy .
vlastnosti TCA	<ul style="list-style-type: none"> • Akutní otrava se projevuje narkozou. • Vysoké koncentrace dráždí kůži a sliznice.
anaerobní biodegradace TCA	Reduktivní dechlorace TCA na 1,1-dichlorethan (DCA) a chlorethan (CA) byla pozorována u methanogenních konsorcií a u druhů bakterií <i>Dehalobacter sp.</i> , <i>Desulfobacterium autotrophicum</i> , <i>Clostridium sp.</i>
aerobní biodegradace TCA	TCA je transformován na 2,2,2-trichlorethanol např. methanotrofní bakterií <i>Methylosinum trichosporium</i> , která produkuje rozpustnou methan-monooxygenasu . <i>Nitrosomonas europia</i> vytváří amonium- monooxygenasu katalyzující oxidaci chlorethanu z 98% na acetaldehyd vedle 2 % 2-chlorethanolu.



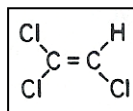
Obrázek 37 : Biodegradace 1,1,1-trichlorethanu
(Meaghan Fitzgerald 2003)^{xxx}

6.4.3.12.4 Chlorované etheny

Chlorované etheny - perchlorethylen (PCE) a trichlorethen (TCE)	
využití chlorovaných ethenů	perchlorethylen (PCE) a trichlorethen (TCE) byly široce používány jako odmašťovací, čistící a extrakční činidla v chemických čistírnách textilu, ve strojírenství, chemickém a farmaceutickém průmyslu atd. Trichlorethen byl používán jako anestetikum v lékařství.
výskyt v ŽP	Patří k nejrozšířenějším kontaminantům zemin a podzemních vod.
vlastnosti TCE, PCE	<ul style="list-style-type: none"> • Jsou to nehořlavé bezbarvé kapaliny • Nejvíce pronikají do organismu dýchacími cestami. • Akutní otrava vede k narkotickým stavům. • Chronická otrava TCE se projevuje bolestmi hlavy, únavou, podrážděností, nesoustředěností, ospalostí., poruchami paměti
chemické sanační metody	<p>Chemické metody sanace využívají oxidaci na CO_2, vodu a Cl^- za použití běžných oxidačních činidel jako :</p> <ul style="list-style-type: none"> • manganistanu draselného či sodného - uplatňuje se v širokém rozmezí pH, patří však k slabým oxidantům. • Fentonova činidla ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) - generuje hydroxylové radikály a ozon. Oxidace ozonem a Fentonovým činidlem probíhá v kyselém prostředí. <p>Volba oxidačního činidla závisí na vlastnostech horninového prostředí v konkrétní lokalitě. Nevýhody : Oxidační činidla jsou nespecifická a v horninovém prostředí oxidují i snadno oxidovatelné látky (další organické látky a kovy). Je proto nutné stanovit požadovou hodnotu a zvolit optimální dávkování.</p>
biodegradační sanační metody - biodegradace reduktivní dehalogenací in situ v horninovém prostředí	<ul style="list-style-type: none"> • V anaerobním prostředí mohou být některými mikroorganismy chlorované uhlovodíky využity jako alternativní akceptory elektronů. • Atomy chlóru jsou v molekule nahrazeny vodíkem a PCE je tak postupně dechlorováno přes TCE , DCE (1,2-cis-dichlorethen), VC až na ethen. • Při reduktivní dechloraci jsou přednostně využívány vícechlorované uhlovodíky. • Méně chlorované uhlovodíky jako DCE a VC jsou již částečně redukovány a je tedy nutno zajistit více anaerobní redukční prostředí. To lze navodit např. aplikací snadno

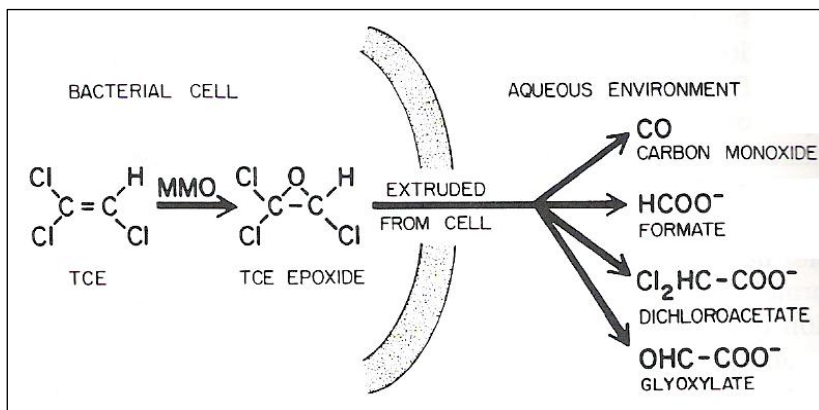
	<p>biologicky rozložitelných látek a dotací minerálních živin. Aplikované substráty mají při dehalogenaci roli donorů elektronů a vodíků. Při jejich biologickém rozkladu dojde k vyčerpání kyslíku včetně dalších akceptorů elektronů (dusičnanů, síranů, Mn^{4+}, Fe^{3+}) a přechodu k redukčním podmínkám.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Biologickou dehalogenací vzniká cis-1,2-dichlorethen (DCE). Ten se v prostředí hromadí, protože je za anaerobních podmínek nižší jeho rychlost přeměny na vinylchlorid (VC). Hromadění DCE může zpětnovazebně inhibovat enzymatické procesy degradace PCE a TCE. • Velice závažné je hromadění karcinogenního vinylchloridu za podmínek, kdy rychlost transformace DCE na VC je vyšší než odbourávání vinylchloridu na ethan či ethen. • Správným technologickým postupem sanace chlorovaných ethenů in situ s úpravou oxidačně-redukčních podmínek v prostředí lze do značné míry vzniku toxických metabolitů zabránit.
--	---

6.4.3.12.4.1 Trichlorethen (TCE)

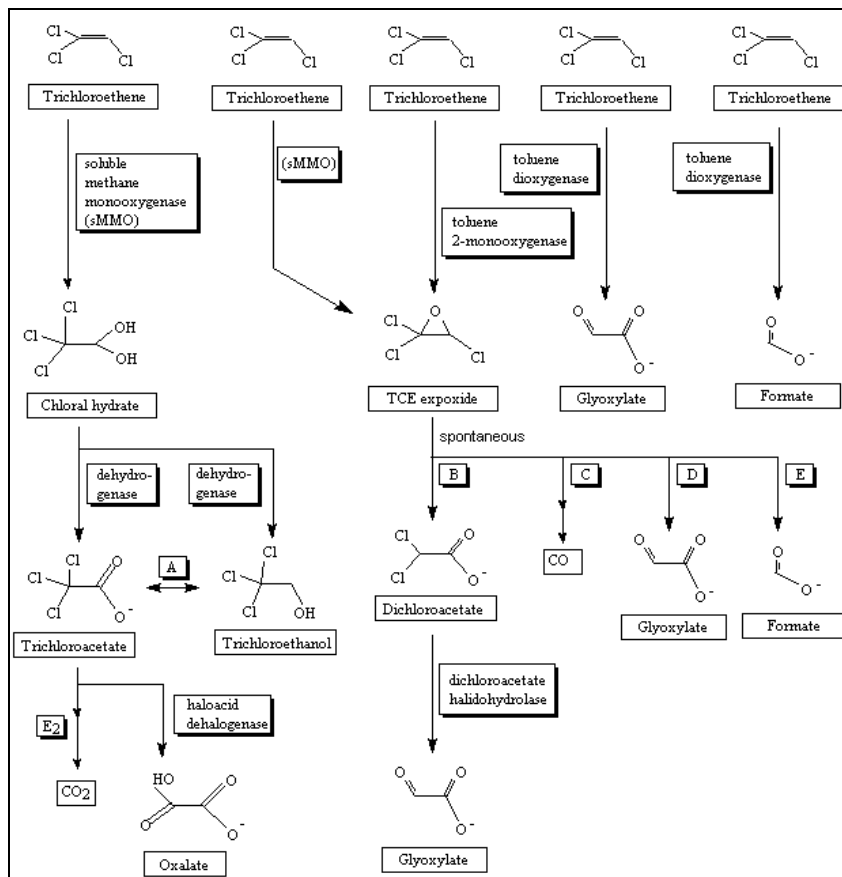


<p>využití TCE</p>	<p>Používá se jako průmyslové rozpouštědlo, čistící, odmašťovací prostředek a chemická surovina. Hlavním zdrojem emisí (až 90%) jsou výpary z odmašťovacích operací.</p>
<p>výskyt TCE</p>	<p>Je jedním z nejrozšířenějších polutantů v podzemních vodách</p>
<p>vlastnosti TCE</p>	<ul style="list-style-type: none"> • bezbarvá kapalina nasládlé chuti a charakteristického zápachu • Na světle za přítomnosti kyslíku a vlhkosti se rozkládá, přičemž může vznikat fosgen. • Při vdechování se dostávají stavy opilosti s prvotní činností, která je vystřídána spavostí (trichlorethylenová toxikománie). • Po požití se otrava projevuje bolestmi hlavy, zvracení nebo nauseou.
<p>anaerobní biodegradace TCE</p>	<p>V podzemních vodách může podléhat reduktivní dechloraci katalyzované anaerobními bakteriemi za tvorby vinylchloridu, který je potenciálním karcinogenem. Může být odstraňován stripováním vzduchem.</p>
	<p>Mikrobiální aerobní rozklad TCE probíhá kometabolickým způsobem. Kontakt mikrobiálních buněk se specifickým substrátem indukuje tvorbu příslušných katabolických enzymů. Ty díky širší substrátové specifitě atakují i nepřírodní substrát</p>

<p>aerobní biodegradace TCE</p>	<p>a transformují ho. Bakteriální přeměna je v prvním stupni katalyzovaná oxygenasami. Vnáší jeden (monooxygenasy) nebo dva atomy kyslíku (dioxygenasy) do molekuly substrátu za účasti NADH a NADPH. Konečný produkt biodegradace závisí na typu použité oxygenasy. Uplatňují se přitom následující enzymy :</p> <ul style="list-style-type: none"> • methanmonooxygenasa • toluen-2-monooxygenasa • fenol-2-monooxygenasa • toluen-1,2-dioxygenasa. <p>Základním krokem při katalýze přeměny TCE monooxygenasami je přeměna na epoxid. Vznikající trichlorethylen-epoxid je značně nestabilní s poločasem rozpadu okolo 10s a podléhá spontánní degradaci. Produkuje dichloracetát, CO, glyoxylát a formiát. Zastoupení jednotlivých produktů závisí na podmínkách v konkrétní lokalitě. U methanotrofních bakterií vedle epoxidu TCE vzniká chloral (2,2,2-trichloracetaldehyd) a jako konečné produkty kyselina dichloroctová, trichloroctová a trichlorethanol. Jsou to látky s vyšší nebo srovnatelnou toxicitou jako TCE.</p>
<p>toluen-dioxygenasa</p>	<p>Vnáší do molekuly substrátu dva atomy kyslíku a vzniklý labilní meziprodukt poskytuje jako konečné produkty kyselinu mravenčí a glyoxalovou. Organicky vázaný chlor přitom přechází na chloridy.</p>
<p>fenol-2-monooxygenasa</p>	<p>Biotransformace katalyzovaná fenol-2-monooxygenasou probíhá analogicky toluen-2-monooxygenase a metabolisuje přes epoxid-TCE se vznikem kyseliny mravenčí, glyoxalové, CO a chloridů např. <i>Ralstonia sp.</i></p>
<p>aerobní degradace TCE -biodegradující organismy</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Methanotrofní bakterie vyžadují jako růstový substrát methan. Výhodou je možnost použití netoxického methanu s dosažením vyšší počáteční rychlosti degradace. • Bakterie rostoucí na aromatických uhlovodících (fenolu, toluenu, kresolu, o-xylenu, isopropylbenzenu) využívají jako primární substrát propan, propen, dimethylsulfid. K výhodám patří rychlejší růst, vyšší transformační kapacita a větší odolnost vůči toxickým metabolitům. • nitrifikační bakterie oxidují amoniak na dusitany

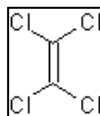


Obrázek 38 : Biodegradace trichlorethenu za katalýzy mezhanmonoxygenasou

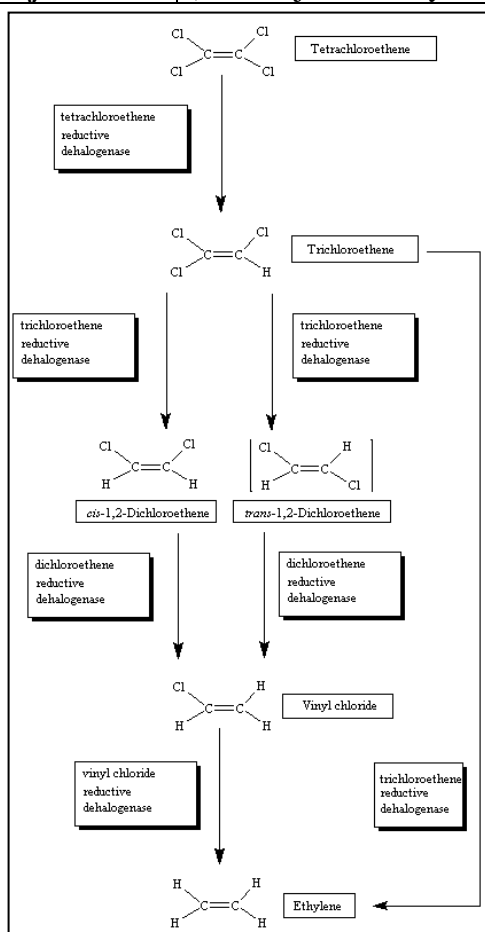


Obrázek 39 : Biodegradace 1,1,2-trichlorethenu
(Dong Jun Oh 2003)^{xxx}

6.4.3.12.4.2 Tetrachlorethen (PCE) (perchlorethylen)



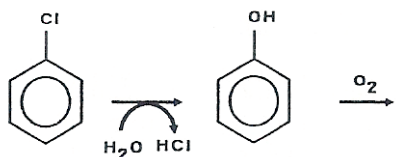
využití PCE	Je dobrým organickým rozpouštědlem . Používá se k čištění strojů, elektronických komponent a oděvů .
výskyt PCE	Je jedním z nejrozšířenějších polutantů v podzemních vodách .
vlastnosti PCE	Patří mezi podezřelé karcinogeny
anaerobní biodegradace PCE	Podléhá reduktivní dechloraci anaerobními bakteriemi za vzniku trichlorethenu a postupnou ztrátou dalších chlorových substituentů a přeměnou na 1,2-dichlorethen a následně vinylchlorid . Ten je potenciálním karcinogenem. Reduktivní dechlorací poskytuje ethen .
organismy degradující PCE	<i>Dehalospirillum multivorans</i> , <i>Methanosarcina thermophila</i> (obsahuje CO-dehydrogenasu), <i>Dehalococcoides ethenogenes</i> .



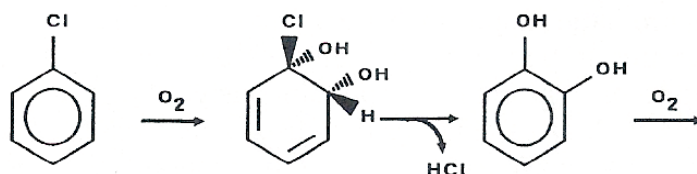
Obrázek 40 : Biodegradace tetrachlorethenu (PCE)
(Lynda Ellis, Sean Anderson 2003)^{xxx}

6.4.3.12.5 Aromatické chlorderiváty (chlorareny)

6.4.3.12.5.1 Dechlorační mechanismy

<p>dechlorační mechanismy</p>	<p>Odstranění chlorového substituentu z aromatického kruhu může probíhat :</p> <ul style="list-style-type: none"> • hydrolyticky • oxygenolyticky • reduktivně eliminací <p>Alternativně může degradace probíhat přes chlorkatecholy jako centrální metabolity a nearomatické struktury, které spontánně eliminují HCl mohou vznikat až po rozštěpení benzenového jádra. Tyto degradativní enzymaticky katalyzované sledy reakcí může uskutečňovat jeden organismus schopný chloraromáty využívat jako jediný zdroj C a energie.</p> <p>Naproti tomu reduktivní dehalogenace za anaerobních podmínek probíhá v mikrobiálních konsorciích.</p>
<p>hydrolytická dechlorace - náhrada Cl hydroxyem</p>	<p>Úvodní dechlorace pentachlorfenolu (PCP) probíhá spíše hydrolytickým odstraněním Cl než za katalýzy oxygenasami. Jako donor hydroxyly slouží voda. Hydrolytická dehalogenace probíhá pouze u halobenzoátů substituovaných v para poloze. Takto je degradován 4-chlorbenzoát na 4-hydroxybenzoát za katalýzy 4-chlorbenzoát dehalogenasou</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Obrázek 41 : Hydrolytická dehalogenace chlorarenů</p>
<p>organismy</p>	<p>bakterie <i>Micrococcus spp.</i>, <i>Pseudomonas spp.</i>, <i>Nocardia sp.</i>, <i>Alcaligenes sp.</i>, <i>Arthrobacter spp.</i></p>
<p>oxygenolytické štěpení vazby C-Cl</p>	<p>K zavedení hydroxyly inkorporací kyslíku do aromatického kruhu dochází za katalýzy dioxygenasami. Benzoát 1,2-dioxygenasa a fenylacetát-3,4-dioxygenasa zavádí kyslík do aromatického kruhu tak, že po redukci jedna OH skupina v ortho poloze je vázána na stejný uhlík jako chlorový substituent. Z chlorovaného cis-dihydrodiolu je spontánně eliminován Cl za vzniku ortho-difenolové sloučeniny jako katecholu nebo dihydroxyfenylacetátu. Ty jsou dále degradovány enzymy, které jsou používány k mineralizaci aromatických sloučenin. Oxygenolytická eliminace Cl byla prokázána</p>

u 2-chlorbenzoátu a 4-chlorfenylacetátu.



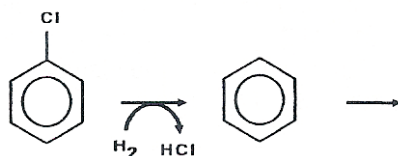
Obrázek 42 : Oxygenolytické štěpení vazby C-Cl

**reduktivní
dechlorace
chlorarenů**

Reduktivní dechlorace arylových sloučenin s nahrazením Cl substituentů hydroxyly **je typem anaerobní respirace** a zahajuje mineralizaci mnoha chloraromatických sloučenin jako chlorbenzenů, chloranilinů, chlorbenzoátů, chlorfenolů, chlorkatecholů a chlorbifenylů v anoxických podmínkách. Reakce je specifická – substráty mohou být pouze některé kongenery jako např. meta-substituované benzoáty nebo meta- a para- substituované PCB.

Více chlorované kongenery jsou touto cestou daleko snadněji dechlorovány než méně substituované kongenery.

Dechlorace méně substituovaných kongenerů se uplatňuje teprve až všechny vícechlorované aromatické látky jsou přeměněny na méně chlorované.



Obrázek 43 : Reduktivní dehalogenace chlorarenů

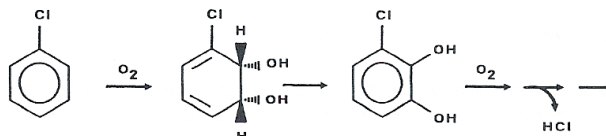
Probíhá v definovaných mikrobiálních konsorciích, ale i s izolovanými anaerobními methanogenní bakteriemi. Redukční dechlorace 2,4-dichlorbenzoátu na 4-chlorbenzoát však byla zjištěna též v čistých kulturách aerobních mikroorganismů např. *Alcaligenes denitrificans*.

**eliminace Cl
po rozštěpení
aromatického
kruhu**

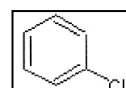
1. Klíčovými intermediáty degradace různých chloraromátů jsou chlorkatecholy . Nejběžnější cestou je ortho-štěpení chlorkatecholů katechol-1,2-dioxygenasami za tvorby chlormukonátů.

Tato modifikovaná ortho-dráha může probíhat u chloraromátů substituovaných až třemi atomy chloru.

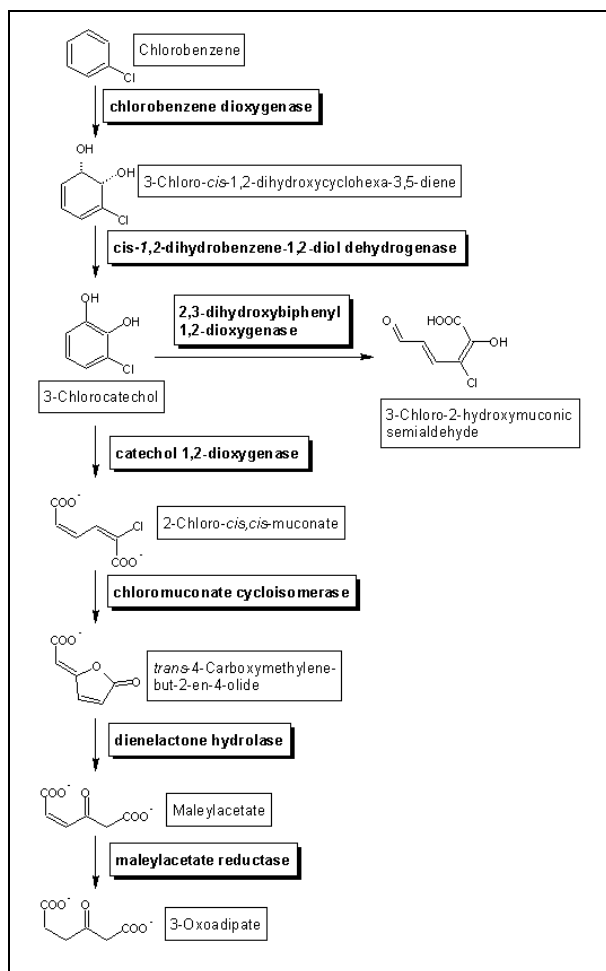
2. Laktonizace chlormukonátů pomocí chlormukonát-cykloisomerasy poskytuje 4-karboxymethylbut-2-en-4-olidy s chlorovanými substituenty v pozici 4 nebo 5. Tyto intermediáty tvoří spontánně eliminací HCl 4-karboxy-methylenbut-2-en-4-olidy .

	<p>3. Ty jsou pak konvertovány na maleylacetáty za působení enzymu 4-karboxy-methylenbut-2-en-4-olid hydrolasy.</p>
	<p>Maleylacetáty s chlorovými substituenty v poloze 2 mohou být dechlorovány na 3-oxoadipáty za katalýzy maleylacetát-reduktasou.</p>  <p>Obrázek 44 : Eliminace Cl po rozštěpení aromatického kruhu</p>

6.4.3.12.5.2 Chlorbenzen

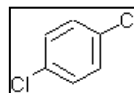


<p>využití chlorbenzenu</p>	<p>Je používán při výrobě nitrochlorbenzenu, fenolu, anilinu a dalších průmyslových chemikálií, jako rozpuštědlo barev, teplonosné médium a také jako meziprodukt při výrobě některých pesticidů.</p>
<p>výskyt chlorbenzenu v ŽP</p>	<p>Většina chlorbenzenu, který se dostane do prostředí se rychle vypaří a je v atmosféře fotochemicky degradována pomocí hydroxylových radikálů.</p>
<p>vlastnosti chlorbenzenu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Při akutní otravě se projevuje narkotický účinek, objevují se nekrozy jater a ledvin. • Chlorbenzen se hromadí v tukové tkáni , v játrech a ledvinách. • Při chronické otravě může dojít k poškození jater a ledvin. • Hlavním metabolitem chlorbenzenu u člověka je 4-chlorkatechol. Je vylučován z těla močí.
<p>biodegradace chlorbenzenu</p>	<p>Při biodegradaci se uplatňuje stejný enzymatický aparát jako při degradaci benzenu a toluenu.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Nejprve jsou zavedeny do aromatického jádra dvě OH- skupiny působením dioxygenasy. 2) Po rearomatizaci dehydrogenací vzniká 3-chlorkatechol. 3) Působením 1,2-dioxygenasy dochází k štěpení aromatického kruhu a je tvořen 2-chlor-cis,cis-mukonát. 4) Biodegradace pokračuje přes několik meziproduktů k tvorbě 3-oxoadipátu.

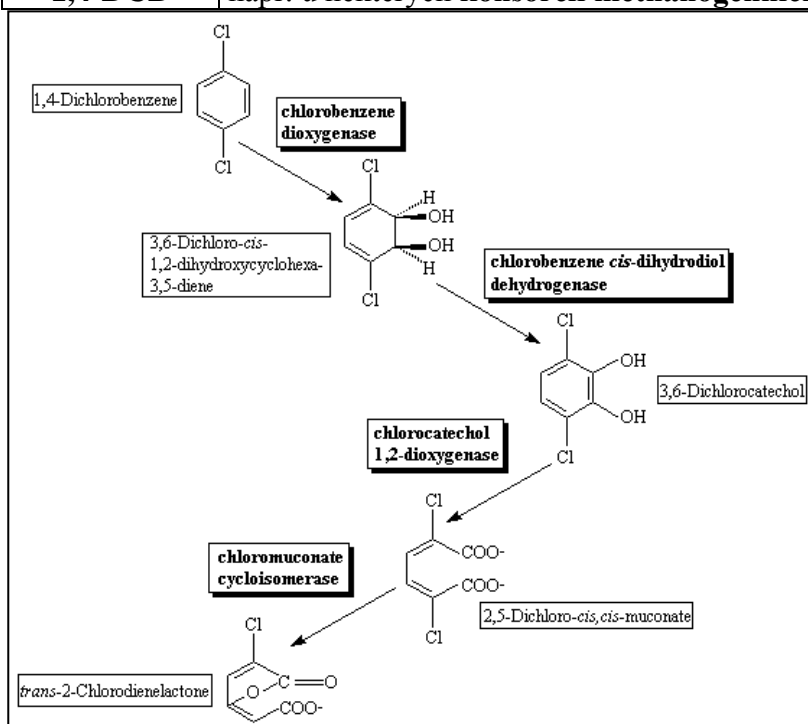


Obrázek 45 : Biodegradace chlorbenzenu
 (Ryan McLeish, Carla Essenberg 2004)^{xxx}

6.4.3.12.5.3 1,4-dichlorbenzen (1,4-DCB)

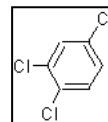


využití 1,4-DCB	Je používán jako insekticid, repelent a meziprodukt při výrobě barviv.
výskyt 1,4-DCB v ŽP	V životním prostředí vykazuje vysokou chemickou stabilitu. Biologická degradace je vhodným procesem, kterým může být eliminován.
vlastnosti 1,4-DCB	<ul style="list-style-type: none"> • Je to bezbarvá tuhá látka. • Pro člověka je středně toxický • Je značně rozpustný v tucích. • Oxidací v játrech je metabolizován na dichlorfenol, který je po konjugaci ve formě glukuronidů a sulfátů vylučován hlavně močí. • Při vysoké expozici se objevuje anémie , poškození jater a poruchy CNS.
aerobní biodegradace	Biodegradace probíhá atakem chlorbenzen-dioxygenasy a po rearomatizaci je vznikající dichlorkatechol rozkládán modifikovým ortho-štěpením.
organismy	Byla popsána jeho biodegradace čistými kulturami rodů <i>Pseudomonas</i> , <i>Alcaligenes</i> . <i>Xanthobacter flavus</i> ho dokáže využívat jako jediný zdroj uhlíku a energie, ale nedokáže růst na jiných chloroaromatických sloučeninách.
anaerobní biodegradace 1,4-DCB	Za anaerobních podmínek probíhá transformace reduktivní dechlorací přes monochlorbenzen na nesubstituovaný benzen např. u některých konsorcií methanogenních bakterií.



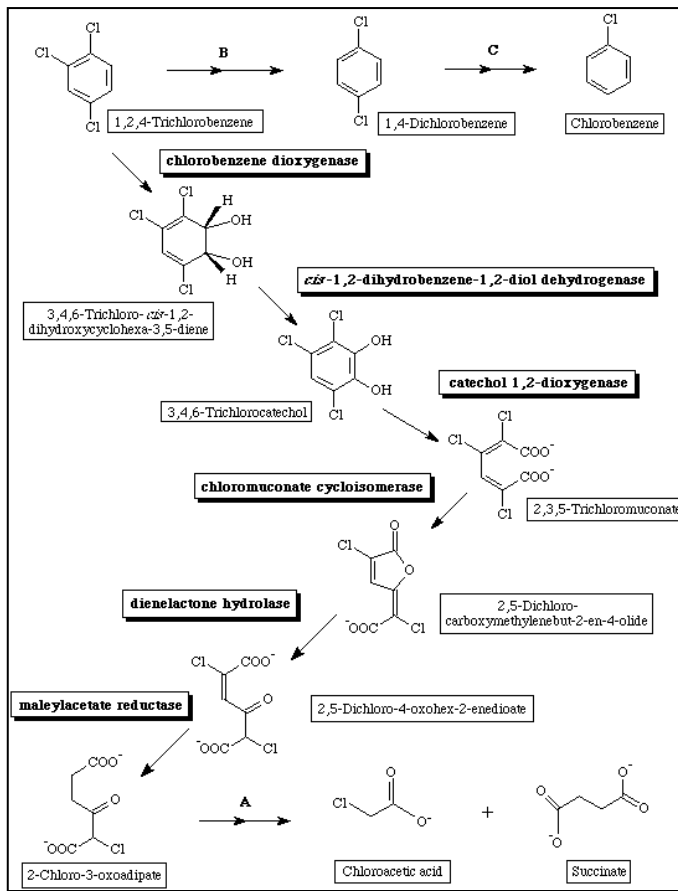
Obrázek 46 : Biodegradace 1,4-dichlorbenzenu

(Jiangbi Liu 2002)^{xxx}



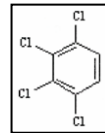
6.4.3.12.5.4 1,2,4-Trichlorbenzen (1,2,4-TCB)

využití 1,2,4-TCB	Užívá se v průmyslu jako nosič k aplikaci barviv do polyesterových materiálů, jako teplosměnné médium , odmašťovací látka , lubrikant , ale také jako insekticid proti termitům atd..
výskyt 1,2,4-TCB v ŽP	Z celkového množství 1,2,4-TCB, který vstupuje do životního prostředí jako polutant z průmyslových procesů se cca 93 % odpařuje do atmosféry, 3 % se nachází v terestrických půdách, 3 % ve vodních sedimentech a 2 % volně ve vodě.
vlastnosti 1,2,4-TCB	<ul style="list-style-type: none"> • Je bezbarvou kapalinou s příjemnou vůní a střední rozpustností ve vodě. • Vykazuje vysokou akutní a chronickou toxicitu vůči rostlinám a vodním živočichům. Byla zjištěna jeho bioakumulace v tkáních ryb. • Pokud je člověk exponován vyššími koncentracemi TCB projevuje se jeho dráždivé účinky na kůži, oči i dýchací cesty.
aerobní biodegradace 1,2,4-TCB	Účinkem mikroorganismů může být za aerobních podmínek úplně mineralizován a sloužit přitom jako jediný zdroj uhlíku a energie . <ol style="list-style-type: none"> 1. nejprve je prostřednictvím dioxygenas a dehydrogenas degradován na odpovídající chlorovaný katechol 2. chlorovaný katechol následně podléhá ortho-štěpení s tvorbou produktů, které jsou zapojeny do citrátového cyklu.
anaerobní biodegradace 1,2,4-TCB	Za anaerobních podmínek může být reduktivně dechlorován přes 1,4-dichlorbenzen na chlorbenzen působením některých mikrobiálních konsorcií.

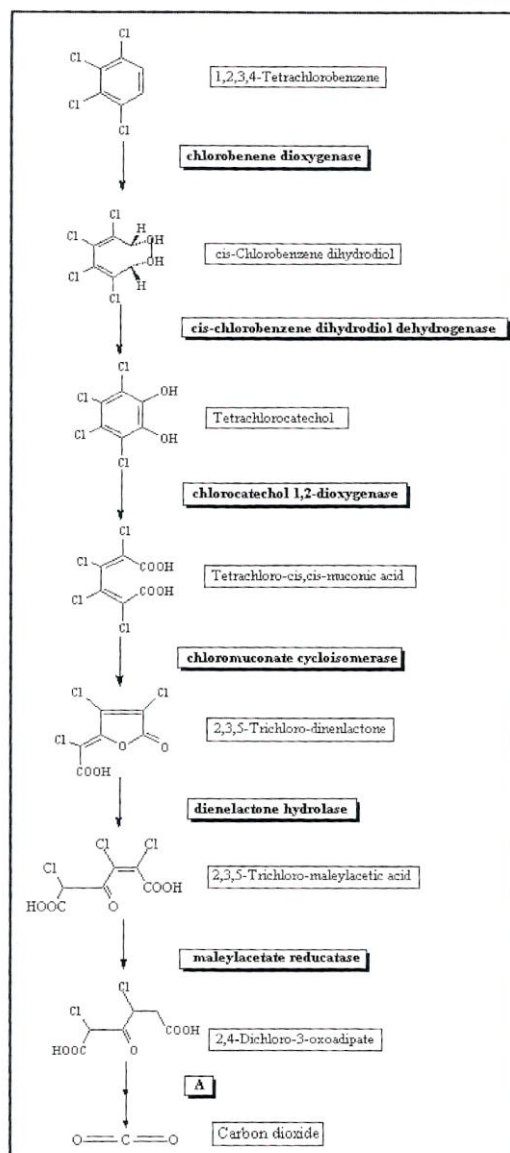


Obrázek 47: Biodegradace 1,2,4-trichlorbenzenu
(Guang Yao 2002)^{xxx}

6.4.3.12.5.5 1,2,3,4-tetrachlorbenzen

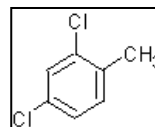


využití 1,2,3,4-TCB	Byl užíván jako komponenta dielektrických kapalin a v organických syntézách.
výskyt	Jedná se o vysoce rekalitrantní polutant
vlastnosti	
aerobní biodegradace 1,2,4-TCB	<i>Pseudomonas chlororapis</i> ho mineralizuje jako jediný zdroj uhlíku a energie.



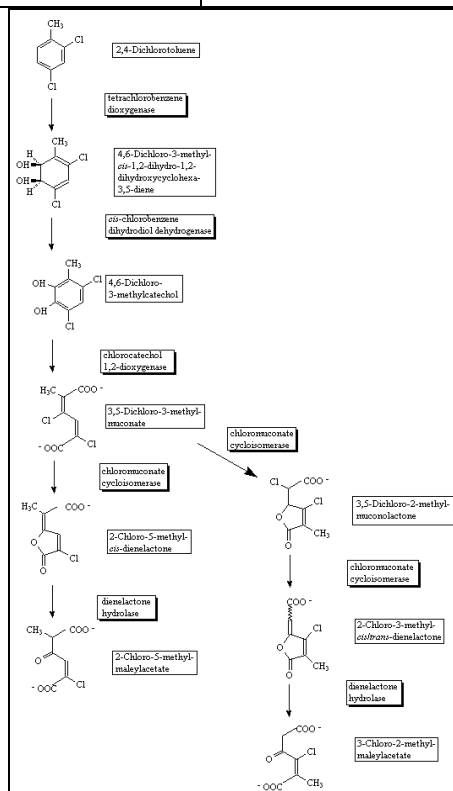
Obrázek 48 : Biodegradace 1,2,3,4-tetrachlorbenzenu

6.4.3.12.5.6 2,4-Dichlortoluen (2,4-DCT)



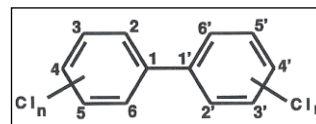
využití 2,4-DCT	Je meziproduktem při syntéze agrochemikálií jako herbicidů a ve farmaceutické výrobě.
výskyt v ŽP	Patří mezi rizikové atmosferické polutanty.
vlastnosti 2,4-DCT	<ul style="list-style-type: none"> • je hydrofobní, takže podléhá adsorpci v půdě a sedimentech. • těkavý • vykazuje střední toxicitu vůči vodním organismům • má střední bioakumulační potenciál.
anaerobní biodegradace	Za anerobních podmínek podléhá reduktivní dehalogenaci a dále je degradován biodegradační drahou jako toluen

2,4-DCT na methylmaleylacetát např. organismem *Ralstonia sp.*



Obrázek 49 : Biodegradace 2,4-dichlortoluenu

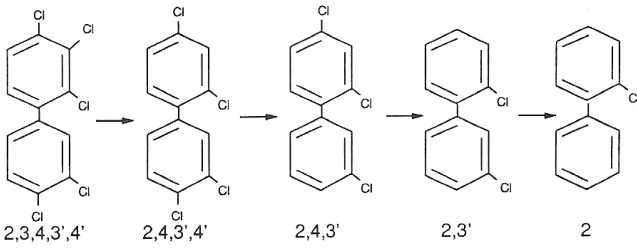
(David Wunder 2003)^{xxx}



6.4.3.12.5.7 Polychlorované bifenily (PCB)

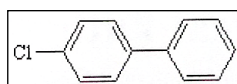
<p>chemická podstata PCB</p>	<p>Jsou odvozeny od bifenylu nahrazením atomů vodíku jedním až deseti atomy chloru . PCB mají sumární vzorec $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, kde n je počet chlorových substituentů. Celkem existuje 209 kongenerů</p>
<p>využití PCB</p>	<p>Byly používány jako :</p> <ul style="list-style-type: none"> • transformátorové oleje • teplotně odolné antikorozní hydraulické kapaliny • izolátory • teplosměnná média • protipožární stabilizátory nátěrových hmot • plastifikátory • součásti tiskařských tuží, barviv a pesticidů • aditiva do cementů a omítek

<p>vlastnosti PCB</p>	<ul style="list-style-type: none"> • bezbarvé až žluté látky podle stupně chlorace • méně chlorované PCB jsou kapaliny, výšechlorované jsou pevné látky • nízká tenze par • vysoká dielektrická konstanta • nízká rozpustnost ve vodě a naopak snadná rozpustnost v organických rozpouštědlech, olejích a tucích - vytvářejí s nimi nepravé komplexní sloučeniny a emulze. • silná hydrofobicita • velký elektrický odpor • vysoká hustota • ohnivzdornost a inertnost Hoří až při teplotách nad 1000 °C. • značná rezistence vůči účinku kyselin a zásad a vůči oxidačně-redukčním přeměnám. Nepodléhají oxidaci běžnými oxidačními činidly a jsou téměř rezistentní vůči hydrolýze a alkohololýze. • Patří k vysoce persistentním organickým polutantům se silným lipofilním charakterem. • snadno vstupují do potravinových řetězců a dochází k výrazné bioakumulaci.
<p>toxická PCB</p>	<ul style="list-style-type: none"> • zvyšuje se s rostoucím počtem chlorových substituentů • závisí také na jejich umístění na bifenyly • nejvíce toxické jsou kongenery substituované v polohách meta- a para-. • PCB mohou poškozovat játra, snižují imunitu, mohou způsobovat poruchy krevního oběhu. • Při jejich spalování při teplotách pod 1000°C z nich mohou vznikat polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany s ještě vyšší toxicitou než původní látky.
<p>principy aerobní biodegradace PCB</p>	<p><i>Furukawa</i> formuloval základní principy degradace PCB na základě vztahu mezi strukturou kongenerů a jejich biodegradovatelností :</p> <ul style="list-style-type: none"> • degradace PCB se snižuje u vícesubstituovaných kongenerů Cl • PCB obsahující dva Cl v ortho poloze na jednom kruhu (2,6-) a na obou kruzích vykazují silnou rezistenci biodegradaci. • PCB obsahující všechny atomy chloru na jednom kruhu jsou obecně degradovány rychleji než kongenery, které mají stejný počet substituentů na obou kruzích • Tetra- a pentachlorfenoly jsou transformovány snadněji, když jeden z kruhů je substituován v polohách 2 a 3. PCB obsahující dva atomy chloru v pozicích 2,3 jednoho kruhu jako 2,3,2',3'-, 2,3,2',5'-,2,4,5,2',3'-chlorobifenyly jsou náchylné k mikrobiálnímu ataku ve srovnání s jinými tetra- a penta-

	<p>chlorobifenyly.</p> <ul style="list-style-type: none"> • počáteční dioxygenace následovaná štěpením kruhu bifenylové molekuly probíhá u nechlorovaného nebo málo chlorovaného kruhu • iniciační dioxygenace obvykle probíhá na nesubstituovaném nebo méně substituovaném aromatickém kruhu bifenyly • PCB s větším počtem chlorových substituentů jsou rezistentnější k mikrobiální degradaci. • aerobní mikrobiální degradace je limitována kongenery s pěti a méně Cl a dvěma sousedními nesubstituovanými C atomy.
<p>3,4-dioxygenasy</p>	<p>Později byla popsána u kmenů <i>Alcaligenes eutrophus</i> H 850, <i>Pseudomonas sp. LB 400</i> degradace kongenerů se substituovanými 2,5-polohami aromatického kruhu 2,5,2',5'-tetrachlorbifenyly díky přítomnosti 3,4-dioxygenasy, což vedlo k dalšímu prohloubení poznatků o vztazích mezi strukturou kongeneru a jeho biodegradabilitou :</p> <ul style="list-style-type: none"> • tetra- a pentachlorfenoly substituované v polohách 2,5 jsou degradovány snáze než méně chlorované kongenery chlorované v para-polohách (polohy 4,4') • mnoho diortho-substituovaných kongenerů (2,2'-dichlor, 2,3,6- a 2,5,2'-trichlor a 2,5,2',5'-tetrachlorbifenyly) je degradováno rychleji. • 2,4,4' a 2,5,4'-trichlorbifenyly jsou degradovány cestou ataku a štěpení disubstituovaného kruhu za vzniku 4-chlorbenzoátu <p>Poloha substituentu na metabolisovaném kruhu zvyšuje účinnost degradace v pořadí : ortho- > meta- > para-</p> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;"> <chem>Clc1ccc(Cl)c2cc(Cl)ccc12 >> Clc1ccc(Cl)cc2cc(Cl)ccc12 >> Clc1ccc(Cl)cc2ccccc12 >> Clc1ccc(Cl)cc2ccccc12 >> Clc1ccccc1c2ccccc2</chem> </p> <p style="text-align: center;"> 2,3,4,3',4' 2,4,3',4' 2,4,3' 2,3' 2 </p> </div> <p>Obrázek 50 : Biodegradace PCB</p>
<p>aerobní biodegradace méně chlorovaných kongenerů PCB</p>	<p>Méně chlorované kongenery PCB mohou být aerobně mineralizovány. Monochlorbifenyly tak mohou být degradujícími mikroorganismy využívány jako jediný zdroj uhlíku a energie. Typickými meziprodukty rozkladu jsou chlorkatecholy, které jsou pak dále rozkládány modifikovanou ortho- metabolickou drahou. První reakce katabolické dráhy pro štěpení chlorkatecholu jsou stejné jako pro štěpení katecholu za vzniku 3-oxoadipátu. Ortho-štěpení katecholu nebo chlorkatecholu vede nejprve ke vzniku cis,cis-mukonátu nebo jeho substituovaného derivátu.</p>

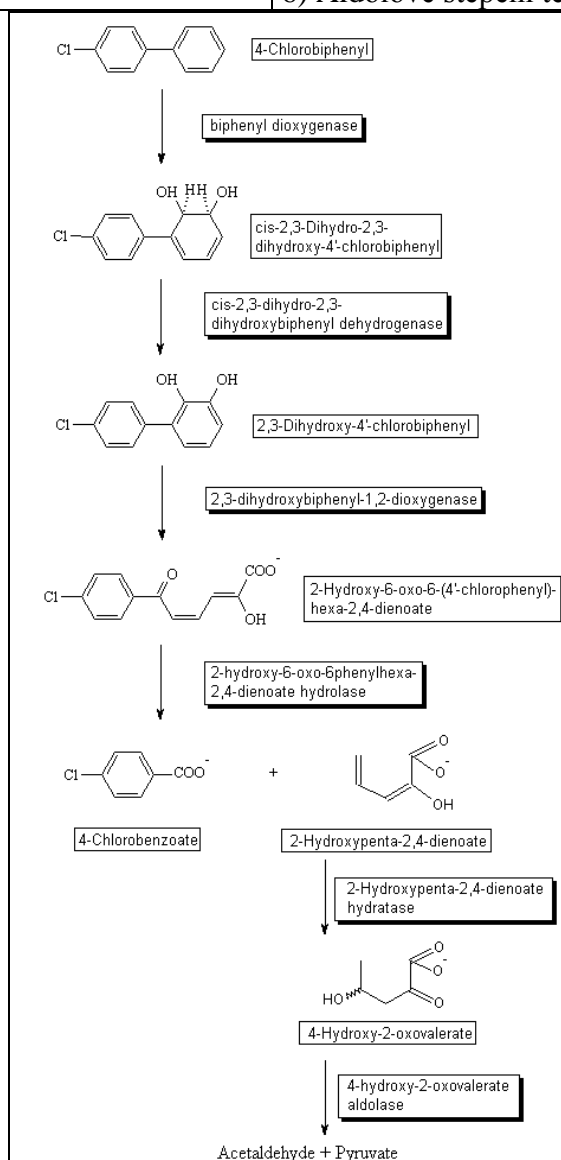
	<p>Cis,cis-mukonát je pak cykloizomerizován za vzniku mukonolaktonu, relativně stabilního intramolekulárního esteru.</p> <p>Další cykloisomerací mukonolaktonu vzniká 3-oxoadipát-enol-lakton.</p> <p>Ten podléhá hydrolyze, jejímž produktem je 3-oxoadipát</p> <p>3-oxoadipát je dále metabolitován prostřednictvím citrátového cyklu.</p> <p>Chlor-cis,cis-mukonáty podléhají také cykloisomeraci navíc doprovázené eliminací chloridového aniontu za vzniku dien-laktonů a chlor-dien-laktonů. Ty mohou být hydrolyzovány za katalýzy dien-laktonhydrolasou na maleylacetát a 2-chlormaleylacetát.</p>
<p>organismy biodegradující PCB</p>	<p>G⁻ půdní bakterie zahrnující rody <i>Pseudomonas</i>, <i>Acinetobacter</i>, <i>Achromobacter</i>, <i>Alcaligenes</i>, <i>Moraxella</i>, <i>Acetobacter</i> G⁺ bakterie jako <i>Arthrobacter sp.</i> a <i>Corynebacterium sp.</i> Geny zodpovědné za degradaci chlorkatecholů jsou kódovány na degradačních plazmidech, které mohou přecházet mezi jednotlivými bakteriálními druhy. Poprvé byly popsány u kmene <i>Pseudomonas sp.</i> Dokáže využít bifenyly jako jediný zdroj uhlíku a energie a kometabolizovat celou řadu PCB na 3-chlorbenzoovou kyselinu prostřednictvím dioxygenace aromatického kruhu a meta-štěpení.</p>
<p>anaerobní biodegradace PCB</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Více chlorované bifenyly jsou odbourávány kombinací anaerobní a aerobní biodegradace. • Anaerobní bakterie mohou atakovat pouze kongenery obsahující dva a více atomů chloru • Dechlorují přednostně v polohách meta- a para-, čímž dochází k snižování toxicity a jsou kumulovány v poloze ortho-substituované chlorbenzoáty, které mohou působit na další rozklad inhibičně. • Biodegradace má charakter kometabolismu. Ten představuje pro biodegradující organismus zisk energie a musí být podporován přítomností bifenyly, který slouží jako růstový substrát a induktor biodegradujících enzymů.

6.4.3.12.5.8 4-chlorbifenylyl



využití 4-chlorbifenyly	Je používán jako modelový substrát při výzkumu degradace PCB aerobními bakteriemi .
výskyt	
vlastnosti	
biodegradace 4-chlorbifenyly	1) Nesubstituovaný kruh bifenyly je aktivován inkorporací dvou hydroxylů na cis-2,3-dihydro-2,3-dihydroxy-4'-chlorbifenylyl

- za katalýzy bifenyyl dioxygenasou
- 2) Následuje rearomatizace dehydrogenací na 2,3-dihydroxy-4'-chlorbifenyl.
 - 3) Aromatický kruh je štěpen po ataku 1,2-dioxygenasy
 - 4) Následuje další rozklad na 4-chlorbenzoát a 2-hydroxypenta-2,4-dienoát.
 - 5) Ten po adici vody poskytuje 2-hydroxypenta-2,4-dienoát.
 - 6) Aldolové štěpení této látky poskytuje acetaldehyd a pyruvát.



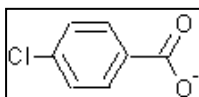
Obrázek 51 : Biodegradace 4-chlorbifenylu
(Dong Jun Oh 2002)^{xxx}

6.4.3.12.6 Chlorované aromatické karboxylové kyseliny (chlorbenzoáty)

6.4.3.12.6.1 Chlorbenzoáty - biodegradace

výskyt chlorbenzoátů	Chlorbenzoáty vznikají jako majoritní metabolity při biodegradaci PCB Do životního prostředí se též dostávají jako herbicide a produkty jejich biodegradace.
využití	
vlastnosti	
biodegradace chlorbenzoátů	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorbenzoáty substituované v ortho- poloze jsou atakovány o-chlorbenzoát-1,2-dioxygenasou. • Spontánně dochází k dehalogenační dekarboxylaci za uvolnění CO₂ a HCl a za vzniku 1,2-benzendiolu (např. <i>Pseudomonas cepacia</i>, <i>Pseudomonas aureginosa</i>)
	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorbenzoáty substituované v poloze meta- jsou oxidovány za katalýzy dioxygenasou (benzoát-1,2-dioxygenasou) a dekarboxylovány na chlorbenzendioly. • Chlorbenzendioly jsou metabolisovány modifikovanou ortho-dráhou na 2-chlor-cis,cis-mukonovou kyselinu. • Probíhá spontánní cyklizace na cis-5-karboxy-2,4-pentadien-4-olid
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Chlorbenzoáty substituované v para-poloze podléhají hydrolytické dehalogenaci za katalýzy příslušnou dehalogenasou. 4-chlorbenzoyl-CoA tak přechází na na 4-hydroxybenzoát. 2. Po aktivaci s koenzymem A na 4-hydroxybenzoyl-CoA následuje hydrolyza na 4-hydroxybenzoát. 3. Hydroxylace 4-hydroxybenzoátu monooxygenasou vede k tvorbě protokatechátu. 4. Aromatický kruh protokatechátu je štěpen po ataku dioxygenasou ortho-nebo meta- štěpením.
biodegradující organismy	Jsou degradovány především G- půdními bakteriemi např. <i>Pseudomonas</i> a bakteriemi rodu <i>Alcaligenes</i> , <i>Acinetobacter</i> , <i>Achromobacter</i> atd.

6.4.3.12.6.2 4-chlorbenzoát



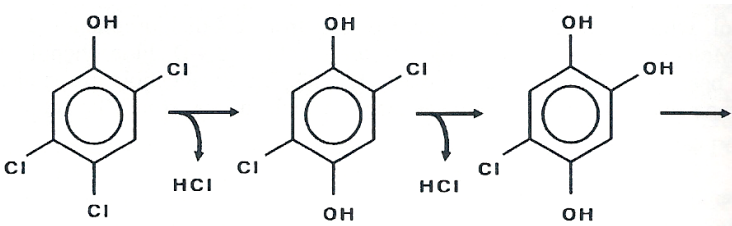
výskyt 4-chlorbenzoátu	Je klíčovým intermediátem aerobní biodegradace polychlorovaných bifenyly .
využití 4-chlorbenzoátu	4-chlorobenzoát je meziproduktem při výrobě barviv, fungicidů, léčiv a dalších organických chemikálií a ochrannou látkou pro adheziva a nátěry.
vlastnosti	

biodegradace	
--------------	--

6.4.3.12.7 Chlorfenoly

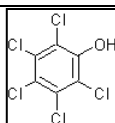
výskyt chlorfenolů	<ul style="list-style-type: none"> Jsou důležitými meziprodukty při syntéze herbicidu 2,4-dichlorfenoxyoctové kyseliny a 2,4,5-trichlorfenoxyoctové kyseliny.
	<ul style="list-style-type: none"> Jsou produkty chlorace pitné vody obsahující huminové látky
	<ul style="list-style-type: none"> Vznikají při hoření organického materiálu v přítomnosti chloru zejména při hoření čerstvého dřeva a při spalování městských pevných odpadů
	<ul style="list-style-type: none"> Tvoří se při chemickém bělení chlorem.
	<ul style="list-style-type: none"> Nejsou jen antropogenního původu např. 2,6-dichlorfenol je feromonem klíšťat.
využití chlorfenolů	<ul style="list-style-type: none"> Chlorfenoly jsou používány k ochraně čerstvě pokáceného dřeva proti houbám a dlouhodobé ochraně dřevní kulatiny, železničních pražců a stavebního dřeva.
	<ul style="list-style-type: none"> Slouží též jako biocidní přípravky přidávané do barev a olejů.
vlastnosti chlorfenolů	<ul style="list-style-type: none"> Jsou to krystalické látky s bodem varu nad 200°C (kromě 2-chlorfenolu) Jsou slabými kyselinami s nárůstem disociační konstanty s počtem chlorových substituentů. S rostoucím počtem substituentů chloru narůstá jejich hydrofobní charakter. Snižuje se tedy jejich rozpustnost ve vodě a narůstá jejich sorpce na povrchu nepolárních látek. Chlorfenoly jsou v prostředí daleko stabilnější než nesubstituovaný fenol . Chlorfenoly mají charakteristický štiplavý zápach Jsou nehořlavé. Při vyšších teplotách se rozkládají na CO, CO₂ a HCl. Silně dráždí sliznice a oči. Toxicita chlorfenolů je podmíněna jejich schopností rozpojovat oxidační fosforylaci ADP na ATP v respiračním řetězci. Toxicita chlorfenolů narůstá s rostoucím stupněm chlorace. Obecně vzato jsou imunotoxické a embryotoxické. Mají fytotoxické účinky.
principy biodegradace	<ul style="list-style-type: none"> Mono- a dichlorfenoly jsou obvykle degradovány aerobně hydroxylací na chlorkatecholy se spontánní dechlorací po ortho-štěpení chlorkatecholů Trichlor- a polychlorfenoly jsou degradovány aerobně na para-hydrochinony s následnou dechlorací před štěpením aromatického kruhu. všechny chlorfenoly (mono- až pentachlorfenoly) lze

<p>chlorfenolů</p>	<p>degradovat za anaerobních podmínek různými mikrobiálními konsorcií.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Degradace je iniciována reduktivní dechlorací následovanou štěpením aromatického kruhu. • Pokud se zvyšuje počet chlorových substituentů snižuje se rychlost aerobní degradace a naopak je snazší degradace anaerobní sloučeniny, které obsahují meta-chlorové substituenty. 3- chlor- nebo 2,4,5-trichlorfenoly jsou persistentnější za aerobních podmínek než sloučeniny nesubstituované v meta- poloze k hydroxylové skupině. • Úplná destrukce v půdě za aerobních podmínek byla zjištěna za 2 dny u fenolu, 14 dní u 2-chlorfenolu, 9 dní u 4-chlorfenolu více než 72 dní u 3-chlorofenolu a více než 72 dní u pentachlorfenolu.
<p>aerobní biodegradace chlorfenolů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Dehalogenace fenolů s nízkým počtem atomů chloru mono- a dichlorfenolů nastává po zavedení hydroxyskupin atakem oxygenas a následném rozštěpení aromatického jádra. • Monochlorfenoly jsou degradovány přes chlorpyrokatecholy. • V houbách je pro degradaci polychlorovaných fenolů potřebná přítomnost lignin- a mangan-peroxidasového systému. <p>• Společným krokem u aerobních organismů je adice hydroxyskupiny za účasti kyslíku a katalýzy oxygenasami. Probíhá oxygenace fenolu fenolhydroxylasovými enzymy za tvorby pyrokatecholu.</p> <p>• Sloučeniny pyrokatecholového typu jsou obecně intermediáty biodegradace nejen fenolických sloučenin, ale též při biodegradaci benzenových jader a bifenyků.</p> <p>• Substituce aromatického jádra dvěma hydroxyskupinami v ortho- poloze umožňuje enzymatické rozštěpení kruhu mezi dvěma kyslíkovými atomy (ortho-štěpení) a vznik organických kyselin. Ty podléhají dalšímu odbourávání za vzniku metabolitů, které se mohou zapojit do cyklu trikarboxylových kyselin.</p> <p>Štěpení aromatického jádra může nastat též mezi C2-hydroxylem a sousedním atomem uhlíku tzv. meta-štěpení. Metabolity meta-štěpení mohou být toxické a inhibovat další biodegradaci.</p>
<p>aerobně biodegradující organismy</p>	<p>bakterie druhu <i>Alcaligenes sp., Pseudomonas putida, Pseudomonas sp., Agrobacterium radiobacterm, Arthrobacter sp., Flavobacterium sp., Desulfovibrio sp., Sphingomonas sp., Mycobacterium chlorophenolicum, Rhizobium sp.</i> atd.</p> <p>kvasinky druhu <i>Rhodotorula rubra, Candida maltosa, Cryptococcus elinovii</i></p> <p>dřevokazné houby např. <i>Phanerochaete chrysosporium</i> a <i>Trametes versicolor.</i></p> <p>Jednotlivé kmeny mají odlišnou substrátovou specifitu a mechanismus biodegradace. Některé degradují mono- a dichlorfenoly, jiné preferují tri-, tetra- a pentachlorfenoly.</p>

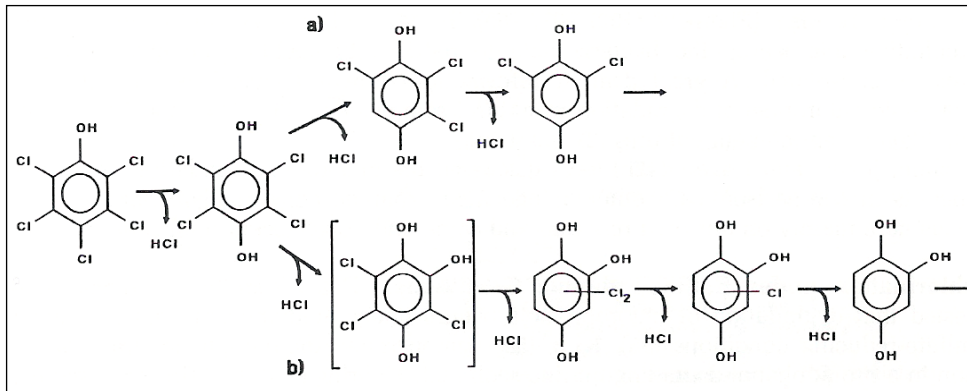
<p>anaerobní biodegradace chlorfenolů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Anaerobní bakterie dechlorují chlorfenoly redukčně, ale neatakují aromatický kruh. • Polychlorované fenoly jsou dechlorovány cestou hydroxylace spočívající v substituci chloru hydroxylem ještě před rozštěpením kruhu a cestou redukční dechlorace. Teprve po odstranění části halogenových substituentů následuje štěpení aromatického jádra. Hlavním meziproduktem při štěpení tri-,tetra- a pentachlorfenolů jsou chlorované hydrochinony. • Při redukční dechloraci jsou přednostně odstraňovány chlorové substituenty v ortho a para-polohách. Po počáteční o-dechloraci vzniká 3,4,5-trichlorfenol. Následuje p-dechlorace na 3,5-dichlorfenol. • Dechlorační dráhy se mohou u různých mikrobiálních konsorcií lišit. Často nedochází k úplné dechloraci a v prostředí se hromadí di-, tri- a tetrafenoly. • Dechlorace byla studována především na methanogenních kulturách s využitím odpadních kalů, sedimentů a půdy jako inokula  <p>Obrázek 52 : Dechlorace chlorfenolů</p>
<p>faktory ovlivňující biodegradaci chlorfenolů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Rozpustnost ve vodě se u chlorfenolů snižuje se zvyšováním počtu chlorových substituentů • rozdělovací koeficient oktanol-voda - určuje hydrofobnost a tím i tendenci k bioakumulaci a možnost adsorpce na hydrofobní matrice. • Adsorpční koeficient souvisí s tendencí nacházet se ve vodné nebo pevné fázi. Sorpce PCP na pevné částice je značná zvyšuje se s rostoucím pH. • Poločas degradace se pohybuje v rozmezí 10-120 dní a závisí na typu sloučeniny a podmínkách, za kterých se látka nachází v půdě . • teplota - optimální je 25-35°C • přítomnost kyslíku • optimální pH • dostatek základních živin • vazba na jílové materiály a půdní humus -zatímco až 78% PCP zůstává vázáno po mikrobiálním ataku v huminových kyselinách, sorpce chloraromátů na jílové materiály je v porovnání s organickou hmotou daleko nižší (cca 19%)

	<ul style="list-style-type: none"> • sorpce na organické i anorganické půdní komponenty - velikost sorpce závisí na pH půdy a narůstá při pH nad 6. • množství a kvalita půdní organické hmoty Půdy bohaté na humus disponují vyšší sorpcí chloraromátů (PCP) bez vlivu pH. Podtřída fenolových oxidas (katalasy), je schopna vázat xenobiotika do huminových sloučenin v půdě. Xenobiotické fenoly mohou vytvářet kovalentní vazby s půdním humusem, což vede k jejich imobilizaci a stabilizaci. Během vytváření kovalentních vazeb mezi chlorfenoly a huminovými kyselinami dochází k uvolňování chlóru z chlorfenolů (dehalogenaci).
--	---

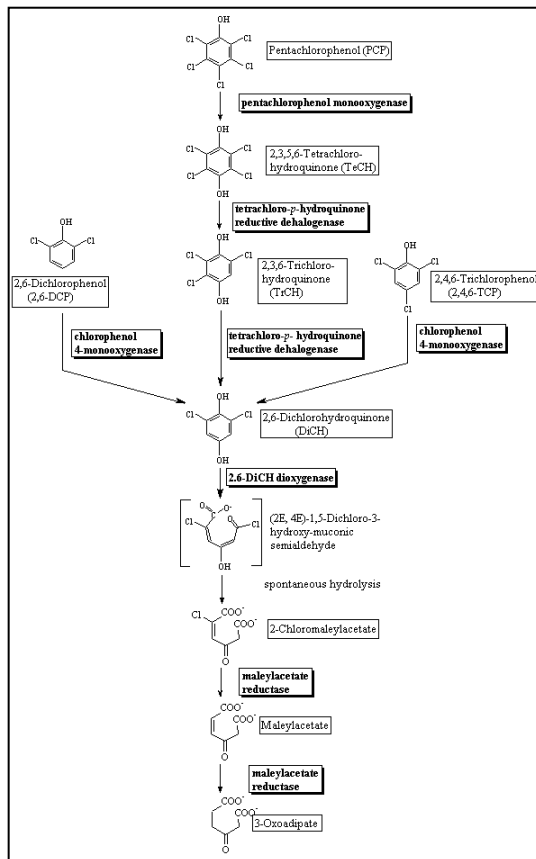
6.4.3.12.8 Pentachlorfenol (PCP)



využití PCP	<ul style="list-style-type: none"> • Byl aplikován jako herbucid, insekticid a fungicid. Sloužil hlavně k ochraně dřeva před houbami a dřevokazným hmyzem. Byl používán k dlouhodobé ochraně dřevní kulatiny, železničních pražců stavebního dřeva. • Byl používán též jako biocidní prostředek di barev a různých druhů olejů • jako herbucid při pěstování rýže.
výskyt PCP v ŽP	PCP v půdě se nachází jako degradační produkt pesticidů lindanu, pentachlorbenzenu, fenoxycetové kyseliny a hexachlorbenzenu.
vlastnosti PCP	Je rozpustný ve většině organických rozpouštědel a mírně rozpustný též ve vodě
	Je značně těkavý .
	<ul style="list-style-type: none"> • Je akutně toxický pro savce, rostliny a mnoho mikroorganismů. Do těla se dostává vdechováním, požitím nebo absorpcí přes pokožku. • Zasahuje mimo jiné do tvorby ATP oxidativní fosforylací. • K symptomům otravy patří podráždění očí, nosní dutiny, hltanu, dýchací problémy, hyperglykémie, hypertenze, kardiovaskulární problémy a dermatitidy.
aerobní biodegradace PCP	<ul style="list-style-type: none"> • Existují bakterie rezistentní k vysokým koncentracím PCP a schopné ho mineralizovat na CO₂ a chloridy. • Prvním krokem je oxygenace fenolu fenolhydroxylasovými enzymy za tvorby pyrokatecholu-společného meziprojektu odbourávání fenolických sloučenin. • Následuje ortho štěpení za vzniku organických kyselin, které podléhají další biodegradaci na metabolity, které vstupují do citrátového cyklu.
anaerobní biodegradace PCP	<ul style="list-style-type: none"> • Klíčovou reakcí je redukční dechlorace. • Přednostně jsou odstraňovány chlory v o- a para- polohách.



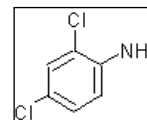
Obrázek 53 : Dehalogenace pentachlorofenolu



Obrázek 54 : Biodegradace pentachlorofenolu

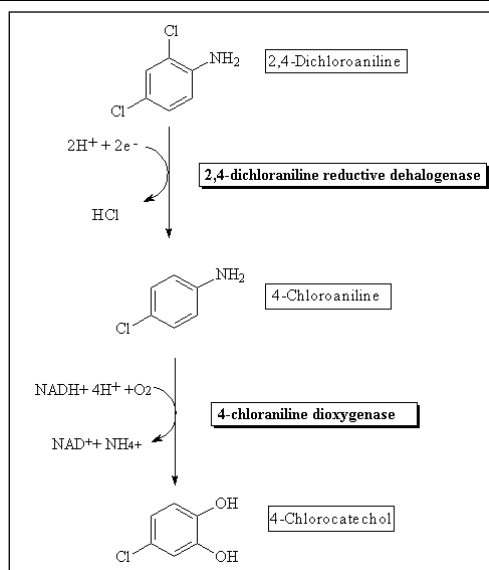
(Larry Wackett 2002)^{xxx}

6.4.3.12.9 2,4-dichloranilin (2,4-DCA)



využití	Je používán jako meziprodukt při výrobě barviv,
výskyt 2,4-DCA	Je metabolitem při biodegradaci některých kontaktních herbicidů.

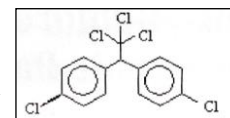
<p>vlastnosti 2,4-DCA</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Je to bezbarvá krystalická pevná látka s charakteristickým zápachem. • Je částečně toxický pro vodní organismy • U člověka se objevuje po kratší expozici lehčí podráždění kůže a očí, nauzea, dechová nedostatečnost s modráním kůže, rtů či konečků prstů. Při prolongované expozici se vytváří methemoglobin, který redukuje přenos kyslíku v krevním řečišti a vede rychle k smrti..
<p>principy biodegradace 2,4-DCA</p>	<ul style="list-style-type: none"> • V půdě je degradován relativně pomalu. Příliš se nesorbuje na půdní částice a přechází snadno do podzemních vod. 1. Prvním krokem biodegradace je dechlorace reduktivní dehalogenací za odstranění chloru z ortho-polohy a tvorby 4-chloranilinu. 2. 4-chloranilin je oxidativně deaminován na 4-chlorocatechol. 3. 4-chlorocatechol je následně degradován modifikovaným ortho-štěpením. <p>Meta- štěpení chlorovaných anilinů poskytuje „dead end“ produkty. Katabolické enzymy jsou schopny vzhledem k nižší substrátové specifitě degradovat benzoáty, fenoly či anilin, ale nejsou účinné při degradaci chlorovaných analogů.</p>



Obrázek 55 : Biodegradace 2,4-dichloranilinu

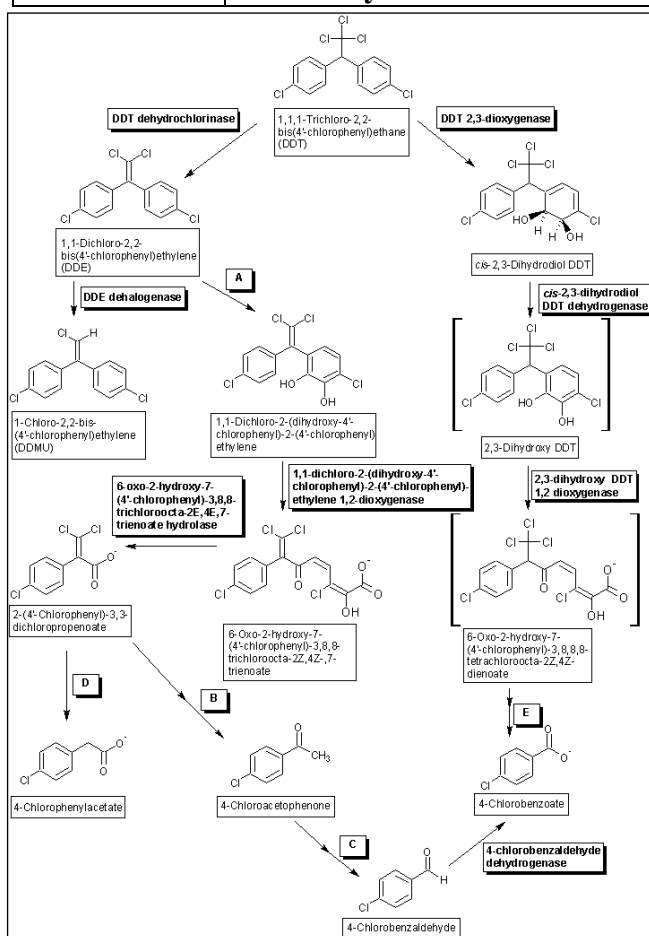
(Ike W. Bradlich 2002)^{xxx}

6.4.3.12.10 DDT 1,1,1-trichlor-2,2-bis-(4'-chlorfenyl) ethan

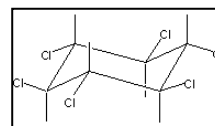


<p>využití</p>	<p>DDT byl prvním chlorovaným organickým insekticidem.</p>
<p>výskyt</p>	<p>Je široce rozšířeným perzistentním xenobiotickým kontaminantem.</p>
<p>vlastnosti DDT</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Je to vysoce hydrofobní krystalická bezbarvá látka. • Ve vodě je prakticky nerozpustný. Vykazuje vysokou rozpustnost v tucích nepolárních organických rozpouštědlech.

	<ul style="list-style-type: none"> • DDT je rekalcitrantem vzhledem k přítomnosti trichlormethylové skupiny. • Deponuje se především v tukové tkáni. • Má značně dlouhý biologický poločas (2-15 let).
<p>principy aerobní biodegradace DDT</p>	<p>Bylo popsáno několik aerobních drah odbourání v různých organismech . Po dehalogenaci na DDE - 1,1-dichlor-2,2-bis-(4'-chlorfenyl) ethan pokračuje biodegradace atakem dioxygenasou v ortho- a meta- pozicích. Vzniká tak 2,3-dihydrodiolový intermediát.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Degradace houbami bílé hniloby - ligninasy katalyzují oxidaci benzylového uhlíku hydroxylací za tvorby terciárního alkoholu dikofolu. Ten následně podléhá oxidativní degradaci, jelikož vložení OH- skupiny na C-1 DDT učiní trichlormethylovou skupinu labilní, což umožňuje štěpení a následný mikrobiální metabolismus. • Ve srovnání s primárními a sekundárními alkoholy se terciární alkoholy obecně obtížně oxidují z důvodu sterické nepřístupnosti. Následuje reduktivní dechlorace dikofolu až na dibenzofenon (DBP). <p>Biodegradace DDT u bakterií probíhá obdobným způsobem s postupnou reduktivní dechlorací trichlormethylové skupiny následovanou oxidací na karboxylovou kyselinu, která podléhá dekarboxylaci na DBP.</p>

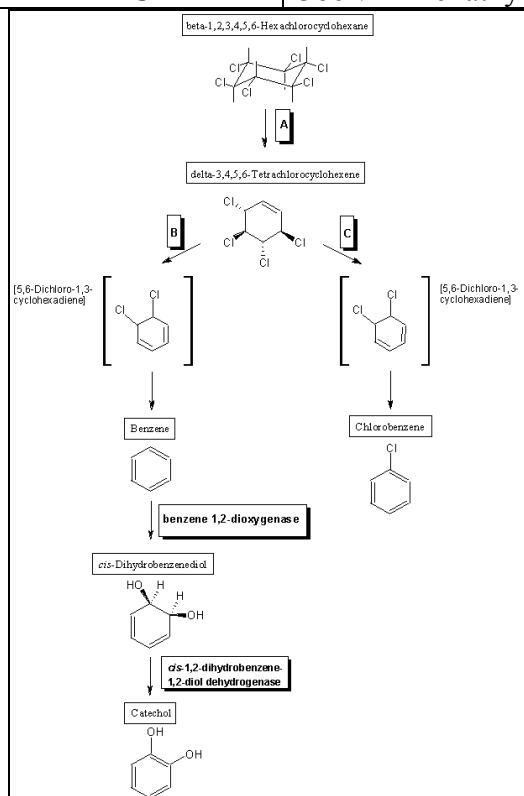


Obrázek 56 : Biodegradace DDT
(Jingfeng Feng 2002)^{xxx}



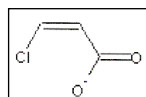
6.4.3.12.11 1,2,3,4,5,6 – hexachlorocyclohexan (HCH)

Využití HCH HCH	<ul style="list-style-type: none"> Byl používán jako insekticid - lindan tj. γ-hexachlorocyclohexan.
výskyt HCH v ŽP	Způsobuje závažné znečištění půdy v zemědělsky obdělávaných oblastech.
vlastnosti HCH	<ul style="list-style-type: none"> Je tvořen několika isomery α, β, γ a δ- HCH. Působí toxicky zejména na CNS Způsobuje poškození zrakových nervů. poškozuje játra Akutní otrava se projevuje bolestmi hlavy a křečemi.
aerobní biodegradace HCH	Aerobní biodegradace mineralizuje α-, γ-, a δ- HCH, zatímco β- isomer je perzistentní.
anaerobní biodegradace HCH	Biodegradace β-izomeru probíhá za anaerobních podmínek na benzen a chlorbenzen. Obě vzniklé látky mohou být dále aerobně odbourávány.

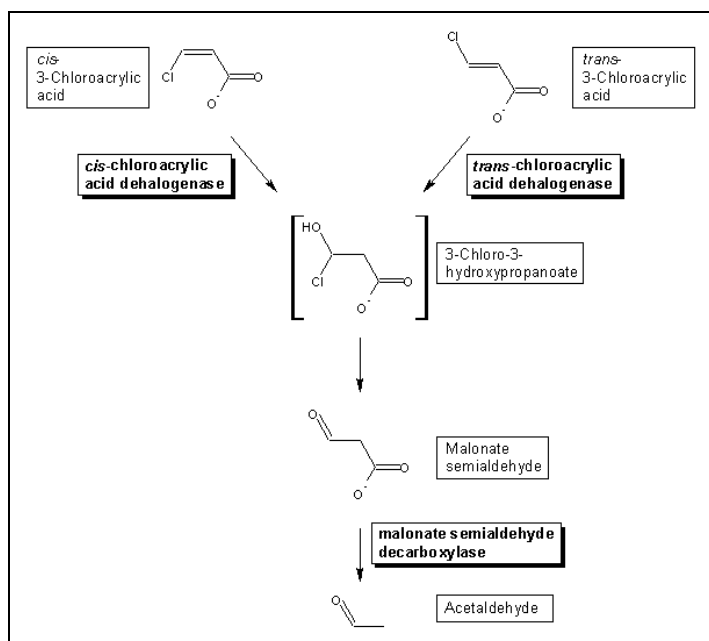


Obrázek 57 : Biodegradace β -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexanu (HCH)
(Peter Middeldorp, Ryan mc leish, meaghan Fitzgerald 2004)^{xxx}

6.4.3.12.12 3- chlorakrylová kyselina



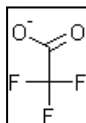
výskyt	Vyskytuje se v podobě cis- a trans- isomeru.
využití	
vlastnosti	
biodegradace	<p><i>Burkholderia cepacia</i> je schopna využít oba isomery jako jediný zdroj uhlíku a energie.</p> <ul style="list-style-type: none"> • 3-chlorakrylová kyselina je dehalogenována přes nestálý hydroxyderivát na semialdehyd kyseliny malonové. • Ten dekarboxylací poskytuje acetaldehyd.



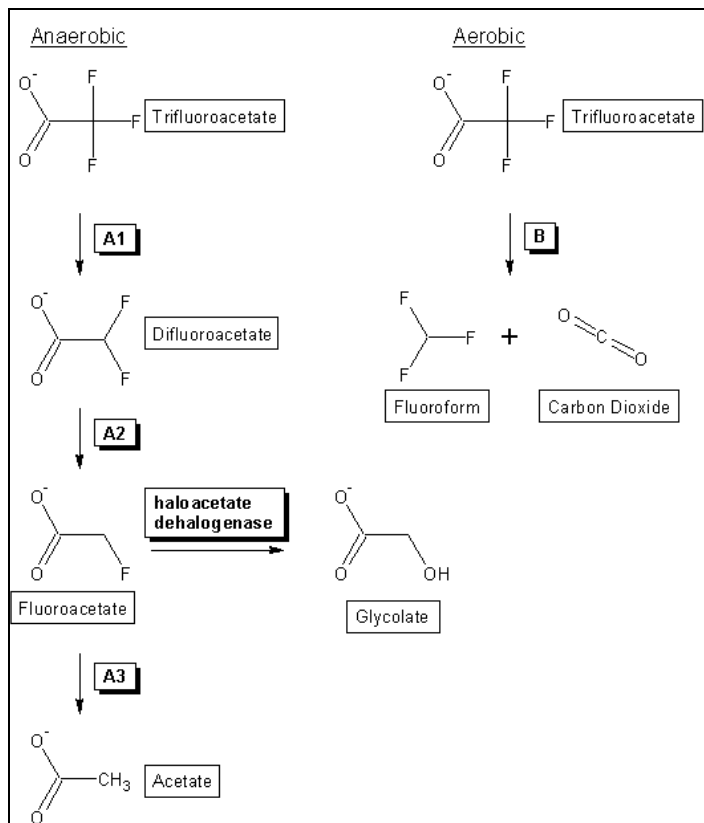
Obrázek 58 : Biodegradace 3-chlorakrylové kyseliny

(Melissa A., Mc Cornack, Ryan McLeish, Jenny Kang 2004)

6.4.3.12.13 Trifluoracetát



výskyt trifluoracetátu	Je produkován atakem hydroxylových radikálů v troposféře na HCF a HCFC . Trifluoracetát je deponován na zemském povrchu a mikrobiálně metabolisován .
využití	
vlastnosti	
aerobní biodegradace	Aerobně je degradován na CO₂ a fluorofom (např. <i>Moraxella sp.</i>), látku poškozující ozonosféru. Má delší atmosferický poločasem než trifluoracetát
anaerobní biodegradace	Anaerobně je přeměňován přes difluoroacetát a fluoroacetát na acetát .

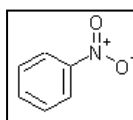


Obrázek 59 : Biodegradace trifluoroacetátu
 (Jennifer Dommer, carla Essenberg 2004)^{xxx}

6.4.3.13 Nitroderiváty uhlovodíků

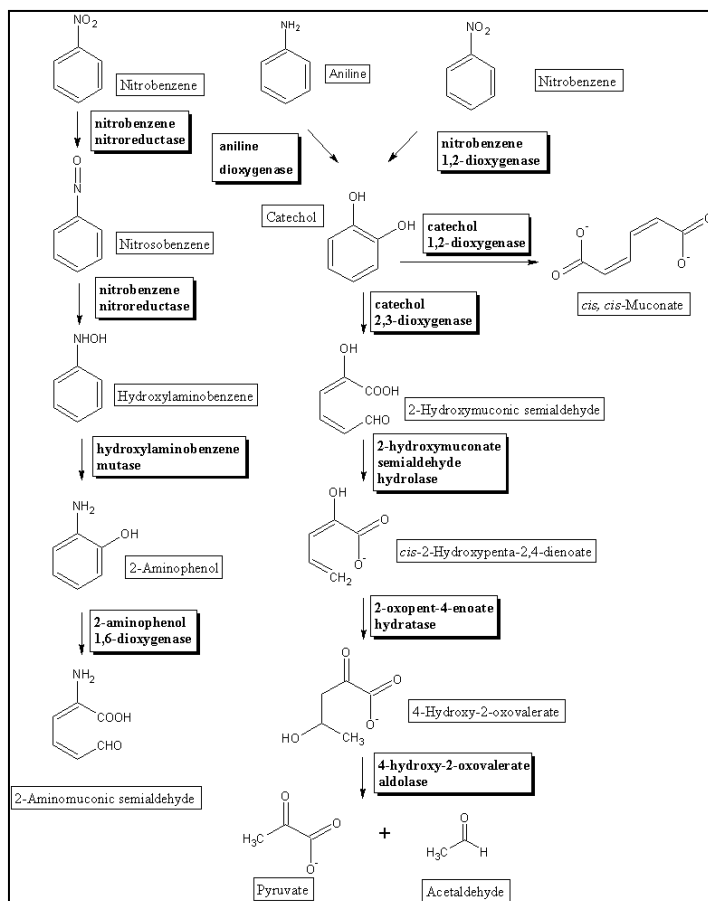
Nitroderiváty	
výskyt nitroderivátů uhlovodíků	<ul style="list-style-type: none"> • odpadní vody z ropných rafinerií • termické zpracování uhlí • výroba barviv, nitrosloučenin, pesticidů, výbušnin • provozy barvářského a textilního průmyslu • výplachové vody z mytí těchto provozů • skládky odpadů • staré ekologické zátěže • výfukové plyny • cigaretový kouř
využití	
vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • Mají mutagenní a karcinogenní účinky (zejména přispívají k výskytu nádorů jater, plic a prsu, ledvin) • Ke karcinogenezi přispívá tvorba kovalentních aduktů s DNA.
aerobní biodegradace	
anaerobní biodegradace	

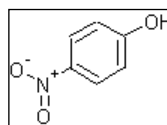
6.4.3.13.1 Nitrobenzen



výskyt	
využití	<ul style="list-style-type: none"> • rozpouštědlo a důležitý meziprodukt v chemickém průmyslu
vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • nažloutlá, vysokovroucí kapalina s relativně vysokou tenzí par s charakteristickým zápachem po mandlích
aerobní biodegradace	<p>2,3-dioxygenasovou reakcí jsou vloženy dva kyslíky do benzenového jádra a dochází k jeho štěpení na semialdehyd 2-hydroxymukonové kyseliny.</p> <p>Tento meziprodukt je katabolizován na 4-hydroxy-2-oxo-valerát, který podléhá aldolovému štěpení za vzniku pyruvátu a acetaldehydu.</p> <p>Jako jediný zdroj uhlíku a energie dokáže využívat nitrobenzen např. <i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i> a <i>Comamonas sp.</i></p>
anaerobní	1) Za katalýzy nitrobenzen nitroreduktasou přechází

biodegradace	nitrobenzen přes nitrosobenzen na hydroxylaminobenzen. 2) Ten isomeruje za katalýzy příslušnou mutasou na 2-aminofenol. 3) Další biodegradace probíhá aerobně štěpením aromatického jádra za katalýzy 1,6-dioxygenasou na semialdehyd 2-aminomuconové kyseliny
---------------------	--

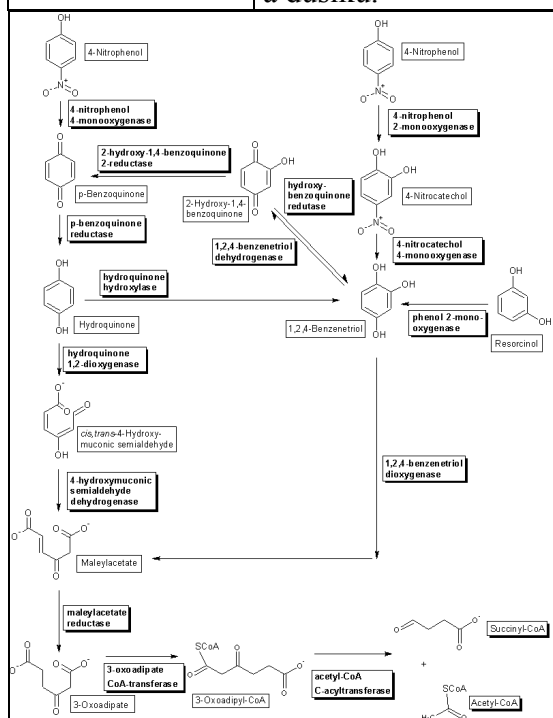

Obrázek 60 : Biodegradace nitrobenzenu

 (Hugh McTavish, Dave Roe 2004)^{xxx}


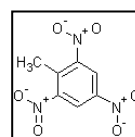
6.4.3.13.2 4-nitrofenol

výskyt	
využití	
vlastnosti	
aerobní biodegradace 4-nitrofenolu	<ol style="list-style-type: none"> 1. Nejprve dochází 2-monoxygenasovou reakcí k zavedení hydroxylu na 2. uhlík aromatického jádra a přeměně 4-nitrofenolu na 4-nitrokatechol. 2. Za katalytického působení 4-monoxygenasy je nahrazena nitroskupina hydroxylem a vzniká 1,2,4-benzentriol.

	<p>3. Následuje otevření benzenového jádra za katalýzy dioxygenasou na maleylacetát. Dvojná vazba mezi maleylacetátu je hydrogenována za vzniku 3-oxoadipátu.</p> <p>4. Ten je aktivován tvorbou thioesteru na 3-oxo-adipoyl-CoA.</p> <p>5. Následuje štěpení této molekuly na sukcinyl-CoA a acetyl-CoA.</p>
biodegradující organismy	<i>Moraxella sp.</i> , <i>Arthrobacter sp.</i> mohou využívat 4-nitrofenol pro svůj růst jako jediný zdroj uhlíku a dusíku.



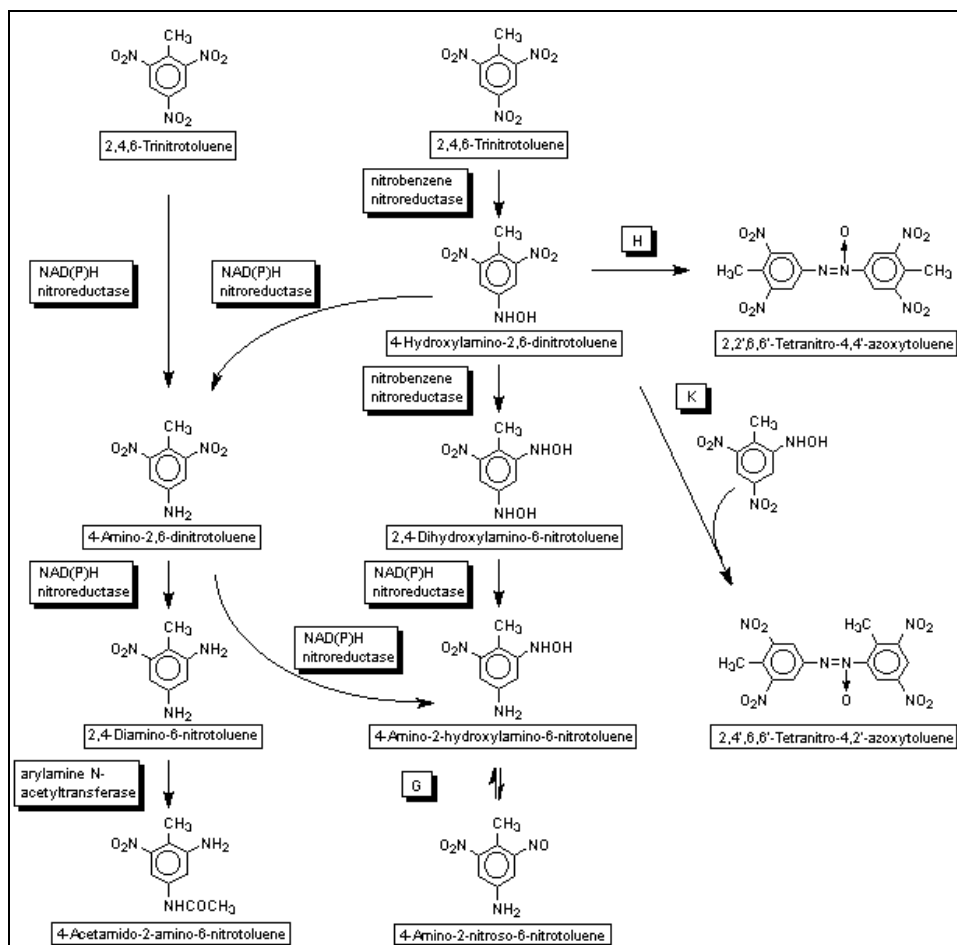
Obrázek 61 : Biodegradace 4-nitrofenolu
(Hugh McTavish, Prasad Kotharu, Dave Roe 2004)^{xxx}



6.4.3.13.3 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)

využití TNT	Používá se jako výbušnina např. v bombách, granátech a pro průmyslové účely.
výskyt TNT v ŽP	Přírodně se v přírodě nevyskytuje. Nehody v muničních továrnách vedly ke kontaminaci podzemních vod a půdy.
vlastnosti TNT	<ul style="list-style-type: none"> • Je to žlutá tuhá látka. • TNT je toxický pro řasy a bezobratlé organismy. • Dle EPA je potenciálním karcinogenem • Chronická expozice TNT u člověka způsobuje poškození zdraví projevující se podrážděním kůže, anémií, poruchami jater, vývojem kataraktu atd.

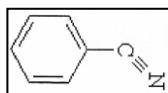
<p>kombinace aerobní a anaerobní biodegradace TNT</p>	<p>Mikrobiální transformace TNT obvykle začíná redukcí jedné z nitroskupin za katalýzy nespecifickými NAD(P)H nitroreduktasami produkovanými např. <i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i> s transformací TNT na mono- a dihydroxylaminové intermediáty.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aerobní bakterie jsou schopny redukovat dvě ze tří nitroskupin TNT. Redukce třetí nitroskupiny vyžaduje anaerobní podmínky. • Mineralizace TNT nebo transformace na sloučeninu intermediárního metabolismu nebyla zjištěna u čisté bakteriální kultury, nýbrž pouze u bakteriálních konsorcií.
<p>anaerobní denitrace TNT</p>	<p>Často je hlavní reakcí anaerobní biodegradace nitrosubstituovaných sloučenin denitrace .</p> <p>1) Za katalýzy NAD(P)H reduktasy jsou dvě nitroskupiny postupně nahrazeny aminoskupinami a vzniká přes meziprodukt 4-amino-2,6-dinitrotoluen jako produkt 2,4-diamino-6-nitrotoluen.</p> <p>2) Primární aminoskupina na 4.uhlíku je acetylována na 4-acetamido-2-amino-6-nitrotoluen.</p> <p>Alternativou je postupná náhrada dvou nitroskupin hydroxylaminovými skupinami (NH₂OH-) za katalýzy nitrobenzen nitroreduktasou.</p>
<p>produkty biodegradace TNT</p>	<p>Mnoho produktů biodegradace TNT je vysoce reaktivních. Kovalentně se vážou k buněčným komponentám a tuhým nosičům v půdě. To inhibuje a prodlužuje mineralizační proces, ale na druhou stranu brání šíření TNT kontaminantů.</p>



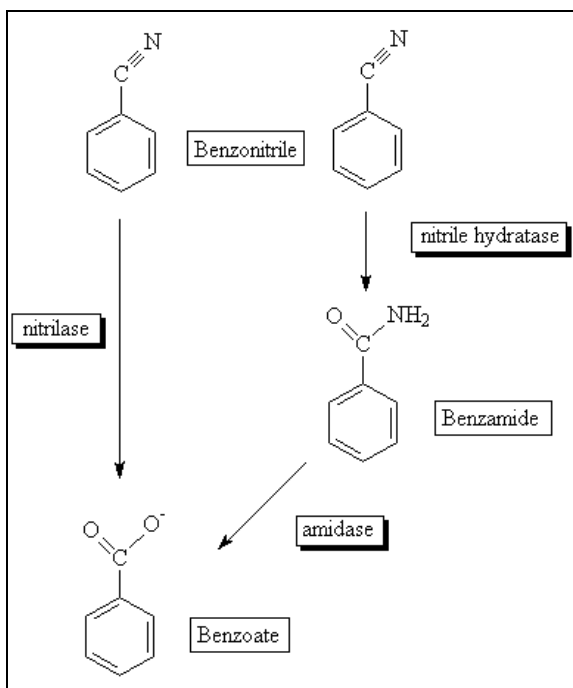
Obrázek 62 : Anaerobní biodegradace 2,4,6-trinitrotoluenu
(Guang Yao 2002)^{xxx}

6.4.3.14 Nitrily

6.4.3.14.1 Benzonitril

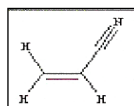


využití benzonitrilu	Je užíván jako rozpuštědlo a meziprodukt při výrobě léčiv, barviv a v gumárenství .
výskyt	
vlastnosti	Je vysoce toxický a vniká do organismu při kontaktu s kůží.
aerobní biodegradace benzonitrilu	<ul style="list-style-type: none"> • Benzonitril může být konvertován nitrilasou přímo na benzoát a amoniak. • Alternativou je konverze benzonitrilu za katalýzy nitril-hydratasou na benzamid a následně amidasou na benzoát.

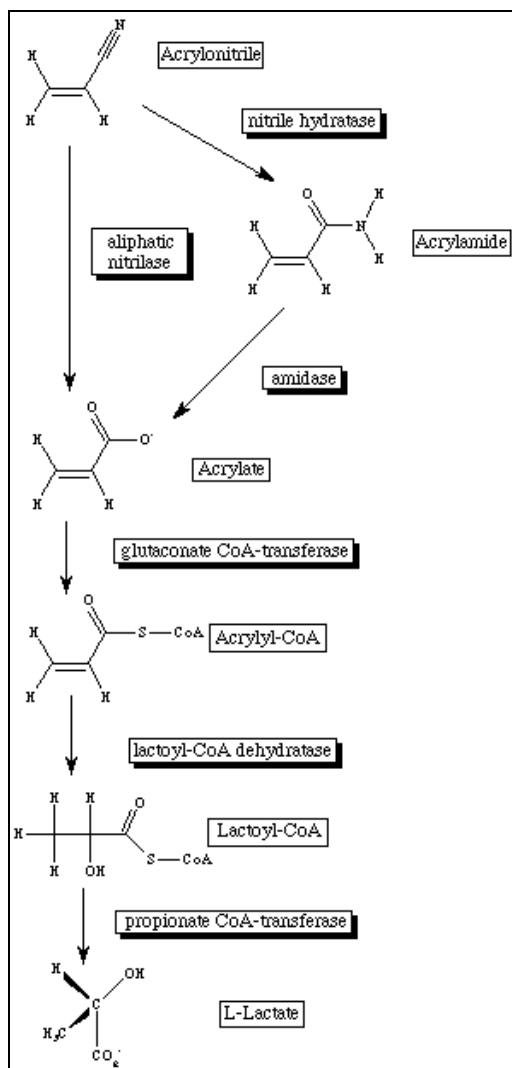


Obrázek 63 : Biodegradace benzonitrilu
 (Dong Jun Oh, Fangyi Zha, ryan McLeish 2002)^{xxx}

6.4.3.14.2 Akrylonitril



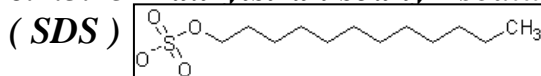
využití akrylonitrilu	Je metabolizován <i>Pseudomonas chloropsis</i> na akrylamid . Ten je používán při syntéze plastických hmot. Polyakrylamidové gely jsou používány v analýze v elektroforetických technikách při separaci biomakromolekul.
výskyt	
vlastnosti	
aerobní biodegradace	1) Za katalýzy nitril hydratasou je akrylonitril transformován na akrylamid. 2) Akrylamid za katalýzy amidasou poskytuje akrylát. 3) Ten je aktivován na thioester akrylyl-CoA. 4) Adicí vody na dvojnou vazbu vzniká laktolyl-CoA. 5) Hydrolýzou thioesteru vzniká L-laktát.



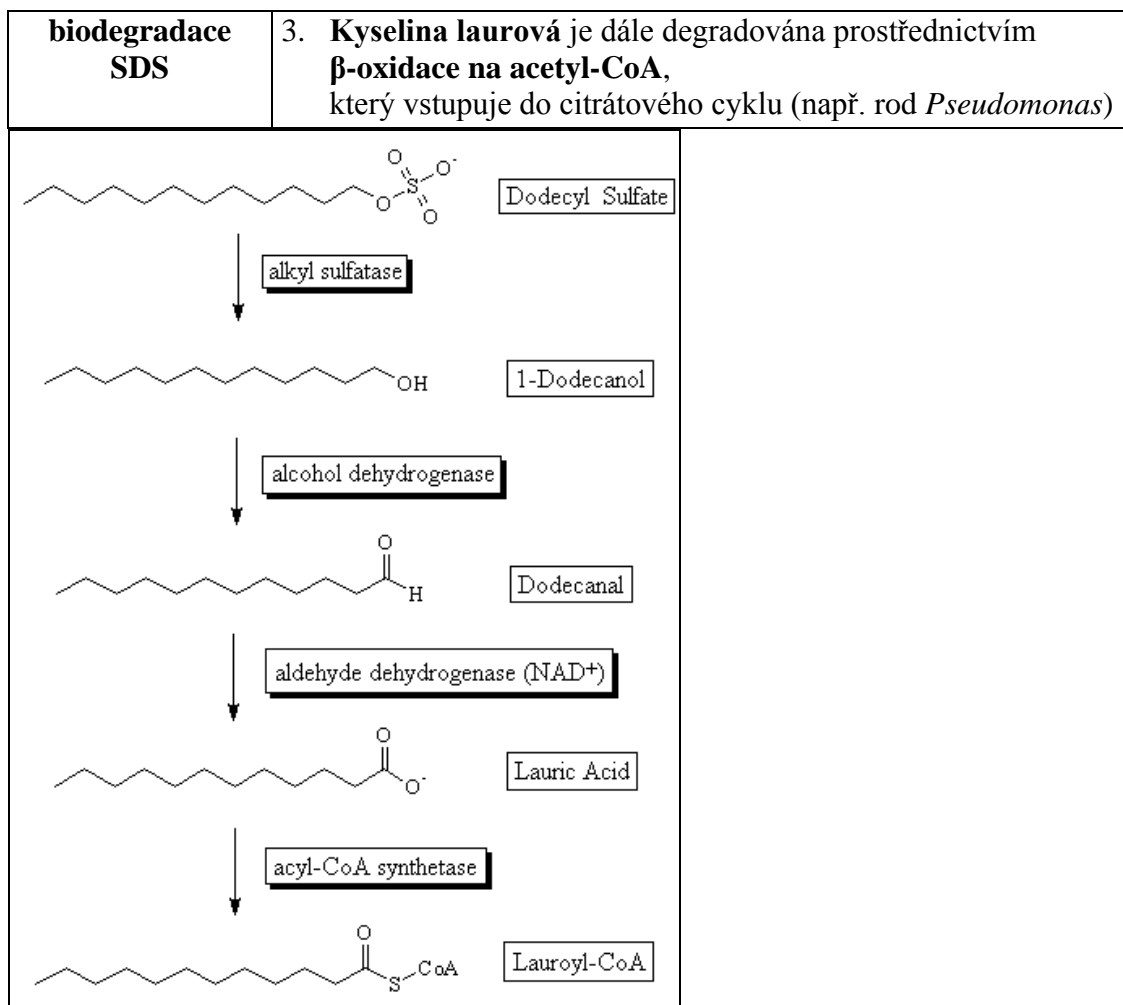
Obrázek 64 : Biodegradace akrylonitrilu

(Xiao-yun Zhang, Stephen Stephens)^{xxx}

6.4.3.15 *Laurylsíran sodný - sodiumdodecylsulfát*

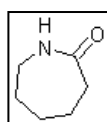


využití SDS	Je komponentou řady syntetických anionaktivních surfaktantů .
výskyt v ŽP	Vyskytuje se jako perzistentní látka v domácích a průmyslových odpadních vodách.
vlastnosti SDS	
aerobní	1. Nejprve je odštěpen anorganický síran za katalýzy alkylsulfatasou
	2. Alkohol je oxidován alkoholdehydrogenasou na kyselinu laurovou .

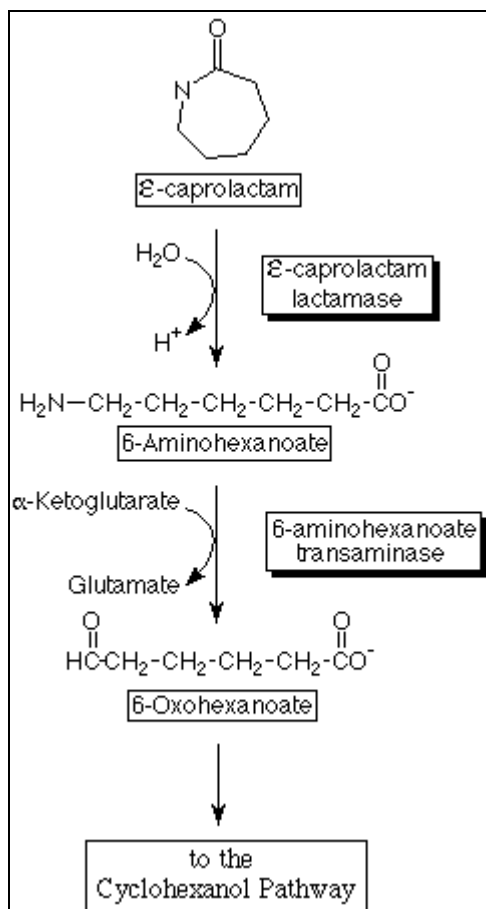


Obrázek 65 : Biodegradace laurylsíranu sodného (SDS)
(Guang Yao 2002)^{xxx}

6.4.3.16 Kaprolaktam



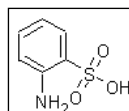
využití kaprolaktamu	Je prekursorem syntézy Nylonu-6 . Výchozí látkou syntézy kaprolaktamu je benzen.
výskyt v ŽP	
vlastnosti kaprolaktamu	Má mutagenní účinky . Může poškozovat DNA a vést k chromosomálním aberacím.
biodegradace kaprolaktamu	<i>Pseudomans sp.</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> jsou schopné využít kaprolaktam jako jediný zdroj uhlíku a dusíku. 1) Cyklický amid kaprolaktam je hydrolyzován za katalýzy laktamasou na 6-aminohexanoát. 2) Ten po transaminaci poskytuje 6-oxohexanoát. 3) Další kroky biodegradace jsou společné s biodegradací cyklohexanolu.



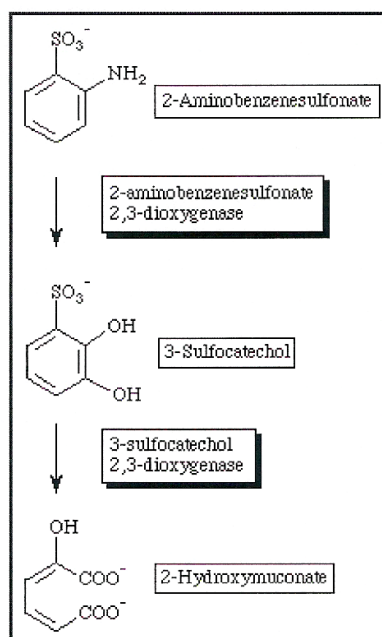
Obrázek 66 : Biodegradace kaprolaktamu
 (Doug Hershberger 2002)^{xxx}

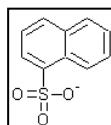
6.4.3.17 Sulfonované arenové kyseliny

6.4.3.17.1 2-aminobenzensulfonát

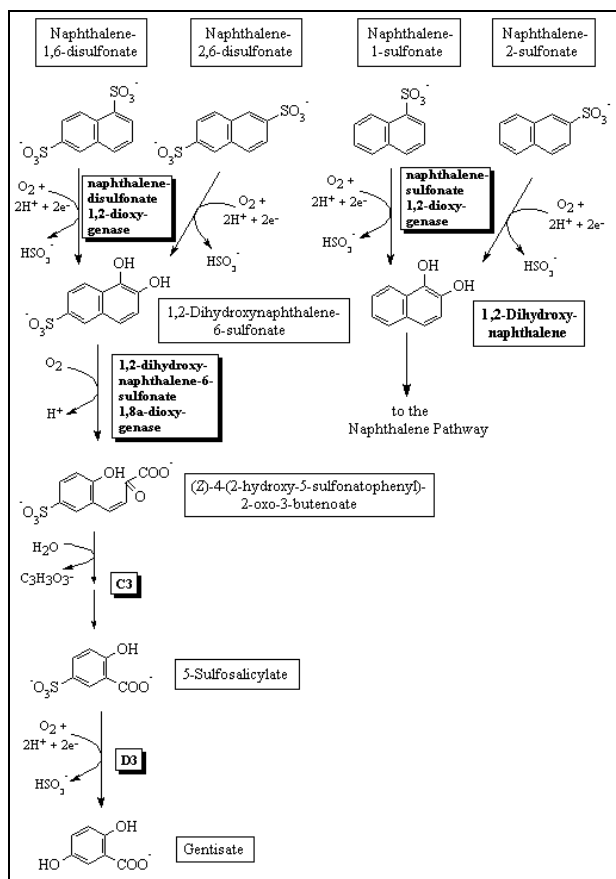


využití	Aromatické sulfonáty se používají ve velkém množství při výrobě barviva léčiv.
výskyt	
vlastnosti	
biodegradace	První krok degradace 2-aminobenzensulfonátu zahrnuje transport sloučeniny přes membránu do buňky (např. <i>Alcaligenes sp.</i>) Desulfuraci předchází deaminace aromatického kruhu. 1) Za katalytického působení 2-aminobenzensulfonát 2,3-dioxygenasy je tvořen 3-sulfokatechol. 2) Následuje ortho-štěpení aromatického jádra na 2-hydroxymukonát.

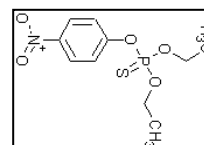

Obrázek 67 : Biodegradace 2-aminobenzensulfonátu

 (Dong Jun Oh 2002)^{xxx}

6.4.3.17.2 Naftalensulfonová kyselina

využití	Sulfonované naftaleny jsou používány jako meziprodukty při průmyslové výrobě řady chemických látek zahrnujících disperzanty, detergenty, azobarviva .
výskyt	
vlastnosti	
biodegradace	Desulfonace naftalen-1- a 2- sulfonátů probíhá působením 1,2-dioxygenasy . Dochází přitom k spontánní eliminaci siřičitanu. Produktem reakce je 1,2-dihydroxynaftalen. Katabolické dráhy po desulfonaci jsou společné s metabolismem naftalenu .
rezistence proti biodegradaci	Disulfonované naftalenové deriváty jsou rezistentnější k biodegradaci , jelikož mají více xenobiotický charakter . Např. <i>Moraxela</i> zcela metabolizuje sloučeniny sulfonované v 1,6 a 2,6-pozicích na gentisát jako meziprodukt.



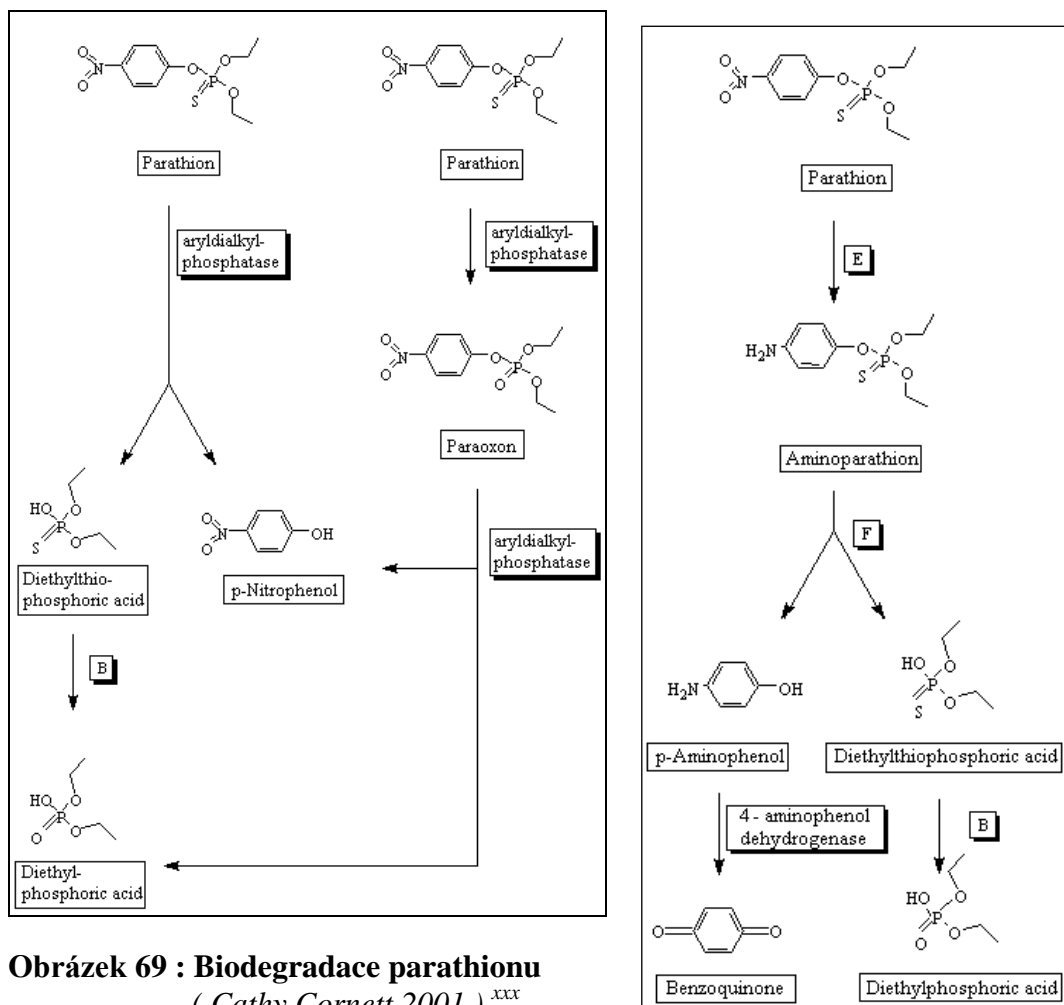
Obrázek 68 : Biodegradace naftalensulfonových kyselin
(Ryan McLeish 2002)^{xxx}



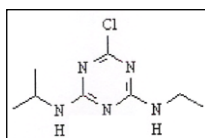
6.4.3.18 Pesticidy

6.4.3.18.1 Parathion (O,O-diethyl-O-p-nitrofenylfosforothiolát)

využití parathionu	Je jedním z nejtoxičtějších organofosfátových pesticidů - širokospektrálním insekticidem, akaricidem, fumigantem a hematocidem. Obilím je dobře tolerován a používá se k jeho ošetření.
výskyt v ŽP	
vlastnosti	Degradace parathionu slunečním světlem nebo jaterními enzymy vede k vysoce reaktivní sloučenině paraoxonu , který zasahuje nervový systém inhibicí cholinesterasy.
aerobní biodegradace	Aerobní biodegradace za katalýzy aryldialkylfosfatasou vede k tvorbě p-nitrofenolu vedle kyseliny diethylthiofosforečné.



6.4.3.18.2 . s-triaziny

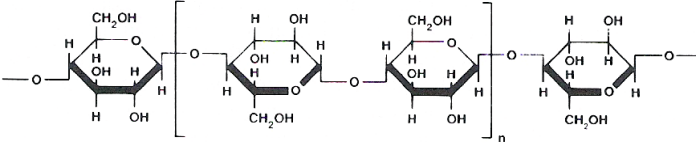


využití s-triazinů	S-triazinové sloučeniny (atrazin, simazin, terbutylazin) patří k široce rozšířeným herbicidům v zemědělství. Nejnižší biodegradabilitu ve srovnání s dalšími substituovanými s-triaziny s poločasem od 1 týdne do 1 roku v závislosti na typu půdy a podmínkách aplikace vykazuje atrazin .
výskyt	
vlastnosti	Atrazin patří do skupiny 1,3,5-triazinů. Vazbou na protein fotosystému II inhibuje transport elektronů ve světlé fázi fotosyntézy
biodegradace atrazinu	Ve struktuře má symetrický šestičlenný kruh, v kterém se střídají atomy C a N. Při degradaci se především uplatňuje meta-dráha . Celá řada různých bakterií je schopna metabolizovat atrazin na amoniak a CO₂ . Biodegradace je limitována jeho dostupností vlivem sorpce v půdě a

	nízké rozpustnosti ve vodě. Tu je možno zvýšit dotací surfaktantů.		
perzistence vybraných pesticidů v přírodě	Aldrin	hexahydrodimethanonafalen	15 let
	DDT	dichlordifenyltrichlorethan	15 let
	Parathion	Diethylparanitrofenylfosforo- dithioat	16 let
	PCP	pentachlorfenol	5 let
	Simazin	chlorethylaminotriazin	2 roky

6.4.3.19 Lignocelulosa

6.4.3.19.1 Celulosa

<p>celulosa</p>	<p>Celulosa je tvořena dlouhými řetězci β-D-glukopyranosových zbytků spojených β-1-4 glykosidickými vazbami. Je biopolymerem s fibrilární strukturou.</p>  <p>Obrázek 70 : Celulosa</p>
<p>výskyt celulosy</p>	<p>Celulosa představuje obtížně rozložitelný lineární polysacharid , který je součástí buněčných stěn rostlinných buněk, kde tvoří stabilní komplexy s hemicelulosami, ligninem, pektiny, pryskyřicemi a oleji. Bakterie a houby štěpí polysacharidy hydrolytickými enzymy – např. extracelulárními celulytickými enzymy.</p>
<p>využití</p>	
<p>vlastnosti</p>	
<p>biodegradace celulosy</p>	<p>Pro kompletní štěpení celulosy na glukosu je nutný celulasový enzymatický systém, který obsahuje :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. endoglukanasu (1,4-β-glukan glukohydrolasu) Endoglukanasa štěpí na několika místech uvnitř řetězce polysacharidický řetězec na oligosacharidy, celotetraosu a celotriosu. 2. exoglukanasu (1,4-β-glukan celobiohydrolasu)- Počáteční hydrolysa kystalické celulosy začíná exoglukanasou. Uvolňuje celobiosu z neredukujícího konce glukosového řetězce a z oligomerů produkovaných endoglukanasou. 3. β-glukosidasu (β-D-glukosid glukohydrolasu –tzv. celobiasu). β-glukosidasa štěpí celobiosu na glukosu a odštěpuje glukosu z oligosacharidů. Tyto reakce probíhají simultánně a synergicky.
<p>organismy biodegradující celulosu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • obligátně celulytické - celuloza je pro ně jediným zdrojem uhlíku • fakultativně celulytické - zdrojem uhlíku mohou být i další sacharidy
<p>aerobní biodegradace</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Štěpení celulosy za aerobních podmínek uskutečňuje

celulosa	více než 200 druhů půdních mikroorganismů a hub.
bakterie biodegradující celulosu	<ul style="list-style-type: none"> zejména myxobakterie, aktinomycety - rody <i>Cytophaga</i>, <i>Pseudomonas</i>, <i>Bacillus</i>, <i>Clostridium</i>, <i>Corynebacterium</i>, <i>Cellulomonas</i> atd.. Bakterie vylučují do prostředí extracelulární celulytické enzymy. Degradace probíhá nejlépe v neutrálních až slabě alkalických půdách.
plísňe	<ul style="list-style-type: none"> např. <i>Penicillium</i>, <i>Trichoderma</i>
houby biodegradující celulosu	<p>V kyselých půdách hrají významnou roli houby. Degradují celulosu i v dřevní hmotě, kde je přítomen lignin např. <i>Fusarium</i>, <i>Aspergillus</i> atd. Houby jsou schopny pronikat hyfami hluboko do rostlinného pletiva.</p>
anaerobní biodegradace celulosy	<ul style="list-style-type: none"> Je uskutečňována fermentačně např. rodem <i>Clostridium</i>. Produkty fermentace celulosy jsou nižší monokarboxylové kyseliny (mravenčí, octová, máselná, mléčná), dále ethanol a plynné produkty CO₂ a H₂. Vzniklé organické kyseliny jsou důležitým substrátem pro methanogenní a sulfátredukující organismy. Optimální teplota rozkladu je 30-40°C. Je obvykle provázen denitrifikací za účasti denitrifikačních bakterií. Probíhá za anaerobních podmínek v bažinách, těžkých zamokřených půdách, na dně vodních nádrží, v chlévské mrvě atd.

6.4.3.19.2 Hemicelulosa

hemicelulosa	Hemicelulosa jsou polysacharidy , které se skládají z různých monosacharidů (D-xylozy, D-mannosy, D-galaktosy, L-arabiny) a od nich odvozených uronových kyselin (4-O-methyl-D-glukuronové kyseliny, D-galakturonové kyseliny, D-glukuronové kyseliny)
---------------------	---

6.4.3.19.2.1 Xylan

xylan (4-O-acetyl-D-methyl-glukuronoglykan)	Je polymerem tvořeným z β-D-xylopyranos spojených 1-4 glykosidickými vazbami .
---	---

výskyt	Xylany jsou hlavními polysacharidy v tvrdém dřevě .
---------------	--

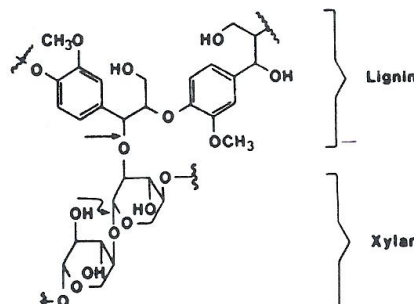
6.4.3.19.2.2 Mannan

mannan (galakto- glukomannan)	Je polymerem tvořeným z β-D glukopyranos a β-D mannopyranos spojených 1-4 glykosidickými vazbami.
výskyt	Mannany se nacházejí v měkkém dřevě jehličnanů .
biodegradace hemicelulos	<ul style="list-style-type: none"> • Jsou rozkládány mikroorganismy, které produkují hemicelulasy (glykan-hydrolasy), které štěpí hemicelulosu na monosacharidy a uronové kyseliny např. aktinomycety, <i>Pseudomonas</i>, <i>Achromobacter</i>, houby rodu <i>Aspergillus</i>, <i>Penicilium</i>, <i>Trichoderma</i>, <i>Rhizopus</i>. • K typickým hemicelulasám patří β-D-xylanasa, β-D-mannanasa, β-D-galaktanasa. • Atakují substráty exo- a endohydrolyticky. Disacharidy jsou štěpeny na monosacharidy disacharidasami (β-D-xylosidasou, β-D-mannosidasou, α- nebo β-D-galaktosidasou, α-L-arabinosidasou).

6.4.3.19.3 Pektiny

pektiny	Pektiny jsou makromolekulární heteropolysacharidy skládající se z α-galakturonových jednotek. Některé z nich jsou esterifikovány methanolem.
výskyt pektinů	V rostlinách se vyskytují ve formě pektocelulos nerozpustných ve vodě. Pektiny se vyskytují ve spojení s celulosou v mezibuněčném prostoru a udržují celistvost rostlinných pletiv.
využití	Mikrobiální rozklad pektinu při zpracování textilních rostlin (konopí, lnu, juty) je důležitý k uvolnění vláken.
vlastnosti	
biodegradace pektinů	Probíhá ve více stupních za účasti pektinas, pektinmethyltransferas, polygalakturonas. Produktem je směs kyseliny galakturonové, pentos, hexos, methanolu a kyseliny octové. Další rozklad může probíhat za : <ul style="list-style-type: none"> • anaerobních podmínek např. máselné kvašení rodem <i>Clostridium</i> • aerobních podmínek s oxidací na CO₂ a vodu bakteriemi <i>Bacillus, Pseudomonas</i> nebo některými druhy hub.

6.4.3.19.4 Lignin

lignin	<p>Je to nelineární ve vodě nerozpustný heteropolymer složený z fenylpropanových jednotek spojených převážně β-O-4 glykosidickými vazbami.</p>  <p style="text-align: center;">Obrázek 71 : Komplex lignin-xylan</p>
vznik ligninu	Lignin vzniká dehydrogenační polymerací p-hydroxycinamylalkoholů vzniklých z konyferylalkoholu .
využití ligninu	
vlastnosti ligninu	Pro svou komplexní strukturu je rezistentní k většině forem mikrobiální degradace .
biodegradace ligninu	

6.4.3.19.5 Lignocelulosa

lignocelulosa	Mikrofibrily celulosy jsou kryty hemicelulosami a inkrustovány ligninem.
složení lignocelulosy	celulosa 30-56 % , hemicelulosa 10-27 % , lignin 3-30 % , proteiny 4- 7 %
výskyt ligninu	Dřevní hmota obsahuje 18-30% ligninu. Představuje bariéru při degradaci hemicelulosy a celulosy.
využití	
vlastnosti	
biodegradace lignocelulosy	Prvním krokem k uvolnění vláken celulosy je přerušování vazby mezi ligninem a hemicelulosami , aby mohlo dojít k přímému kontaktu s hemicelulosami a celulasami . Lignocelulosa proto musí být nejprve rozložena na menší fragmenty fyzikálně nebo chemicky (rozštěpeny a lignin depolymerován nebo solubilizován).

<p>biodegradace houbami bílé hniloby</p>	<p>Hlavní podíl na rozkladu lignocelulos mají houby čeledi Basidiomycetes a Micromycetes. Jsou souborně označovány jako dřevokazné houby nebo houby bílé hniloby. Některé působí tak, že rozkládají odumřelé dřevo a působí</p> <ul style="list-style-type: none"> • saprofytický – trouchnivění • parazitický – napadají rostoucí stromy a způsobují hnilobu dřeva.
<p>houba bílé hniloby</p>	<p>Houba bílé hniloby <i>Phanerochaete chrysosporium</i> produkuje jak celulasy, tak i hemicelulasy a ligninasy.</p>
<p>lignindegradující enzymatický systém</p>	<p>Do prostředí vylučuje také širokou škálu dalších biodegradujících enzymů jako lakasu, polyfenoloxidasu, lignin peroxidasu a využívá řadu intracelulárních enzymů jako reduktas, methyltransferas, cytochrom oxygenas.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Extracelulární, nespecifický, nestereoselektivní lignindegradující enzymatický systém je schopen kromě degradace ligninu také z důvodu nižší substrátové specifity uskutečňovat biodegradaci celé řady xenobiotik včetně výrazných rekalcitrantů a karcinogenních sloučenin. • Lignolytické enzymy jsou indukovány sekundárním metabolismem při limitovaném množství H⁺. • Lignin ani xenobiotika nejsou nutná jako induktory syntézy enzymů .
<p>látky degradované houbami bílé hniloby</p>	<ul style="list-style-type: none"> • PAU • chlorované organické sloučeniny jako halogenované insekticidy (DDT), pentachlorfenol , trichlorfenol, PCB, trichlorfenoxyoctová kyselina • aromatické nitrosločeniny - 2,4-dinitrotoluen, 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) • sulfonovaná azobarviva
<p>enzymy katalyzující tvorbu H₂O₂</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Lignin degradující systém funguje pouze v přítomnosti enzymatického systému, který generuje H₂O₂ , jelikož ten je využíván jako kosubstrát. • Hlavním zdrojem intracelulárního H₂O₂ v lignolytických kulturách <i>Phanerochaete chrysosporium</i> je reakce katalyzovaná glukosooxidasou. • Produkce H₂O₂ může být negativně ovlivněna inhibitory , koncentrací kyslíku a nedostatkem dusíku a uhlíku. Degradaci ligninu může inhibovat katalasa, která

	rozkládá H_2O_2 na O_2 a H_2O .								
lignin peroxidasa	<ul style="list-style-type: none"> • Lignin peroxidasa vylučovaná <i>Phanerochaete chrysosporium</i> oxiduje aromatická jádra v ligninu jednoelektronovou reakcí na kationtový radikál, který podléhá neenzymatickým degradačním reakcím spojeným se štěpením aromatického kruhu a dalším štěpením za depolymerizace ligninu. • Houby bíle hniloby mají sice schopnost lignin degradovat, ale nevyužívají ho přitom jako zdroj uhlíku a energie pro svůj růst. 								
mangan peroxidasa	<ul style="list-style-type: none"> • Při studiu metabolismu houby <i>Phanerochaete chrysosporium</i> byl objeven další druh peroxidasy, který oxiduje Mn^{2+} na Mn^{3+} a rovněž oxiduje fenolické jednotky ligninu, které jsou následně degradovány. 								
výhody lignin- a Mn-peroxidas	<ul style="list-style-type: none"> • Lignin- a Mn-peroxidasy mohou oxidovat substráty, které nelze přímo oxidovat pomocí jiných peroxidas. • Pomocí lignin a Mn –peroxidas tak lze oxidačně degradovat i látky, které jsou z důvodu vysokého redoxpotenciálu rekalcitranty. 								
redox potenciál lignin- a Mn-peroxidas (Eh)	<ul style="list-style-type: none"> • Eh (redox potenciál) lignin- a Mn- peroxidas je ve srovnání např. s křenovou peroxidasou mnohem pozitivnější. Redox potenciál Fe^{3+} / Fe^{2+} je u : <table border="1" data-bbox="598 1220 1061 1467"> <tr> <td>Mn peroxidasy</td> <td>- 90 mV</td> </tr> <tr> <td>ligninperoxidasy</td> <td>-140 mV</td> </tr> <tr> <td>cytochrom c peroxidasy</td> <td>-195 mV</td> </tr> <tr> <td>křenové peroxidasy</td> <td>-270 mV</td> </tr> </table> 	Mn peroxidasy	- 90 mV	ligninperoxidasy	-140 mV	cytochrom c peroxidasy	-195 mV	křenové peroxidasy	-270 mV
Mn peroxidasy	- 90 mV								
ligninperoxidasy	-140 mV								
cytochrom c peroxidasy	-195 mV								
křenové peroxidasy	-270 mV								
faktory ovlivňující aktivitu lignindegradujících peroxidas	<p>Lignin degradující peroxidasy jsou stabilní při měnících se podmínkách vnějšího prostředí:</p> <ul style="list-style-type: none"> • pH - optimální je pH 2,5. Při vyšším pH klesá jejich aktivita. Při vzrůstu teploty se hodnota pH optima zvyšuje. • teplota - Enzymy jsou vysoce teplotně stabilní. Mohou být skladovány až 48 hodin při + 50°C. Maximální produkce lignin peroxidasy je při 37-40°C. • stopové prvky jako Cu^{2+} a Mn^{2+} zvyšují lignolytickou aktivitu. 								

<p>vlastnosti houby <i>Phanerochaete chrysosporium</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Může se rozmnožovat za nejrůznějších fyzikálně-chemických podmínek - při pH 3 -6 , teplotě od pokojové do 40°C, v širokém rozmezí vlhkosti od 20% do 90% w/w) a při různém parciálním tlaku kyslíku.
	<ul style="list-style-type: none"> • může využít různé druhy lignocelulózových materiálů např. slámu, použitý papír, dřevěné štěpky atd.
	<ul style="list-style-type: none"> • biodegradace xenobiotik mohou probíhat za nesterilních podmínek – houba je dobrym kompetitorem v konkurenci s dalšími mikroorganismy. Byla popsána biodegradace DDT, PCB, PAU.
	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidativní dechlorace následovaná redukcí chinonu může vést k produkci fenolických skupin, které usnadňují otevření aromatického kruhu PCB.
	<ul style="list-style-type: none"> • dokáže také odstranit dva chlorové atomy z 2,4-dichlorfenolu ještě před otevřením aromatického kruhu.
	<ul style="list-style-type: none"> • Ligninasy jsou schopné katalyzovat počáteční krok oxidace benzo(a) pyrenu na 1,6 3,6- a 6,12-benzo(a)pyren- chinony. Pyren oxiduje na pyren-1,6-dion a pyren 1,8-dion.
<p>půdní bakterie degradující lignin</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Degradaci dřeva také uskutečňují půdní bakterie rodů <i>Agrobacterium</i>, <i>Flavobacterium</i> , <i>Achronobacter</i> a např. aktinomycety.
	<ul style="list-style-type: none"> • Oproti houbám je rozklad mnohem pomalejší.
<p>organismy</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mnoho organismů produkuje pouze hemicelulasy a řada produkuje hemicelulasy a celulasy, ale nikoli ligninasy.
<p>aerobní degradace chitinu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Chitin (monomerní jednotkou je N-acetyl-D-glukosamin) je aerobně rozkládán aktinomycetami (<i>Streptomyces</i>) a bakteriemi rodů <i>Pseudomonas</i>, <i>Aeromonas</i>, <i>Vibrio</i>.
<p>anaerobní degradace chitinu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Rody <i>Bacillus</i> a <i>Clostridium</i> jsou schopny štěpit lignin i anaerobně.
<p>degradace peptidoglykanů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Peptidoglykany obsahují N-acetylglukosamin a N-acetyl-muramovou kyselinu. Jsou rozkládány autolýzou odumírajících bakteriálních buněk a lytickými enzymy bakterií <i>Myxobacterium</i>, <i>Bacillus</i>.

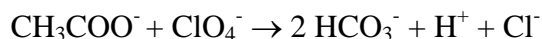
6.4.4 Anorganické polutanty

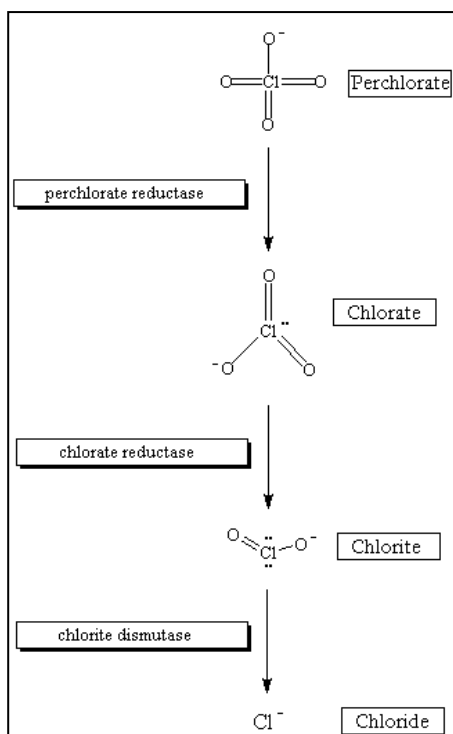
6.4.4.1 Chloristany



(ClO_4^-)

využití chloristanů	<p>Chloristany jsou používány jako explozivní propelanty např. při ohňostrojích.</p> <p>Jsou též součástí tuhého raketového paliva a v kosmických lodích. Mají využití též jako náplň automobilových airbagů, v elektronice, a při činění kůží..</p>
toxická chloristanů	<ul style="list-style-type: none"> • Zasahují do fyziologické funkce štítné žlázy, jelikož jsou preferenčně přijímány namísto jodidu, čímž narušují tvorbu thyroïdálních hormonů (thyroxinu a trijodthyroninu). • Chloristany jsou silnými oxidovadly. • Jsou méně toxické než chlorečnany. • Mají dráždivé účinky • Mohou vyvolat methemoglobinémii • Patří k rizikovým průmyslovým polutantům, které se v životním prostředí přirozeně nevyskytují.
výskyt chloristanů v ŽP	<ul style="list-style-type: none"> • Vyskytují se ve formě amonných, draselných, hořečnatých a sodných solí. • Ve vodě jsou tyto soli extrémně rozpustné a vysoce mobilní. Sorbují se velmi slabě na půdní částice. V podzemních vodách proto migrují rychleji než celá řada dalších kontaminantů. • Díky svým vlastnostem jsou chloristany perzistentním a problematickým polutantem v kontaminované podzemní vodě.
biodegradace chloristanů	<p>Chloristany redukující bakterie využívají chloristany jako terminální akceptor elektronů za katalýzy perchlorátoreduktasou během aerobní oxidace acetátu.</p> <p>Jako kofaktor je potřebný Mo.</p>

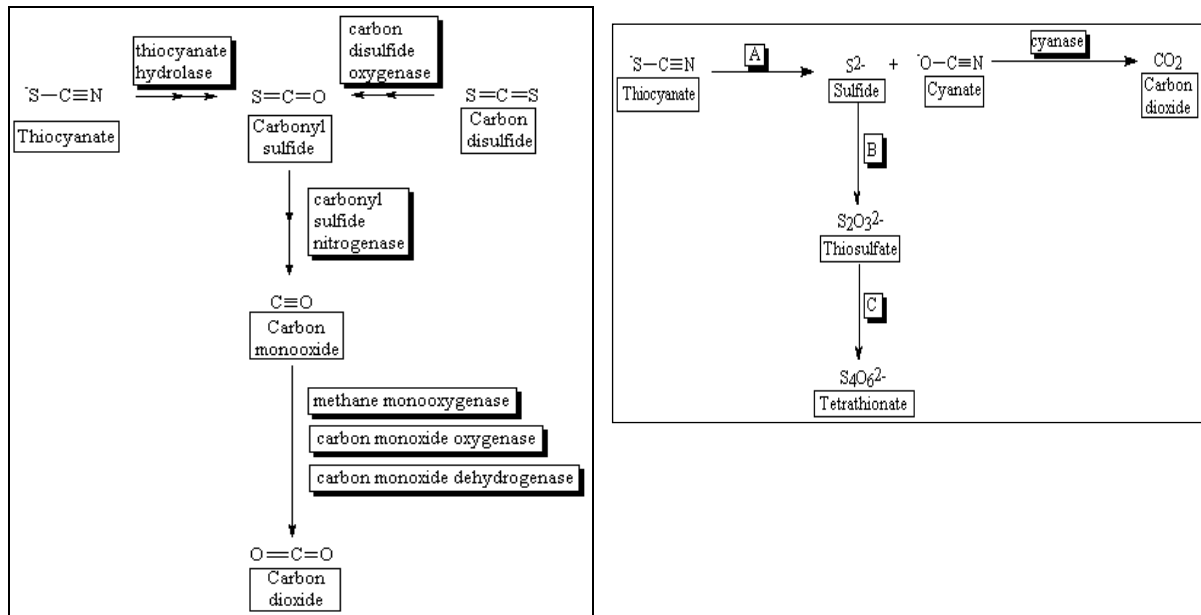




Obrázek 72 : Biodegradace chloristanů
(Skikala Gajjala 2004)^{xxx}

6.4.4.2 Thiokyanatany (SCN⁻)

využití	
vlastnosti	
výskyt thiokyanatů v ŽP	Thiokyanatany jsou hlavní složkou odpadních vod ze zplyňování uhlí vedle celé řady vedlejších produktů. Kyanidy jsou konvertovány na thiokyanatany reakcí se sírou, jelikož jsou thiokyanatany podstatně méně toxické.
biodegradace thiokyanatanů	Thiokyanatany mohou být degradovány působením aktivovaného kalu . Chemolithotrofní sírná bakterie <i>Thiobacillus thioparus</i> může získávat energii degradací thiokyanatanů. <ol style="list-style-type: none"> 1. Thiokyanát hydrolasa uskutečňuje přeměnu thiokyanatanů na karbonylsulfid (COS) a amoniak. 2. Karbonylsulfid může být redukován nitrogenasou na CO. 3. Ten je pak oxidován na CO₂ methanmonooxygenasou v <i>Methylococcus capsulatus</i> CO monooxygenasou v <i>Pseudomonas aeruginosa</i> a CO dehydrogenasou u mnoha mikrobů. Přítom se účastní FeMo-kofaktor nitrogenasy.



Obrázek 73 : Biodegradace thiokyanatanů
 (Jun Ouyang 2002)^{xxx}

6.4.4.3 Těžké kovy

těžké kovy	Kovy, které mají měrnou hmotnost vyšší než 5 g.cm⁻³ .
toxické kovy	Kovy, které při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka a další biotické složky ekosystémů.
stopové prvky	Kovy, které jsou přítomné v organismu nebo v životním prostředí ve velice nízkých koncentracích (v jednotkách ppm) např. As , Be, Cr, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg, Se, Zn .
výskyt těžkých kovů v ŽP	Zdroje kontaminace těžkými kovy : <ul style="list-style-type: none"> • vojenská cvičiště (např.střelnice) • skládky komunálního odpadu • skládky průmyslového odpadu a baterií • kalová pole pracovišť z oboru galvanotechniky a chemické povrchové úpravy kovů • sklářský průmysl • textilní a kožedělný průmysl • těžba a zpracování rud, hutě a válcovny • autoopravny • spalování fosilních paliv (zejména uhlí)
vlastnosti – rizikovitost těžkých kovů	<ul style="list-style-type: none"> • Některé mikroorganismy, zejména půdní, umožňují vstup toxických kovů do komplexů s organickými látkami, které mohou být toxičtější než anorganické sloučeniny kovů (např. methylrtuť). • Organokovové sloučeniny patří k toxičtějším látkám. Jsou lipofilní a procházejí snadno a nezměněny přes buněčné membrány. • Jejich dealkylace na anorganické soli je velmi pomalá. • Kovy se vyskytují v podobě elektrofilních kationtů se silnou afinitou k síře. Snadno proto atakují SH- skupiny v enzymech a mohou inhibovat jejich aktivitu. Navazují se na karboxylovou skupinu a aminoskupiny. • Afinita k fosfátové skupině způsobuje, že srážejí fosfátové sloučeniny v organismu nebo katalyzují jejich rozklad. • Velmi nebezpečná je schopnost těžkých kovů akumulovat se v různých tělních tkáních.

	<ul style="list-style-type: none"> • Jedním z nejzávažnějších chronických účinků kovů je jejich karcinogenita. V řadě případů kationty kovů přímo rakovinu nevyvolávají, ale působí jako promotory nebo kokarcinogeny v součinnosti s karcinogenními organickými látkami např. PAU. • Karcinogenita je často provázena i mutagenními účinky (Cd, Pb, Se, As, Cr, N), nebo embryotoxickými (Pb, Hg). • Toxicita těžkých kovů klesá v řadě : Hg > Cd > Ni > Pb > Cr
formy výskytu těžkých kovů	<p>Těžké kovy se nacházejí ve formě :</p> <ul style="list-style-type: none"> • elementární • iontové • vysrážené na částicích zemin • komplexů s organickou hmotou- huminovými látkami • sorpčně vázané na půdní matrici. <p>Formy výskytu těžkých kovů v půdě :</p> <ul style="list-style-type: none"> • páry v půdních pórech • rozpuštěné ve vodě • sorbované na částicích zeminy • v kapalné nebo tuhé formě <p>Formy výskytu těžkých kovů v podzemní vodě :</p> <ul style="list-style-type: none"> • volné • vázané v uhličitanech • sorbované na oxidech Fe a Mn • sorbované na organické hmotě <p>Do podzemní vody se dostávají vodními výluhy z horninového prostředí, průniky odpadních vod do zvodní atd.</p>
biodegradace	

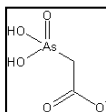
6.4.4.3.1 Arsen (As)

využití As	<ul style="list-style-type: none"> • pesticidy • látky pro konzervaci dřeva • urychlování růstu drůbeže a vepřového dobytka • sklářský průmysl (As₂O₃)
------------	--

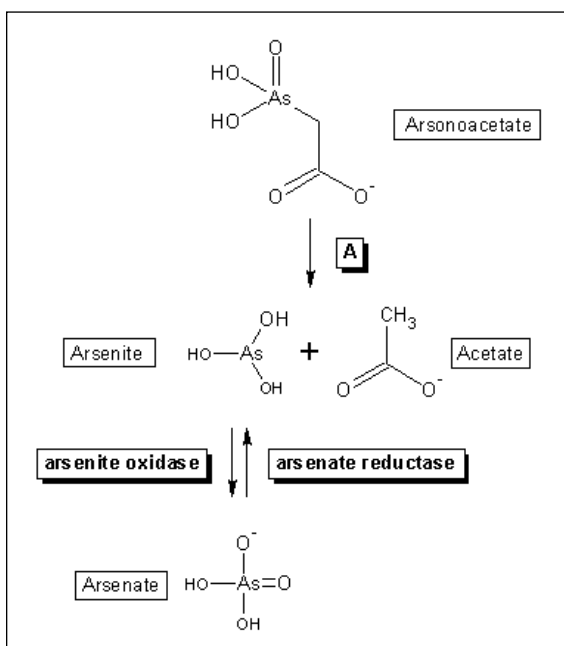
	<ul style="list-style-type: none"> • zubní vložky atd.
výskyt v ŽP	<ul style="list-style-type: none"> • Přírozně je arsen součástí sulfidických minerálů. • Přírozně se dostává do vody a půdy zvětráváním, vulkanickou činností a biologickou aktivitou. • Antropogenními zdroji As jsou : <ul style="list-style-type: none"> - spalování fosilních paliv a tuhých odpadů - těžba a zpracování kovů (pražení pyritických rud) - aplikace pesticidů s obsahem As - sklářský průmysl
vlastnosti sloučenin As	<ul style="list-style-type: none"> • Arsen je toxický polokov • Kovový arsen není sám o sobě toxický, ale je v organismu metabolisován na toxické sloučeniny zejména oxid arsenitý. • Arsenitany jsou toxičtější a rozpustnější ve vodě než běžnější arseničnany. • Sloučeniny As (III) mají mutagenní a karcinogenní účinky. • Toxické sloučeniny As (III) jsou detoxikovány oxidací na As (V) a methylovány v játrech na methyl- a dimethylarsin. • Organické sloučeniny arsenu jsou na rozdíl od většiny kovů méně toxické. • Toxicita sloučenin As je mimo jiné důsledkem : <ul style="list-style-type: none"> ■ inhibice pyruvátdehydrogenasy v důsledku vazby As na dihydrolipoovou kyselinu, která je kofaktorem tohoto enzymu. Je tak potlačena oxidační dekarboxylace pyruvátu na acetyl-CoA. ■ kompetice s fosfátem při reakci s ADP s potlačením tvorby ATP. ■ vazby na sulfhydrylové skupiny proteinů s vyvolanými konformačními změnami vedoucími k snížení jejich biologické aktivity ■ interferuje s několika enzymy při biosyntéze hemu. • Chronické otravy se projevují ložisky šedě zbarvené pokožky a bílými proužky na nehtech, hypertenzí, srdeční ischemií a jaterní dysfunkcí. • As má vysokou afinitu ke keratinu a tvoří komplexy s bohatě zastoupenými sulfhydrylovými skupinami cysteinu. • Analýza As ve vlasech, kde se kumuluje je využívána k posouzení míry expozice. • Železo, hliník a vápník vytvářejí nerozpustné sloučeniny s arseničnany a tím snižují jejich mobilitu.
biodegradace	<ul style="list-style-type: none"> • Za anaerobních podmínek mohou být arseničnany redukovány na rizikovější arsenitany.

Organokovové sloučeniny arsenu

6.4.4.3.1 Arsonoacetát



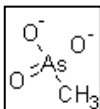
využití arsonoacetátu	Organoarseničnanové sloučeniny našly použití v zemědělství jako aditiva krmiv v živočišné výrobě, defolianty bavlny, travní herbicidy.
výskyt	
vlastnosti	
biodegradace arsonoacetátu	<ul style="list-style-type: none"> • Arsonoacetát může být degradován štěpením vazby C-As na arsenitan a acetát. • Arsenitany jsou toxičtější než arseničnany. • Účinnou cestou detoxikace je oxidace za katalýzy arsenitoxidasou např. prostřednictvím G⁻ bakterií aktivovaného kalu. • Naproti tomu <i>Escherichia coli</i>, <i>Staphylococcus aureus</i> jsou schopny redukovat arseničnan na arsenitan za katalýzy arseničnan reduktasou. Enzym je kódován v plazmidech.



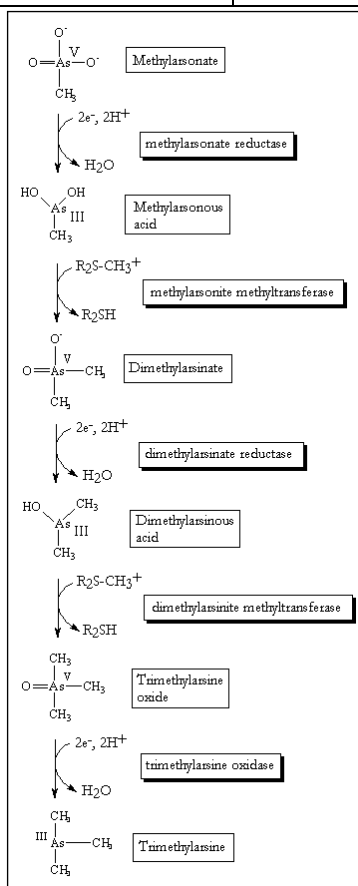
Obrázek 74 : Biodegradace arsonoacetátu

(Guang Yao, Carla Enssenberg 2002)^{xxx}

6.4.4.3.1.2 Methylarsonát



využití methylarsonátu	Je používán jako kontaktní herbicid ve formě sodné nebo dvojsodné soli.
výskyt	
vlastnosti sloučenin As	Dlouhodobé studie ukázaly vliv organoarsenitých sloučenin na zvýšené riziko rakoviny kůže, plic a jater, i když některé sloučeniny arsenu mohou mít naopak antikarcinogenní účinky. U savců je methylarseničnan meziproduktem při detoxikaci anorganických sloučenin arsenu .
biodegradace sloučenin As	<ol style="list-style-type: none"> Arseničnany jsou redukovány na As^{3+} pomocí As^{5+} - reduktasy. Ten může být následně methylován na methylarsonát. Methylarsonát je dále redukován a methylován na dimethylarsinát. V této formě je arsen pro organismus podstatně méně toxický a může být z těla vylučován. V některých bakteriích, kvasinkách a houbách tento proces může pokračovat až na trimethylarsin, který je plynnou sloučeninou.



Obrázek 75 : Biodegradace methylarsonátu

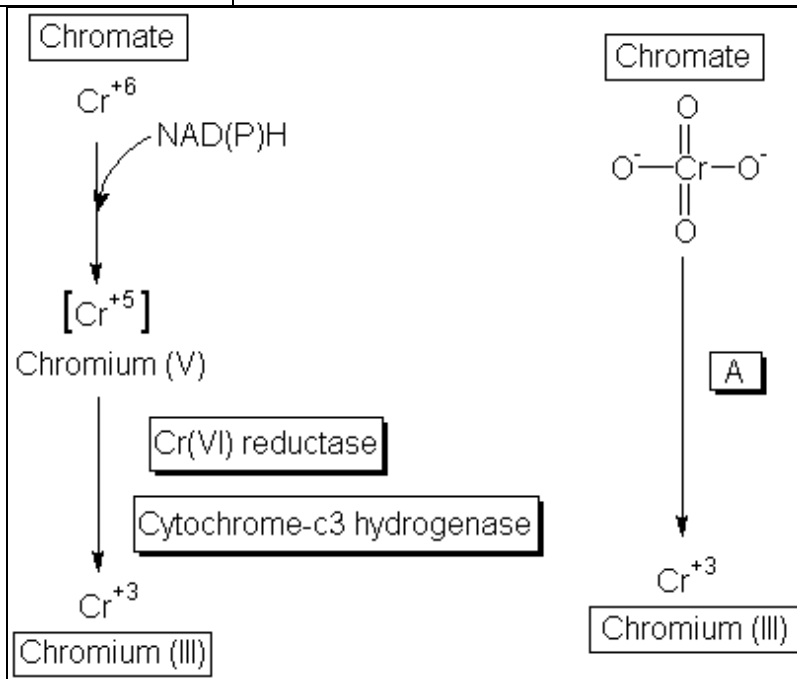
(Kevin Watts 2002)^{xxx}

6.4.4.3.2 Chrom (Cr)

výskyt Cr	<ul style="list-style-type: none"> Chrom je esenciálním stopovým prvkem. Vyskytuje se hojně v podobě sloučenin s oxidačním číslem VI chromanu nebo dvochromanu. Tyto sloučeniny jsou využívány jako účinná oxidační činidla. Při nižším pH a v přítomnosti organických látek přechází na stabilní trojmocný chrom, který se nachází ve formě nerozpustného oxidu nebo hydroxidu chromitého.
využití Cr	<ul style="list-style-type: none"> metalurgický průmysl (výroba nerezavějící oceli) kožedělný průmysl (činění kůže) výroba barev impregnace dřeva katalyzátory
vlastnosti sloučenin Cr	<ul style="list-style-type: none"> Více toxické jsou Cr⁶⁺ ve srovnání s Cr³⁺. Cr⁶⁺ je toxické pro většinu organismů , mutagenní, a karcinogenní. Většina sloučenin Cr⁶⁺ dráždí oči, kůže a mukosní membrány Chronická expozice Cr (VI) může vést k trvalému poškození zraku.
biodegradace	

Chrom (VI)	
výskyt v ŽP	Sloučeniny šestimocného chromu Cr (VI) jsou nalézány spolu se širokou škálou aromatických sloučenin v kontaminovaných půdách, podzemních vodách, jezerech, říčních sedimentech,
využití Cr (VI)	Dostávají se do nich z průmyslových procesů jako činění kůže, výroby fotografických filmů, výroby automobilů, rafinace ropy, ochrany dřeva a ze zemědělských aktivit.
vlastnosti Cr (VI)	<ul style="list-style-type: none"> Sloučeniny Cr (VI) mají silné oxidační účinky. K oxidaci Cr (III) na Cr(VI) dochází v přítomnosti kyslíku za vysokých teplot nebo při vysokém napětí Cr (VI) je velice rozpustný v tucích a snadno tedy prochází cytoplasmatickou membránou do buňky.
bioredukce Cr (VI)	Některé rody bakterií jsou schopny redukovat Cr (VI) na méně toxický Cr (III) přes nestabilní Cr (V) intermediát. K této redukci může docházet jak za aerobních, tak i anaerobních podmínek pomocí řady různých mikroorganismů rezistentních vůči Cr. Např. <i>Escherichia coli</i> redukuje Cr (VI) za aerobních i anaerobních podmínek, zatímco <i>Pseudomonas putida</i> je striktním aerobem schopným degradovat současně i fenoly. Aerobní redukce je spojena s rozpustnými proteiny, zatímco anaerobní s membránovými systémy.

<p>výhody anaerobní redukce Cr (VI)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • probíhá za mírných podmínek • nerozpustné hydroxidy Cr³⁺ se vytvářejí při neutrálním pH • nejsou potřebná aditiva ani aerace • nevznikají toxické vedlejší produkty • je minimalizována produkce přebytečného kalu
<p>chemická redukce Cr (VI)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Jsou užívána následující redukční činidla (FeSO₄, NaHSO₃ a Na₂S₂O₃). • Chemická redukce je provázena precipitací. K separaci kovu je používána adsorpce na povrchově aktivních látkách (alumině, aktivním uhlí, kaolinitu atd.) eventuelně je aplikována vazba na iontoměniče.



Obrázek 76 : Biodegradace chromátu
 (Jennifer Dommer 2002)^{xxx}

6.4.4.3 *Kadmium (Cd)*

<p>využití Cd</p>	<ul style="list-style-type: none"> • metalurgický průmysl • výroba pigmentů • elektrotechnický průmysl. <p>Zhruba $\frac{3}{4}$ produkce Cd je využíváno při výrobě baterií zvláště Cd-Ni $\frac{1}{4}$ produkce připadá zejména na výrobu pigmentů, nátěrových hmot a jako stabilizátor při výrobě plastických hmot. (PVC).</p>
<p>výskyt Cd v ŽP</p>	<p>Kadmium se vyskytuje nejčastěji v podobě kationtů Cd²⁺. K antropogenním zdrojům kadmia patří :</p> <ul style="list-style-type: none"> • spalování fosilních paliv • emise z dopravy, metalurgického, chemického a energetického průmyslu • kadmiování plechů • výroba elektrod pro alkalické akumulátory • aplikace kalů z čistíren odpadních vod • aplikace fosforečných hnojiv s vyšším obsahem Cd
<p>vlastnosti sloučenin Cd</p>	<ul style="list-style-type: none"> • toxický tranzitní kov • Způsobuje inhibici enzymů vazbou na sulfhydrylové skupiny a kompetici Fe, Zn a Cu • Nerozpuštěné nebo sorbované formy přecházejí do roztoku již na rozhraní neutrálního a slabě kyselého pH. • V elementární formě i v podobě sloučenin je pro člověka extrémně toxický i při nízkých koncentracích. • Modifikuje aktivitu enzymů, které obsahují v aktivním centru Zn. • Interferuje s biologickými procesy na kterých se podílí Mg a Ca. • Má vysoký bioakumulační potenciál v organismech a ekosystémech. • Riziko pro člověka zvyšuje jeho schopnost kumulovat se v játrech. • Inhalace Cd vede k respirační a renální insuficienci. • Dlouhodobější expozice může vést k poruchám mineralizace kostní hmoty a vyvolat osteoporosu a osteomalácií . • Sloučeniny Cd patří mezi karcinogeny.

6.4.4.3.4 Měď (Cu)

využití Cu	<ul style="list-style-type: none"> • elektrotechnický průmysl • výroba slitin
výskyt v ŽP	v kontaminovaných zeminách se vyskytuje ve formě Cu^{2+} často v komplexech s organickými ligandy
vlastnosti Cu	<ul style="list-style-type: none"> • patří k tranzitním prvkům • Je esenciálním prvkem pro živočichy i rostliny. • Je součástí aktivního centra řady metaloenzymů např. cytochrom-c-oxidasy • Má vysokou tendenci vytvářet komplexní sloučeniny. • Výrazná afinita mědi k organické hmotě přispívá k její kumulaci v povrchovém horizontě půd. • Vysoký příjem mědi může způsobovat zažívací a respirační potíže. • Měď interaguje se Zn a Cd ve smyslu kompetice o vazebná místa nízkomolekulárních proteinů.
bioredukce	

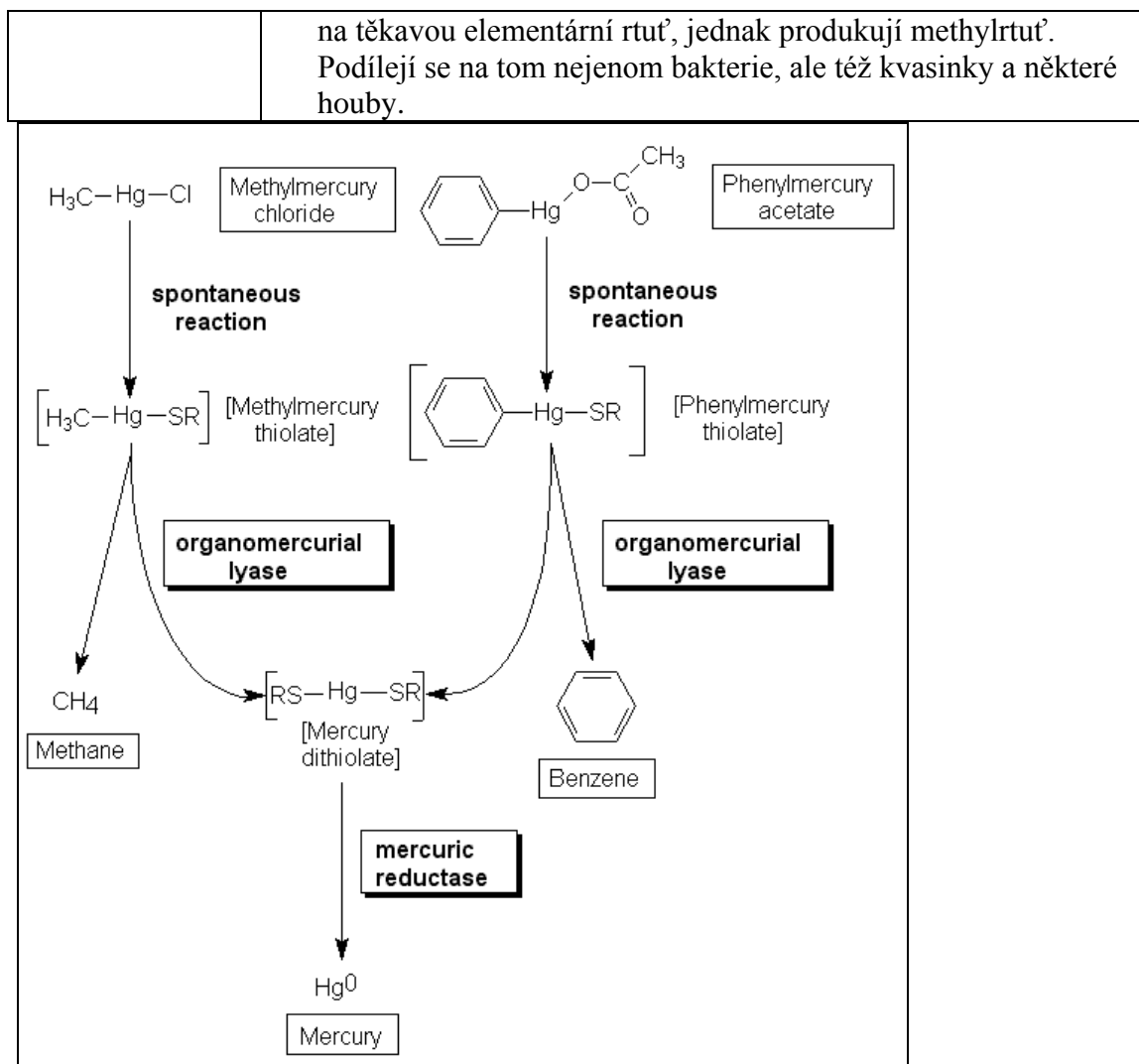
6.4.4.3.5 Olovo (Pb)

<p>využití Pb</p>	<ul style="list-style-type: none"> • akumulátory • elektrotechnický průmysl (součást pájecích slitin) • sklářský průmysl • výroba barev
<p>výskyt Pb</p>	<ul style="list-style-type: none"> • jako Pb⁰, Pb²⁺, Pb⁴⁺ • Z antropogenních zdrojů se dostává nejvíce olova do půdy atmosferickou depozicí (80-90%) • K hlavním zdrojům kontaminace Pb patří emise z hutnického průmyslu, dopravy, z energetického průmyslu • Ke kontaminaci půdy může přispívat nevhodná aplikace kalů z ČOV a agrochemikálií
<p>vlastnosti Pb</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Nepatří k esenciálním prvkům a je vysoce toxické pro živočišný i rostlinný organismus. • Má vysokou tendenci vytvářet komplexní sloučeniny s nejrůznějšími ligandy s oxidačním číslem II a IV. • Blokuje syntézu hemu inhibicí dehydratasy kyseliny δ-aminolevulové, což vede k akumulaci meziprojektu této biosyntézy protoporfyrinu v erythrocytech. S tím souvisí výskyt anémie při otravách olovem. • Olovo má elektrofilní charakter a snadno vytváří kovalentní vazby se sulfhydrylovými skupinami cysteinů proteinů. • Analýza olova ve vlasech, kde se hromadí ve vazbě na keratin, je dobrým markerem expozice Pb. • Proteiny modifikované vazbou Pb mají změněnou terciární strukturu s negativními důsledky na jejich biologickou aktivitu. Může docházet až k denaturaci proteinů. • Do organismu se dostává v první řadě dýchacími cestami, v menší míře konzumací kontaminované potravy. • Část olova se ukládá v kostech. • CNS je zvláště citlivý na organické sloučeniny Pb. • Patří k málo mobilním těžkým kovům. Přispívá k tomu v půdě vysoká sorpce na jílové minerály.

6.4.4.3.6 Rtuť (Hg)

<p>využití Hg</p>	<ul style="list-style-type: none"> • zpracování rud • elektrotechnický průmysl • elektrochemické výroby (výroba chloru amalgamovou elektrolýzou) • spalování uhlí • výroba ochranných přípravků pro zemědělství (fungicidů) • výroba teploměrů a barometrů • výroba výbojkových zářivek • dentální amalgamové plomby • bělení buničiny a papíru • katalyzátor v chemických syntézách
<p>výskyt Hg v ŽP</p>	<ul style="list-style-type: none"> • jako Hg^0, Hg_2^{2+}, Hg^{2+} Vzhledem k tvorbě komplexů s organickými složkami půdy zřídka zůstává ve formě volného iontu. • Je těkavá. • Při pokojové teplotě se vyskytuje Hg^0 v kapalné formě. • K přirozeným primárním zdrojům rtuti v ŽP patří větrná eroze, vypařování z oceánů, zvětrávání hornin, těkání Hg z ložiskových akumulací, soupečná činnost, lesní požáry atd. • Sekundárními antropogenními zdroji Hg jsou těžba, úprava a zpracování rud, zemědělství (pesticidy), elektrochemie, katalytické procesy, baterie, lékařství (teploměry, zubní amalgámy), spalování fosilních paliv a odpadů. • V sedimentech, kde převládají redukční podmínky, převládají jednomocné sloučeniny rtuti. • V půdách se vyskytuje rtuť ve formě elementární, ve formě anorganických sloučenin Hg^{2+} a ve formě methylrtuti. • Při nízkém pH se rtuť sorbuje na humus • Při vyšším pH převládá sorpce na jílové materiály a oxidy Mn a Fe. • K největším ztrátám Hg z půdy dochází těkáním.
<p>vlastnosti sloučenin Hg</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Rtuť reprezentuje vysoce toxický těžký kov ve formě elementární, v podobě Hg^{2+} iontů a organokovových sloučenin. V prostředí snadno přecházejí různé formy rtuti jedna v druhou.

	<ul style="list-style-type: none"> • Mohou být absorbovány respiračním traktem, kůží či trávicím traktem. • Toxicita rtuti souvisí s její vysokou tendencí tvořit koordinační vazby s thiolovými skupinami enzymových systémů v mnoha orgánech jako v mozku, ledvinách a plicích. • Kovová rtuť v elementární formě je nejméně toxickou formou rtuti. • Anorganické sloučeniny Hg jsou mírně toxické (sloučeniny $Hg^{2+} > Hg^+$), jelikož jsou sloučeniny Hg (I) méně rozpustné ve vodě. • Kovová rtuť může podléhat biokonverzi na Hg^{2+} a methylována organismy střevní bakteriální flory.
<p>organokovové sloučeniny Hg</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Jsou z toxikologického hlediska velice nebezpečné. • Zvláště citlivé jsou k expozici organokovovými sloučeninami Hg tkáně bohaté na lipidy jako neurony CNS. • Příznaky otravy se projevují ospalostí, bolestmi hlavy, žaludečními potížemi, hubnutím a poruchami CNS. • Dochází k degeneraci jak centrálního, tak i periferního nervového systému vedoucí až k ochrnutí • Může dojít ke ztrátě zraku (zúžení zorného pole)
	<ul style="list-style-type: none"> • Methylrtuť se může tvořit ve vodě, půdě a být akumulována v rybách, které mohou po konzumaci způsobit otravu. Může vznikat v anaerobním prostředí z anorganických sloučenin rtuti působením methanogenních bakterií. Je rozpustná jak ve vodě tak i v tucích . Je schopna procházet placentární i hematoencefalickou bariérou.
	<ul style="list-style-type: none"> • Fenylmerkuriacetát byl používán jako herbicid, fungicid, dezinfekční látka a ochranná látka v kosmetice.
	<ul style="list-style-type: none"> • Methylmerkurichlorid byl aplikován jako fungicid
<p>biodegradace sloučenin Hg</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Organomerkurilyasa štěpí C-Hg vazbu a uvolňuje Hg (II) vedle odpovídající organické sloučeniny.
	<ul style="list-style-type: none"> • Merkurireduktasa redukuje Hg (II) na Hg (0), které je méně reaktivní a toxické a snadněji téká z média. • Buněčné thiohy fungují jako ligandy pro vazbu rtuti během jejího transportu do aktivního centra organomerkurilyas a reduktas Hg. • Mikroorganismy v půdě jednak redukují rtuťnaté sloučeniny až

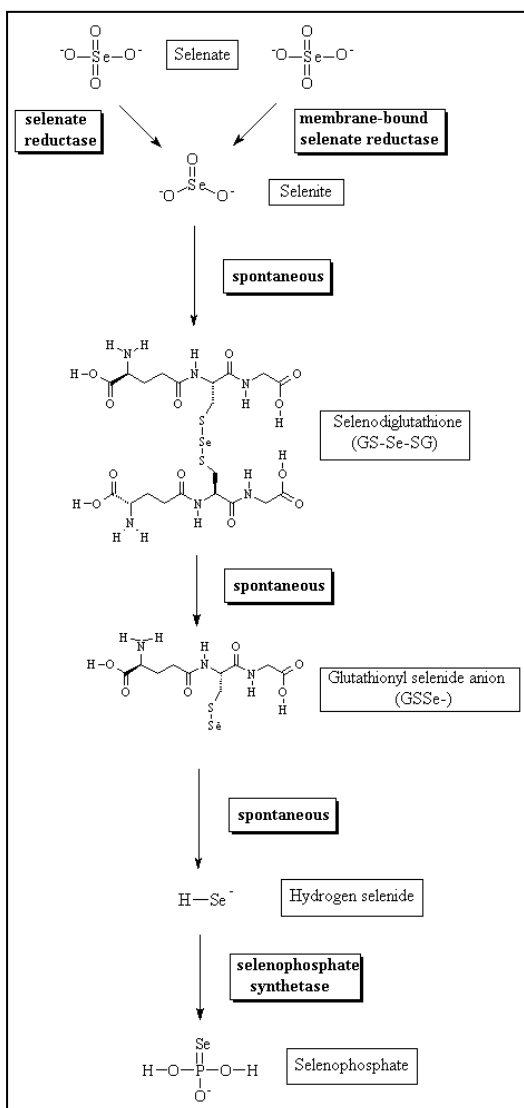


Obrázek 77 : Biodegradace methylmerkurichloridu

6.4.4.3.7 Selen (Se)

využití Se	<ul style="list-style-type: none"> • elektronika (fotobuňky a solární články) • usměrňovače proudu • barvení skla • tónování a zvyšování stability fotografií • zlepšuje abrazivní rezistenci vulkanizované gumy
výskyt sloučenin Se v ŽP	<ul style="list-style-type: none"> • Selen patří k esenciálním stopovým prvkům. • Většina minerálů obsahuje Se ve formě selenidů . • Selenát se přirozeně vyskytuje ve fosilních palivech, alkalických půdách a minerálech. Rozpusťné kyslíkaté anionty Se (IV) a Se (VI) za fyziologických podmínek pH a teploty nepodléhají ochotně chemické redukci

<p>vlastnosti Se</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Selen je esenciálním prvkem. • Svými vlastnostmi je velmi podobný síře a v přírodě ji velmi často doprovází. • Toxicita Se je důsledkem substituce Se za síru v thiolech proteinů. U živočichů souvisí s příjmem potravy bohaté na sloučeniny selenu jako selenomethioninu. • Je součástí aktivního centra antioxidantních enzymů např. glutathionperoxidasy katalyzující rozklad organických hydroperoxidů. • Přiměřená suplementace selenem vede eliminaci volných radikálů . Snižuje tak riziko oxidačního stresu a působí preventivně proti karcinogenezi.
<p>bioextrakce sloučenin Se</p>	<p>Rostliny a mikroorganismy jsou schopny inkorporovat kyslíkové anionty Se do tkání asimilativní redukcí na selenidy, které jsou zabudovávány do proteinů.</p> <p>Selenátreduktasa katalyzující s vysokou substrátovou specifitou redukcí seleničnanů na selenitany byla zjištěna v organismu <i>Thauera selenatis</i></p>

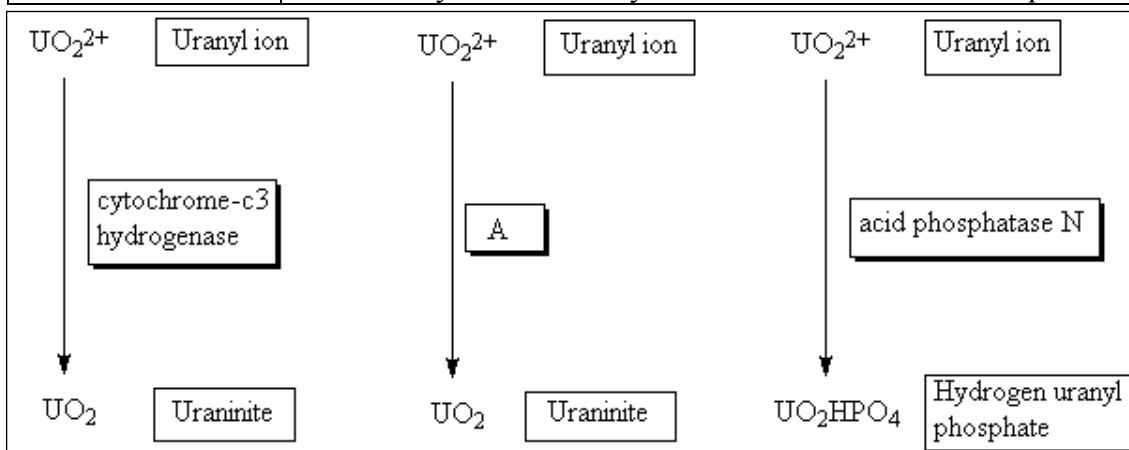


Obrázek 78 : Biodegradace selenanů

(Miruthubashini Raveendranathan 2002)^{xxx}

6.4.4.3.8 Uran (U)

využití U	
výskyt sloučenin U v ŽP	Uranýlový iont UO_2^{2+} je rozpustnou formou tohoto prvku v prostředí. Mineál uraninit (UO_2) je vysoce nerozpustný .
vlastnosti sloučenin U	<ul style="list-style-type: none"> • je karcinogenní • chronické otravy mají za následek poškození plic, krvetvorby, nervů a vnitřních orgánů (ledviny, jater) • Dochází k podobným změnám jako při působení ionizujícího záření.
bioredukce sloučenin U	<p>Mikroorganismy mohou uran imobilizovat redukcí uranylových iontů na hydratovaný uraninit.</p> <p>Redukce může být uskutečněna pomocí cytochrom c3- hydrogenasy <i>Desulfovibrio vulgaris</i> .</p> <p>Uranýlový iont může být precipitován bez změny oxidačního čísla jako v buňkách vázaný hydrogenfosfát uranylu, což může být usnadněno kyselou fosfatasou <i>Citrobacter sp.</i></p>



Obrázek 79 : Biodegradace sloučenin uranu

(Wenjun Kang 2002)^{xxx}

6.4.5 Sanační technologie

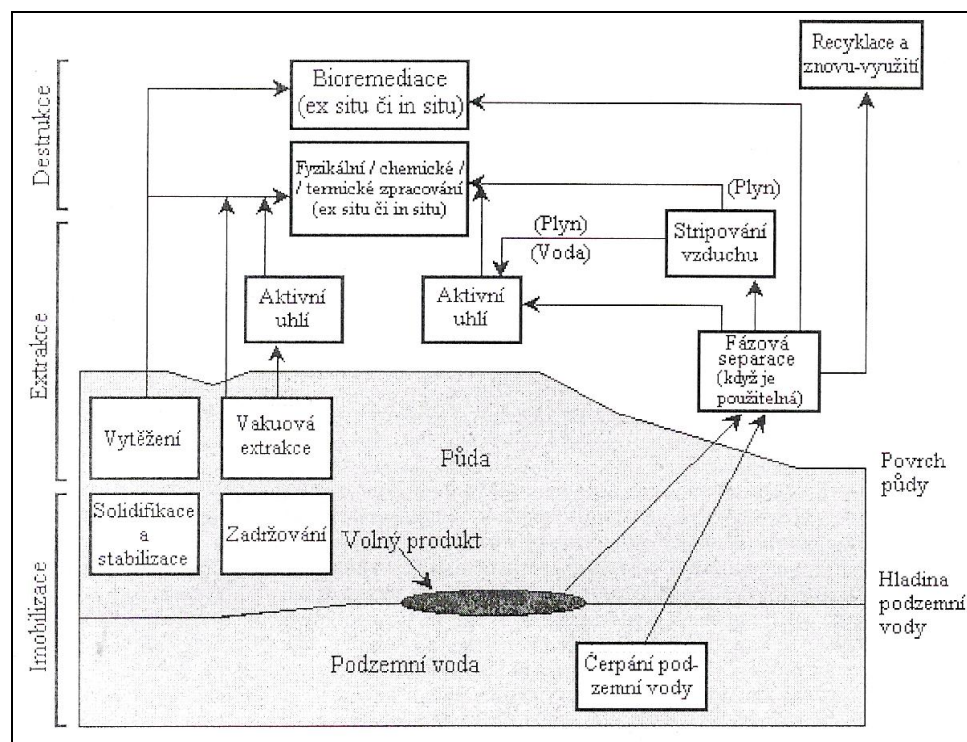
6.4.5.1 Rozdělení sanačních technologií

Sanace je takový zásah při kterém dojde k likvidaci znečištění, imobilizaci znečištění nebo probíhá monitorovaná přirozená atenuace.

Rozlišujeme sanační technologie :

- a) **aktivní** – odstraňování znečištění
- b) **pasivní** – imobilizace znečištění
- c) **monitorovanou přirozenou atenuaci**

Cílem sanace je odstraňování antropogenní kontaminace horninového prostředí, podzemních vod a půdního vzduchu.



Obrázek 80 : Sanační technologie

6.4.5.2 Zdroje kontaminace

- **primární zdroj znečištění**
- představuje vlastní únik do horninového prostředí např. netěsné potrubí či nádrž
- **sekundární zdroj znečištění**
- jde o případ, kdy je např. kontaminována zemina v nesaturevané zóně látkami, které vytékaly z kontaminačního mraku v podzemních vodách
- **terciární zdroj znečištění**
- jde o případ, kdy dochází ke znečištění půd znečištěnými srážkovými vodami, které jsou znečištěny těkavými látkami uvolněnými z ohniska znečištěných zemín na jiném místě.

6.4.5.3 Posloupnost sanačního zásahu

- **sanace primárního zdroje**
- zamezení dotace znečištění do horninového prostředí
- odstranění maxima kontaminovaných zemín v nesaturevané zóně
- **sanace sekundárního zdroje znečištění**
- **využití monitorované přirozené či řízené atenuace** při odstranění zbytkových obsahů znečištění v horninovém prostředí
 - **odstranění vzniklých odpadů** – kalů, odpadních materiálů (sorpčních)
 - **posanační monitorování** – sledování dynamiky vzniku následné rovnováhy po odstranění uvolnitelných látek či působení zbytkového znečištění

6.4.5.4 Dekontaminovaná média

Mezi hlavní dekontaminovaná média se řadí :

- **zeminy** (půdy) a horniny
- **sedimenty a kaly** z průmyslové výroby
- **podzemní a povrchové vody a průsaky** (výluhy ze skládek, odkališť atd.)
- **vzdušné emise a odplyny**, či půdní vzdušniny
- **znečištěné technické prostředky a konstrukční materiály** (části staveb)

6.4.5.5 Formy dekontaminace podle technologické funkce

6.4.5.5.1 Hlavní formy dekontaminace

V průběhu dekontaminace se kontaminant :

- **imobilizuje**
Fyzikálními a fyzikálně-chemickými procesy je kontaminant pevně zakotven v zeminové či jiné matrici
- stabilizace, solidifikace, vitrifikace, kalové stěny (zaočkování)
- **separuje**
- tíhové rozdělení, flotace, fázová separace
- **extrahuje** - uvolnění
 - a. **vzdušná extrakce zemin** zóny aerace a saturace
- odsávání půdního vzduchu či vtlačení vzduchu (ventování, bioventování),
 - b. **vzdušná extrakce podzemních vod**
- fázová separace, stripování vzduchem (striping),
 - c. **tepelná extrakce ;**
– uvolnění těkavých látek při vyšších teplotách
 - d. **extrakce rozpouštědly**, praní
- **sorbuje** - sorpce, iontová výměna
- **degraduje nebo transformuje**
– fyzikální (radioaktivní, termické), chemické a biologické metody

6.4.5.5.2 Informace nezbytné pro projektování sanačních zásahů

Při projektování sanace je nutno přihlídnout ke :

- **konkrétním hydrogeologickým, geologickým, technickým podmínkám**
- **druhu a intenzitě znečištění a finančním možnostem**
- **rozsahu a spolehlivosti předsanačního průzkumu** místa a podmínek vzniku znečištění, intenzity, rozsahu a časového vývoje znečištění.
- **propojení znečištění všech médií** tj. od stavebních konstrukcí, zemin, podzemních až po povrchové vody a půdní vzdušninu. Vlastní proces nelze oddělovat a je proto nutné **dekontaminační metody kombinovat**.
- **Časové návaznosti při kombinaci několika technik současně**, např. na lokalitě kontaminované ropnými látkami může probíhat paralelně dekontaminace zemin a podzemních vod při aplikaci vodní a vzdušné extrakce. Emise z ventování a stripování mohou být společně čištěny v jednom zařízení z více ohnisek znečištění.
- **dynamice přirozeného poklesu koncentrace znečišťujících látek**. Aby mohlo být přirozené snižování koncentrace kontaminantů považováno za sanační metodu, musí být doplněno **monitorováním účinnosti degradace**.

Jsou přitom sledovány **degradační, sorpční, ředící a jiné procesy vedoucí ke snižování koncentrace polutantů**

- **ekonomickým možnostem**
- **stanoveným sanačním limitům a požadavkům na rychlost snížení ekologického rizika.**

6.4.5.6 Imobilizace kontaminantu - pasivní

6.4.5.6.1 Princip vnější imobilizace

Princip spočívá ve **vložení mechanické nebo hydraulické překážky** mezi ohnisko a čisté vnější prostředí, která zabrání šíření kontaminace v nesaturtované či saturované zóně.

6.4.5.6.2 Princip vnitřní imobilizace

Dochází k **zakomponování kontaminantu do zeminové či jiné matrice**. K nejčastěji používaným technikám patří:

- **solidifikace a stabilizace znečištění v zeminách či odpadech**
- **chemické srážení změnou pH a elektrochemického potenciálu**
- **injektáž speciálních sorpčních nebo reakčních směsí do horninového prostředí** (patří k méně používaným metodám)
- **zeskelnění (vitrifikace) v elektrickém oblouku do sklovité taveniny**
- **spečení s využitím slinutosti některých odpadů** na principu výroby keramických hmot (cihel)

6.4.5.6.3 Mechanické izolační prvky

- **horizontální nepropustná izolace bránící infiltraci srážkových vod** do kontaminovaného prostoru
- **vertikální částečné či úplné těsnící stěny zahloubené do nepropustného podloží kontaminované zvodně**. V případě, že dochází k infiltraci srážkové vody, musí být prováděno její periodické odčerpávání a eventuelní čištění.
- **kombinace horizontálních a vertikálních těsnících prvků**
– inkapsulace (začočkování)

6.4.5.6.4 Těsnící materiál

Používají se následující materiály :

- **jílcementové či bentonitové směsi, syntentické látky**
- mohou být aplikovány injektáží speciálních směsí vrty
- **umělohmotné fólie a gumotextilie**

- **kovové prvky** – železné Larzenovy stěny
- **podzemní stěny z cihel, kamení** atp.

6.4.5.7 Imobilizace kontaminantů aktivní

6.4.5.7.1 *Hydraulické bariery*

- **depresní hydraulická bariéra**
– snižováním hladiny ve vrtech nebo horizontálních drenážích se vytvoří souvislá deprese bránící migraci znečištění ze sanovaného území. Vyčerpaná voda musí být čištěna.
- **elevační hydraulická bariéra**
- soustavou vrtů nebo příkopů se do podzemí infiltruje čistá nebo během sanace vyčištěná voda. Vzniklá elevace na hladině podzemní vody odděluje ohnisko znečištění od jeho předpolí.

6.4.5.7.2 *Nevýhody aplikace hydraulických bariér*

Vysoká spotřeba čisté vody a **možnost kolmatace vsakovacích objektů** jílovými částicemi a vysráženými hydratovanými oxidy železa a manganu.

6.4.5.8 Mobilizace kontaminantu

K uvolnění (mobilizaci) tj. k přemístování kontaminantu zpravidla i s nosným médiem (voda, vzduch) dochází při :

- **vytěžení kontaminovaných zemin**
- **odsávání znečištěného půdního vzduchu** – vzdušná extrakce (ventování)
- **odčerpání znečištěné vody**
- **stírání** – uplatnění skimmerových pásů a systémů, kdy se využívá rozdílného povrchového napětí
- **kapilárním odsáváním** – využívá se schopnosti některých materiálů (textilií) výrazně zvýšit kapilární výšku.

Při **čištění čerpané vody** na povrchu jsou aplikovány zejména tyto procesy :

- **gravitační odlučování**
- **vzdušná extrakce** – prodouvání, tlakové a volné stripování
- **adsorpce** – sorpce, desorpce, iontová výměna
- **filtrace, mikrofiltrace a nanofiltrace**

- **membránové procesy**
- celá řada technologií známá z čištění odpadních vod např. **neutralizace**

Při **čištění zemin** je nejčastěji používána :

- **biodegradace ex situ**
- **vodní extrakce** - praní a proplachování zemin
- **termická desorpce**
- celá řada technologií známá z úpravy nerostných surovin – **flotace, magnetická separace, sedimentace.**

6.4.5.9 Degradace a transformace kontaminantů

K degradaci a transformaci kontaminantů na méně nebezpečné složky se využívají biologické a fyzikálně chemické procesy :

- **biodegradace resp. bioventování** – varianta vzdušné extrakce
- **extrakce** – vzduchem či vodou
- **oxidace UV zářením** - sterilizace
- **tvrdé radioaktivní záření** – vede k rozkladu některých chlorovaných sloučenin
- **katalytická oxidace**
- **spalování** (při různých teplotách)

Přirozená atenuace spočívá v přirozeném poklesu koncentrace či škodlivosti sledovaných látek a to vlivem :

- **oxidace a redukce**
- **odpařování**
- **biodegradace a biosorpce**
- **sorpce na horninovou matici**
- **ředění**
- **fyto-sanace**

Cílem je docílení parametrů stanovených rozhodnutím správních orgánů, které zpravidla nepředpokládá vyčištění zájmového území na úroveň přirozeného pozadí

6.4.5.10 Dekontaminační techniky podle místa sanace

Jsou rozlišovány metody :

- 1) **in situ** – v místě kontaminace
- 2) **ex situ** – s vytěžením či odstraněním kontaminovaného média ve variantě :
 - **on site** – např. sanační čerpání a čištění v sanační stanici umístěné na povrchu v kontaminované lokalitě
 - **off site** - čištění ve speciálních zařízeních např. na dekontaminačních plochách vzdálených od kontaminované lokality.
- 3) **kombinované**

6.4.5.11 Sanační techniky in situ

Provádějí se **přímo v horninovém prostředí**. In situ metody se jednoznačně volí v případech, kdy je znečištění lokalizováno na zastavěných místech např. v podloží budov, letištních ploch, dálnic, nachází se ve velkých hloubkách, kdy je použití metod ex situ technicky či z jiných důvodů nepoužitelné atd.

sanace nesaturované zóny	biodegradace biotransformace	řízená a neřízená atenuace
	bioinkapsulace	vytvoření oblasti kontrolované biodegradace
	vzdušná extrakce	ventování a bioventování
	vodní extrakce	promývání, proplachování, praní s řízenou či přirozenou recirkulací vod
sanace saturované zóny	biodegradace	
	vzdušná extrakce	stripování v autosanačních vrtech
	vodní extrakce	tlakové prodouvání v kombinovaných vrtech sanační čerpání a proplachování

6.4.5.11.1 Výhody a nevýhody sanačních technik in situ

	<ul style="list-style-type: none"> • často nižší cena v prvních fázích sanace
--	--

	<ul style="list-style-type: none"> • odpadá manipulace s velkými objemy zemin (odtěžení a zavezení výkopu inertním materiálem) • odpadá přeprava kontaminantů a jejich odtěkání při přepravě a manipulaci • odpadá riziko nežádoucích úniků a havárií přepravní techniky • odpadá riziko vzniku druhotného znečištění
nevýhody sanačních technik in situ	<ul style="list-style-type: none"> • nedostatečná kontrola procesu vlivem nehomogenity • problémy s následným nakládáním se sanovanými zeminami • problematické stanovení režimu a množství dávkování látek • nízká účinnost zvláště biodegradačních procesů díky nízkým teplotám podzemních vod (pod cca 10 °C) • Výsledky sanace často nedosahují rovnoměrného rozdělení stanovených koncentračních limitů v celé sanované oblasti.
nevýhody v porovnání s metodám ex situ	<ul style="list-style-type: none"> • nízká dynamika poklesu znečištění • nákladné ověřování jakosti sanačních prací • výrazný vliv heterogenity hlavně propustnosti zemin (hornin) na nerovnoměrný průběh poklesu koncentrace v ohnisku znečištění • značná závislost na hydrogeologických podmínkách, tj. směru a rychlosti proudění • proměnná nákladovost, která může být v některých případech nižší (velké hloubky znečištění) nebo vyšší (nízká uvolnitelnost nežádoucích látek)

6.4.5.11.2 Postupy zvyšující účinnost sanace in situ

Jsou aplikovány **in situ** a **usnadňují odstraňování** (odčerpávání, odsávání) nebo degradaci kontaminantů v těžko přístupných místech např. podloží výrobních hal či skládek.

Tyto postupy spočívají ve:

- **zvýšení propustnosti hornin**
-hydraulickým nebo pneumatickým štěpením nebo torpedací vrtů,
- **zvýšením aktivní zóny** sanačních prvků
- horizontálními vrty a sběrači, mikrotunelováním, dálkově usměrňovaným vrtáním
- **zvýšením rozpustnosti kontaminantů**
– použitím povrchově aktivních látek, dispergantů atp., zahříváním vody a horninového prostředí, dotací páry, mikrovlnným ohřevem

- **zvýšení extrahovatelnosti**
– využití rostlin, dotace chemických přípravků, zvýšení teploty

6.4.5.12 Sanační techniky ex situ

Provádějí se na povrchu terénu zpravidla mimo kontaminovanou lokalitu. Mezi hlavní metody patří technologie extrakční, skládkování, spalování a další technologie, které se využívají při odstraňování odpadů.

6.4.5.12.1 Princip sanačních technik ex situ

Spočívá v **odstranění primárních zdrojů kontaminace** (např. podzemních nádrží na pohonné hmoty) a **sekundárních zdrojů** (kontaminované zeminy) **selektivním odtěžením znečištěné zeminy a jejím transportem na povolené dekontaminační zařízení, kde proběhne aktivní sanace za řízených podmínek.**

6.4.5.12.2 Technologie ve střediscích

Využívají se přitom dekontaminační (sanační) střediska, kdy se při dekontaminaci využívá:

- **kompostování** (zemina je umísťována do řádků a přehrnována)
- **biodegradace s využitím ventování**
- **dekontaminace v nádržích**
- **promývání (praní) zemin s využitím extrakce** rozpouštědly, ohřáté vody či páry
- **solidifikace resp. stabilizace in situ a ex situ**
- **chemická oxidace či redukce – spalování**
- **dehalogenace za alkalických podmínek**
- **provzdušňování vzduchem** - tlakové (air sparging), roztříkové (sprejování) a nejrůznější formy oxidace
- **extrakce (odsávání) dvou fází**
- **recyklace volného produktu**
- **filtrace**
- **srážení**
- **výměna iontů**
- **adsorpce na uhlíkaté sorbenty v tuhé fázi**
- **flotace**
- **oxidace UV zářením**

- **membránová separace**
- **adsorpce na uhlíkaté sorbenty v tuhé fázi**
- **termická extrakce a desorpce, spalování**, např. nízkoteplotní a vysokoteplotní termická desorpce, pyrolýza
- **solidifikace**
 - principem solidifikace je imobilizace kontaminantu navázáním na látku (např. CaO, beton), která zabrání vyplavování polutantu vodou.
- **vitřifikace in situ a ex situ**
 - principem vitřifikace transformace odpadu do sklovité taveniny. Technika byla využívána především pro zneškodňování radioaktivních odpadů, ale má širší použití. Základními kroky této techniky je tavení (až na 1700°C) a následné ochlazení se vznikem amorfni sklovité formy.

6.4.5.13 Biologické sanační metody

6.4.5.13.1 Hlavní biologické sanační metody

Řadí se mezi ně :

- 1) **biodegradace a biosorpce in situ**
- 2) **biodegradace a biosorpce ex situ**
- 3) **bioventování**
- 4) **kompostování**
- 5) **landfarming** včetně zapracování kontaminantů do půdy
- 6) **fyto-sanace**

6.4.5.13.2 Biologická sanace vod

Využívají se přitom :

- **bioreaktory**
- **kometabolická biodegradace**
- **tlakové prodouvání (air sparging)**
- **obohacení nitráty a dalšími živinami**
- **fyto-sanace**

6.4.5.13.3 Biologická sanace odplynů a vzdušnin

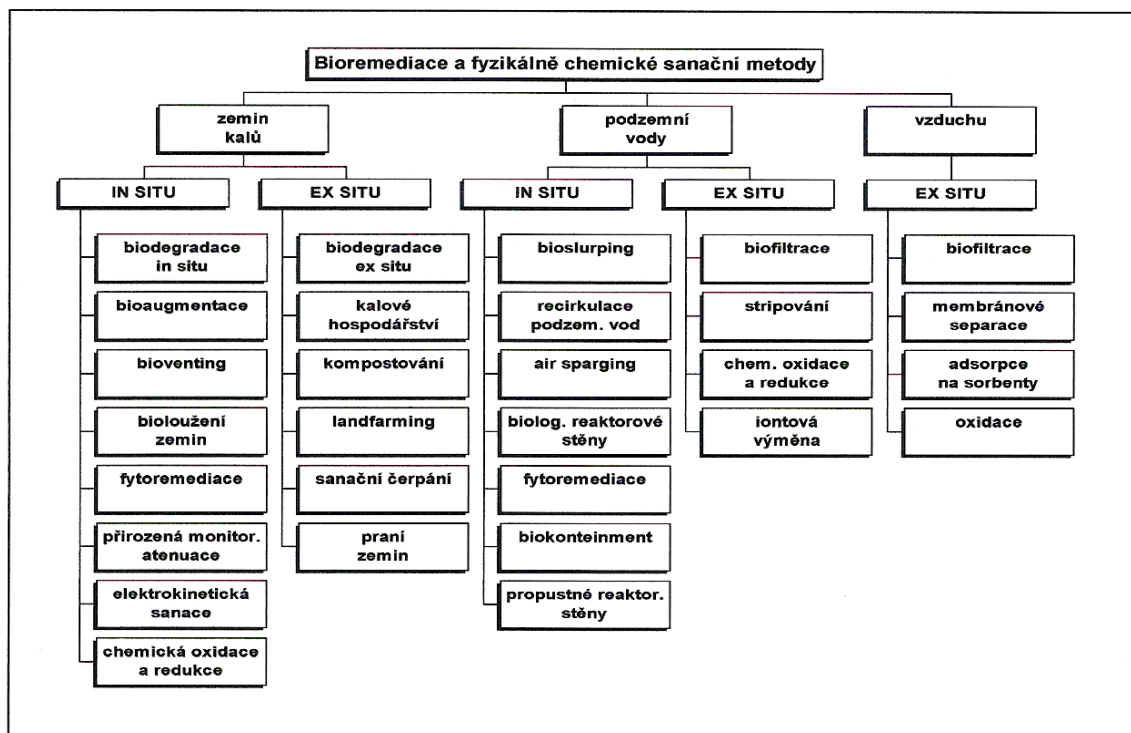
V případě odplynů se používá

4) biofiltrace

5) sorpce

6.4.5.13.4 Výběr sanačních metod

Volba sanační metody závisí na fyzikálně chemických vlastnostech kontaminantu, jeho biodegradabilitě a na vlastnostech horninového prostředí.



Obrázek 81 : Systém sanačních metod biosanace a vybraných fyzikálně-chemických metod

6.4.5.14 Biosanace (bioremediace)

Jedná se o kontrolované použití biologických postupů degradace kontaminantů metabolickou činností živých organismů (biodegradace) pro odstranění toxických látek z půdy, podzemních vod a sedimentů.

Biodegradace může být uskutečněna mikroorganismy, rostlinami i živočichy.

Nejčastější je aplikace mikroorganismů využívající jejich obrovskou genetickou diverzitu a metabolickou adaptabilitu k transformaci kontaminantů na méně škodlivé nebo neškodné produkty a jejich přirozené začlenění do základních biogeochemických cyklů.

Technologie mikrobiální dekontaminace složek životního prostředí jsou založené na schopnosti mikroorganismů spotřebovávat (utilizovat) kontaminující látky jako

zdroje uhlíku a energie pro základní životní funkce, nebo transformovat polutanty na jiné sloučeniny v přítomnosti kosubstrátu.

6.4.5.14.1 Bioasanační procesy

Podle způsobu a stupně přeměny kontaminantů se rozlišuje :

mineralizace	úplný biologický rozklad organického polutantu až na anorganické sloučeniny CO₂, vodu, amoniak, sírany atd.
biotransformace	procesy, kdy metabolickou činností dochází ke konverzi polutantu na jinou sloučeninu, kterou může organismus snáze vyloučit a která je pro organismus méně toxická. Jsou ovšem případy, kdy biotransformací vznikají ještě toxičtější či rekalcitranční látky
kometabolismus	transformace kosubstrátu, který není nutný pro růst mikroorganismu vedle substrátu, který je pro růst nezbytný. Tento proces je umožněn nižší substrátovou specifitou enzymů, které mají afinitu jak k primárnímu substrátu, tak i k strukturně podobnému kometabolitu. Kometabolit tedy nemůže být mikroorganismy rozkládán bez přítomnosti organických sloučenin nezbytných pro růst nebo indukovanou tvorbu enzymů potřebných pro degradaci.
transformační reakce	uplatňuje se např. oxidace, redukce a hydrolýza.
aerobní biodegradace	Při aerobních přeměnách mají hlavní význam reakce katalyzované oxygenasami (např. toluenmonooxygenasy a methanmonooxygenasy, alkenmonooxygenasy , amoniummonooxygenasy, isopropylbenzendioxygenasy atd.) Enzymové systémy upřednostňují atak přirozených substrátů, ale vzhledem k nižší substrátové specifitě oxygenas dochází k soutěžení (kompetici) primárního substrátu a kosubstrátu o vazbu v aktivním centru enzymu.

6.4.5.14.2 Výhody bioasanačních technik

K přednostem bioasanačních technik patří možnost využití přirozených kultur bakterií, mezi nevýhody pak možnost vzniku dead-end produktů a kompetitivní inhibice přeměny polutantu primárním substrátem

primární substrát	kometabolit
methan	trichlorethylen
fenol, toluen	trichlorethylen
bifenyl	PCB
naftalen	PAU

6.4.5.14.3 Hlavní faktory ovlivňující účinnost bioasanace

Mezi hlavní faktory ovlivňující biosanaci patří :

• biodegradovatelnost kontaminantů	
• koncentrace a toxicita kontaminantů	
• biologická dostupnost • distribuce a koncentrace kontaminantů	Bakterie mohou využít pouze rozpuštěný substrát. Většina obtížně odbouratelných látek přitom patří mezi nepolární a ve vodě nerozpustné látky.
• přítomnost biodegradujících mikroorganismů v dostatečném počtu	
• metabolická aktivita mikroorganismů	
• rezistence mikroorganismů k těžkým kovům	
teplota prostředí	S poklesem teploty o 10°C dochází k poklesu reakční rychlosti biodegradace zhruba na polovinu. Detekovatelná biodegradace probíhá již při 0-10°C, ale velice pomalu. Nejčastěji je prováděna v mezofilním pásmu 15-35°C, méně často v termofilním s optimem 40-60 °C. Např. termofilní kmen <i>Bacillus subtilis</i> má teplotní optimum až 55-70 °C.
pH	Optimum je obvykle v rozmezí pH 6,5 – 8,0. V případě acidofilních bakterií např. rodu <i>Thiobacillus</i> je posunuto do kyselé oblasti, u jiných (<i>Alcaligenes</i>) naopak do zásadité oblasti

koncentrace a druh živin	optimální poměr základních makrobiogenních prvků C : N : P = 100-120 : 10 : 1 . Růstově limitující je zejména koncentrace sloučenin fosforu.
další organické sloučeniny	např. kometabolity jako induktory syntézy biodegradačních enzymů
přítomnost surfaktantů	Surfaktanty zvyšují rozpustnost hydrofobních látek ve vodě. Do půdy jsou vnášeny zejména neionogenní povrchově aktivní látky (detergenty) nebo jsou mikroorganismy přímo produkovány tzv. biosurfaktanty na bázi mastných kyselin, neutrálních lipidů, fosfolipidů, glykolipidů, lipopeptidů. Při dosažení kritické micelární koncentrace vytvářejí micely, rozpouštějí uhlovodíky a zprostředkovávají jejich přenos k cytoplazmatické membráně a přijetí buňkou. Mohou být i součástí buněčné stěny.
přítomnost toxických látek	např. toxické těžké kovy a pesticidy mohou inhibovat biodegradaci
přísun kyslíku	Většina uhlovodíků se odbourává v aerobním prostředí a koncentrace rozpuštěného kyslíku by měla být nad 0,2 mg/l
půdní vlhkost	Rozpustnost kyslíku ve vodě je malá a závisí výrazně na teplotě (např. při teplotě 0°C 14,7 mg/l a teplotě 35°C pouze 7 mg/l).
redoxní potenciál - Eh	Rychlost mineralizace uhlovodíků se zvyšuje se zvyšujícím se redoxpotenciálem, tedy s více aerobním charakterem prostředí : 400 – 800 mV ve velmi provzdušněných půdách, -100 mV až 100 mV ve středně provzdušněných půdách -300 mV až -100 mV v anaerobních půdách
vlastnosti půdy	obsah jílové frakce určující propustnost
	organické složky (organického uhlíku mající vliv na sorpční schopnost)
	pórovitost
	množství přírodních živin
	strukturní podmínky určující režim proudění vody a vzduchu
kapacita iontoměníčů, pH atd.	
půdní propustnost (permeabilita)	vlastnosti nejsvrchnější části geologického profilu
	velikost zrn, pórů, puklin, přítomnost organické hmoty.

mikroskopická struktura půdní matrice	Důležitá je velikost pórů, jelikož bakterie ani mycelia hub se nemohou podílet na biodegradaci polutantu sorbovaného v mikropórech s průměrem pod 2 um. Velikost pórů v jílových půdách je 0,1-1 um, písčítých 10 um- 1 mm, štěrku má velikost pórů 1-10 mm .
hydrogeologické a přírodní podmínky na lokalitě	sklon svahu, záplavový potenciál, hloubka hladiny spodní vody (mocnost zóny aerace) a její vertikální průtok, infiltrační rozsah, atd.

6.4.5.14.4 *Techniky zvyšování intenzity mikrobiální degradace kontaminantů*

Mezi hlavní způsoby zvyšování biodegradace kontaminantů patří :

biostimulace	podpora přirozené atenuace půdní mikroflórou : <ul style="list-style-type: none"> • optimalizací podmínek prostředí • podporou biologické dostupnosti kontaminantu • přidávkem živin (hlavně zdrojů dusíku a fosforu) • zvýšením koncentrace donorů elektronů
bioaugmentace	posílení biodegradačního potenciálu prostředí inokulací vhodné kultury biodegradujících mikroorganismů

6.4.5.14.5 *Techniky aplikace bakteriálních kultur*

intenzifikace biodegradačního o potenciálu místní mikroflóry	optimalizací podmínek pro růst bakteriálních kmenů	zajištění lepšího kontaktu s kyslíkem doplnění zdrojů základních živin, biogenních prvků N, P, K atd.)	
	izolace mikroorganismů přítomných v dané lokalitě, jejich pomnožení a aplikace do původního prostředí	postup je vhodný v případě:	nevýhody :
		biodegradabilních kontaminantů	možnost hromadění obtížně biodegradovatelných kontaminantů nebo produktů jejich částečného rozkladu tzv. „dead end“ produktů
		při výskytu znečištění v lokalitě po delší dobu, kdy lze předpokládat, že proběhla spontánní adaptace místní mikroflóry	nebezpečí zvýšení počtu patogenních mikroorganismů

		na přítomnost kontaminantů	kompetice kmenů s biodegradačním potenciálem s kmeny z hlediska biodegradace neúčinnými v spotřebě kyslíku a živin z prostředí
		pokud nehrozí rozšíření znečištění do okolních lokalit	
	a) aplikace monokultur bakteriálních kmenů	napomáhají dalším bakteriálním kmenům v činnosti např. tím, že vylučují biosurfaktanty, které převádějí nepolární kontaminanty do roztoku a umožňují tak jejich utilizaci běžnou půdní mikroflórou.	jednotlivé kmeny mají omezené spektrum biodegradačních enzymů
		obohacují přirozenou rezistentní chemické mikroflóru o enzymatický aparát schopný štěpit některé látky.	
		je známá toxicita a patogenita používaných bakteriálních kmenů	
		lze lépe definovat optimální podmínky pro růst	
		je možno lépe prognózovat průběh procesu	
	b) aplikace směsi bakteriálních kmenů	výhody:	nevýhody :
		širší spektrum biodegradačních enzymů	Biodegradační schopnost konsorcia může postupně klesat vzhledem k úbytku kmenů s vysokou účinností biotransformace

			<p>Pokud jsou bakteriální kmeny aplikovány současně, mohou některé meziproducty rozkladu působit na určité kmeny toxicky.</p>
	<p>c) cílená aplikace několika definovaných bakteriálních kmenů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Podle chemické povahy znečištění jsou monokultury aplikovány postupně ve vhodném sledu a ve vhodném čase tak, aby na sebe metabolicky navazovaly a umožňovaly pokud možno mineralizaci kontaminantů. • nižší pravděpodobnost vzniku toxických nežádoucích metabolitů vzhledem k funkční návaznosti jednotlivých bakteriálních druhů 	
<p>aplikace šlechtěných kultur autochtonních mikroorganismů</p>	<p>Kultura izolovaná z dané lokality se podrobí selekčnímu tlaku kultivací v médiu, kde je jediným zdrojem uhlíku a energie kontaminant. Čistá kultura se namnoží a aplikuje na kontaminovanou plochu. Je třeba, aby byla kultura kultivována v laboratoři za podmínek, které co nejvíce připomínají přirozené prostředí.</p>		
<p>aplikace geneticky modifikovaných mikroorganismů (GMM) s vyšším biodegradačním potenciálem</p>	<p>zvýšení počtu kopií genu, který je klíčový v biodegradačním procesu. Pokud se tento gen nachází v plazmidu, znamená to zvýšení počtu plazmidových kopií v buňce. Expresí plazmidových genů vede k zvýšení syntézy enzymů potřebných při biodegradaci a tím i k zvýšení jejich katalytické aktivity a urychlení biodegradace.</p> <p>získání regulačních mutantů, v kterých dochází k expresi daných genů konstitutivně (stále). Takové mutanty vyžadují pro indukci exprese biodegradačních enzymů podstatně nižší koncentraci induktorů, nebo může probíhat biodegradace bez jejich přítomnosti.</p> <p>geneticky modifikované mikroorganismy (GMM) – disponují metabolickou aktivitou různých mikroorganismů. Cílenou mutagenézí lze podstatně měnit substrátovou specifitu enzymů jejich metabolických drah, či získat enzymy zcela odlišných vlastností. Technikami genového inženýrství lze např. cíleně vytvářet degradační enzymy s vysokou afinitou k polutantu.</p>		

6.4.5.14.6 Podmínky určující úspěšnost biosanace

mikrobiální		<ul style="list-style-type: none"> • Přidávané mikroorganismy mohou přednostně využívat organické substráty v půdě na úkor destrukce polutantu. • Růstová rychlost biodegradujících mikroorganismů při nízkých koncentracích kontaminantu může být nižší než růstová rychlost jeho konkurentů
ekologické (enviromentální)	aerobní a anaerobní podmínky	oxidačně-redukční potenciál dostupnost elektronových akceptorů přítomnost mikrobiální populace
	vlastnosti kontaminantů	<ul style="list-style-type: none"> • chemická struktura • toxicita • rozpustnost kontaminantů
	nízká koncentrace polutantů	nestačí na růst inokulovaného kmene mikroorganismů
	přítomnost toxických látek	některé inhibují růst nebo aktivitu přidávaných mikroorganismů.
	přítomnost růstového substrátu	umožňuje využití kontaminantu jako kometabolitu
	fyzikálně-chemická přístupnost polutantů	sorpční rovnováha ireverzibilní sorpce inkorporace do huminové matrice
	omezení propustnosti půd	<p>Jílové půdy jsou pro nízkou porozitu a sorpci polutantů těžko přístupné bioremediaci. Vede to k nižšímu okysličení a nižšímu přístupu vody.</p> <p>Pro zlepšení charakteristiky těžkých jílových půd je vhodné vylehčení přidavkem organické hmoty např.pilin, slámy.</p>
	struktura půd	Mikroorganismy mohou mít problémy s pohybem přes půdní póry do míst obsahujících polutant.

	další faktory omezující dynamiku dostupnosti	podmínky omezující přenos hmoty a energie : <ul style="list-style-type: none"> • difuze a rozpustnost kyslíku, • difuze živin, • rozpustnost ve vodě atd.
--	---	--

6.4.5.15 Atenuace

Je rozlišována atenuace ::

- **pasivní** – a) **bez monitorování**
b) **s monitorováním**
- **aktivní – řízená**
 - a) s omezenou plochou kontaminačního mraku – **biozačočkování** (bioinkapsulace)
 - b) s řízeným snižováním plochy kontaminačního mraku na principu **podzemních bioreaktorů**.

6.4.5.15.1 Princip přirozené atenuace

Přirozená atenuace představuje **spolupůsobení procesů biodegradace, disperze, rozpouštění, sorpce, odtěkání, chemické a biologické stabilizace znečištění**, které za vhodných podmínek a **bez lidského zásahu snižují hmotnost, mobilitu, toxicitu, objem nebo koncentraci jednotlivých složek znečištění v horninovém prostředí a v podzemní vodě**.

S využitím monitorovacích technik je průběžně sledována dynamika poklesu koncentrace kontaminantů .

6.4.5.15.2 Biozačočkování

Biozačočkování (bioinkapsulace, biokonteinment) představuje metodu, kdy se kontaminační mrak v podzemní vodě ponechá působení přirozeného rozkladu ve vymezené části území.

V průběhu sanace se sleduje asimilační kapacita kolektoru (zvodně) a vyhodnocuje obsah akceptorů elektronů. Proces trvá dlouhou dobu např. 15-20 let.

Tento postup, stejně jako všechny další biodegradační metody jsou při kontaminaci perzistentními polutanty neúčinný.

6.4.5.15.3 Výhody přirozené atenuace

Aplikace přirozené atenuace zpravidla označované jako nulová varianta, tj. ponechání znečištění svému osudu je vhodná za těchto podmínek :

- sanace podzemních vod probíhá za podmínek, kdy již nedochází k prodlužování kontaminačního mraku ve směru proudění podzemní vody, nebo v případech, kdy se kontaminační mrak zkracuje.
- uplatňuje se při dočišťování po ukončení aktivního sanačního zásahu
- je vhodná v případech, kdy dochází k imobilizaci např. anorganických polutantů v nenasaturované zóně

6.4.5.15.4 Výhody přirozené kontrolované atenuace

Výhody aplikace přirozené kontrolované (monitorované) atenuace vyplývají z těchto faktů :

- **probíhá samovolně** - nejrychleji na okrajích kontaminačního mraku. Organické znečištění může být transformováno na neškodné produkty nebo může dojít k úplné mineralizaci na CO₂ a H₂O
- **je potřebné menší množství technických zásahů na lokalitě** (vrty, rýhy, zemní práce)
- **nevyžaduje odtěžení a transport kontaminovaného média**
- **vzniká výrazně menší množství odpadů** a jsou nižší rizika souvisejících s jejich převozem a likvidací
- **nižší náklady na sanaci**
- **možnost kombinace s aktivními remediačními metodami**

6.4.5.15.5 Nevýhody přirozené kontrolované atenuace

Nevýhody aplikace přirozené monitorované atenuace vycházejí z následujících argumentů :

- **nelze ji použít v případech, kdy nelze garantovat ochranu zdraví a životního prostředí**
- **není aplikována pokud jsou dostupnější technicky a ekonomicky efektivnější alternativní remediační technologie.**
- **snížení obsahu kontaminantu na přijatelnou mez vyžaduje delší časové období**
- **kontaminovaná plocha má často větší rozsah**
- **je nutný komplexní nákladný průzkum lokality**
- **vznikající degradační produkty atenuačních procesů mohou být toxické zvláště v případě metabolitů biodegradace chlorovaných rozpouštědel např. vinylchloridu**
- **je potřebné dlouhodobé monitorování lokality**

- dynamiku přirozené atenuace mohou nežádoucím způsobem ovlivnit **změny v lokálních hydrogeologických podmínkách**
- rychlosti proudění, pH, koncentrace akceptorů a donorů elektronů atd.
- **heterogenita horninového prostředí může komplikovat charakteristiku lokality a kvantifikaci procesů přirozené atenuace**
- **není účinná při vyšších koncentracích polutantů**
- **může nastat nežádoucí migrace znečištění**
- **použití může být za určitých podmínek na lokalitě zcela nevhodné**
- podzemní vodní zdroj, volná fáze kontaminantu atd.

6.4.5.15.6 Hlavní projevy přirozené atenuace

Mezi hlavní projevy atenuačních procesů patří :

pokles mobility	snížení mobility a biologické dostupnosti znečištění sorpcí na pevné částice horninového prostředí
pokles koncentrace kontaminantů fyzikálními procesy	pokles koncentrace znečištění bez snížení celkového množství kontaminantu v prostředí s uplatněním fyzikálních pochodů např. ředění, disperzně-difuzních procesů atd.
přeměna provázená snížením škodlivosti	transformace znečištění na méně toxické formy pomocí katabolických procesů. V některých případech však mohou vznikat ještě toxičtější meziprodukty např. vinylchlorid reductivní dechlorací chlorovaných alifatických uhlovodíků
pokles koncentrace kontaminantů vlivem degradace	snížování celkového množství znečištění biochemickou a fyzikálně-chemickou degradací polutantů. Přirozená biodegradace představuje nejvýznamnější složku přirozené atenuace.

6.4.5.15.7 Hlavní procesy atenuace

Mezi hlavní atenuační procesy patří:

abiotické procesy	fyzikální procesy	nesnižují celkové množství látky v prostředí, ale pouze vedou k poklesu její koncentrace díky rozptylu nebo v důsledku přechodu mezi jednotlivými fázemi např. přechodu do plynné fáze	<ul style="list-style-type: none"> • advekce • disperze a difuze • sorpce • odtékání, výpar • ředění
	chemické procesy	Působením chemických reakcí dochází k přeměně do procesu vstupujících látek, což zpravidla má vliv na migrační formu látky a její ekologický vliv.	<ul style="list-style-type: none"> • hydrolýza • dehydrohalogenace • redukční reakce - hydrpgenolýza -dehalogenace
biotické procesy	Po proniknutí kontaminantu do horninového prostředí dochází k postupné adaptaci přítomného mikrobiálního konsorcia.	podle terminálních akceptorů elektronů mají rozhodující význam oxidačně-redukční reakce	

6.4.5.15.7.1 Advekce

Přenos kontaminantů v saturované zóně vyvolaný prouděním podzemní vody.

Jsou-li další procesy zanedbatelné, je charakterizována **ostrým rozhraním mezi kontaminovanou a nekontaminovanou zónou**.

V reálných podmínkách je čelo kontaminačního mraku rozptylováno difuzí a disperzí a zpomalováno sorpcí a biodegradací.

6.4.5.15.7.2 Disperzní rozptyl

Jde o rozptyl látky způsobený **kombinací** dvou fyzikálně-chemických procesů - **molekulární difuze a mechanické disperze**, které jsou podmíněny koncentrací látky a vlastnostmi pórovitého prostředí.

6.4.5.15.7.3 Molekulární rozptyl

Je dán hlavně působením **molekulární difuze**.

Nastává **v důsledku koncentračních gradientů rozpuštěné látky v kontaminované lokalitě s tendencí k vyrovnání koncentrací v roztoku**.

V souladu s Fickovým zákonem i při nulové rychlosti proudění podzemní vody dochází k velmi pomalému šíření rozpuštěných látek. Proto se difuzní složka šíření podstatněji **uplatňuje jen při velmi nízkých rychlostech proudění podzemní vody nebo v prostředí, kde k advekčnímu proudění téměř nedochází** např. jíly či stagnující voda v pórech.

6.4.5.15.7.4 Hydromechanický rozptyl

Je dán hlavně **mechanickou disperzí**.

Představuje **mísení, ke kterému dochází v důsledku lokálních rozdílů v rychlosti proudění podzemní vody** :

- **uvnitř půdních pórů**
- **mezi jednotlivými póry mezi horninovými materiály s různou propustností**

Proto je označován též jako **hydrodynamická disperze**.

Projevuje **snížením koncentrace znečištění mísením s nekontaminovanou podzemní vodou na okraji kontaminovaného mraku**.

6.4.5.15.7.5 Adsorpce – sorpce, desorpce

Schopnost látky **vázat se na pevnou fázi**.

Dochází k **rozdělování rozpuštěné látky mezi roztok (podzemní vodu) a pevné součásti horninového prostředí** :

- **vazbě na minerálním povrchu** (anorganické a polární organické látky)
- **rozdělování do přírodní organické hmoty** (nepolární organické látky)
- **rozdělování do prostorů se stagnující nemobilní vodou v pórech**

Při sorpci se uplatňuje více mechanismů např. van der Waalsovy interakce, H-vazby, hydrofobní interakce atd.

6.4.5.15.7.6 Faktory ovlivňující sorpci

Mezi hlavní faktory ovlivňující sorpci patří:

- **zastoupení přírodních organických látek např. huminových kyselin**
- **podíl jílových minerálů**
- **obsah amorfních oxidů a hydroxidů Fe, Mn**
- **teplota**
- **Henryho konstanta (H_c)**

6.4.5.15.7.7 Vytěkání (volatizace)

Přestup rozpuštěného znečištění z kapalné do plynné fáze např. do půdního vzduchu nenasycených zón a následně do ovzduší.

Odehrává se v nenasycené zóně a na rozhraní nasycené a nenasycené zóny

Mezi hlavní faktory ovlivňující volatilizaci patří :

- **koncentrace kontaminantů, tlakový a teplotní gradient atd.**
- **Henryho konstanta těkavé látky**
- **difuzní koeficient složek znečištění**

6.4.5.15.7.8 Naředění podzemních vod

K naředění podzemních vod dochází :

- **infiltrací povrchových vod**
- **přetékáním podzemních vod ze sousedících zvodní**
- **intruzí čistých vod z nekontaminovaných částí zvodně**

Významně se podílí průnik vody pocházející ze srážek nebo ze zdrojů povrchové vody do systému podzemních vod.

Infiltrovaná voda :

- **ředí kontaminační mrak a zároveň dodává kyslík a některé živiny**
- **ovlivňuje biodegradaci a geochemické změny v důsledku obsahu terminálních akceptorů.**

Např. při obsahu Fe^{3+} dochází jeho redukcí mikroorganismy k posunu od methanogenních podmínek, což je příznivé pro biodegradaci sloučenin využívaných jako donory elektronů (ropné uhlovodíky, vinylchlorid) a naopak nepříznivé pro reduktivní dechloraci.

6.4.5.15.7.9 Hydrolýza

Hydrolýza, např. halogenderivátů , představuje reakci sloučenin s vodou spojenou se substitucí halogenu za –OH skupinu. Hydrolýzou vznikají alkoholy a alkeny, které mohou být více přístupné k biodegradaci.

S rostoucím počtem halogenů klesá pravděpodobnost proběhnutí této reakce.

6.4.5.15.7.10 Dehydrohalogenace

Představuje **dvoustupňovou eliminační reakci**, kdy v prvním kroku dochází k odstranění halogenu z atomu uhlíku a následně ze sousedního atomu uhlíku je

odstraněn vodík za vzniku alkenů.

Pravděpodobnost uskutečnění dehydrohalogenace roste s počtem halogenů v molekule .

6.4.5.15.7.11 Hydrogenolýza

Redukční reakce, při které dochází k nahrazení atomu halogenu vodíkem.

6.4.5.15.7.12 Dehalogenace

Eliminační reakce vedoucí k odstranění dvou halogenů za vzniku dvojné vazby.

6.4.5.15.7.13 Oxidačně-redukční reakce

O průběhu těchto reakcí rozhoduje výše oxidačně-redukčního potenciálu.

Ten je ovlivněn povahou konečného akceptoru elektronů

6.4.5.15.8 Typy respirací

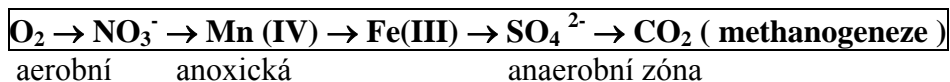
aerobní respirace	terminálním akceptorem elektronů je O ₂	Podmínkou je :
		<ul style="list-style-type: none"> • přítomnost aerobních bakterií • rozpuštěný kyslík v koncentraci nad 0,5 mg/l • koncentrace H₂ pod 0,1 nmol/l
		Aerobní (oxická) oblast :
		<ul style="list-style-type: none"> • probíhá aerobní respirace • konečným akceptorem elektronů je molekulární kyslík • redoxní potenciály nad + 50 mV • probíhají oxidace organických látek a nitrifikace $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad -118,6 \text{ kJ/mol}$
		Anoxická (bezkyslíkatá oblast) :

anaerobní respirace	<p>Pokud je O₂ vyčerpán z prostředí může být nahrazen anorganickými ionty NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻ či CO₂..</p> <p>Fungují jako terminální akceptory elektronů a jsou redukovány na N₂, N₂O, NH₃, S²⁻, CH₄. Jako akceptory elektronů slouží též Fe³⁺ nebo organické molekuly např. fumarát.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • probíhá anaerobní respirace • konečnými akceptory elektronů jsou anorganické anionty NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ a elementární síra • redoxní potenciály -50mV až +50mV • probíhá denitrifikace, depolymerace polyfosfátů, desulfatace 	
		<p>denitrifikace vyžaduje :</p>	<p>Při denitrifikaci probíhají následující reakce :</p> <p>NO₃⁻ + 2 H⁺ + 4 H₂ → NH₄⁺ + 3 H₂O -75 kJ/mol resp.</p> <p>N₂ + 2 H⁺ + 4 H₂ → 2 NH₄⁺ -13,3 kJ/mol</p>
		<ul style="list-style-type: none"> • přítomnost denitrifikačních bakterií • obsah NO₃⁻ • mírně redukční podmínky • H₂ nad 0,1 nmol/l 	
anaerobní respirace		<p>Při redukci Fe³⁺ je podmínkou :</p> <ul style="list-style-type: none"> • přítomnost Fe³⁺ redukujících bakterií • biologicky využitelné Fe³⁺ • redukční podmínky prostředí • koncentrace H₂ 0,2-0,8 nmol/l 	
		<p>redukce síranů vyžaduje :</p>	

		<ul style="list-style-type: none"> • přítomnost sulfát-redukujících bakterií (SRB) • obsah síranů • převahu redukčních podmínek • 1,0-4,0 nmol/l H₂ 	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: right;">-19 kJ/mol</p>
		<p>methanogeneze vyžaduje :</p> <ul style="list-style-type: none"> • přítomnost methanogenních bakterií 	$\text{HCO}_3^- + 4 \text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: right;">-17 kJ/mol</p> <p>resp.</p>
		<ul style="list-style-type: none"> • přítomnost CO₂ • silně redukční podmínky • H₂ nad 5,0 mol/l 	$2 \text{HCO}_3^- + 4 \text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: right;">-13,1 kJ/mol</p>
fermentace	<p>Donorem i akceptorem elektronů je organická látka</p> <p>- často metabolický intermediát.</p> <p>Jako konečný metabolický produkt vzniká redukováná organická látka.</p>	<p>anaerobní oblast, kdy není přítomen kyslík ani dusičnany a dusitany</p> <ul style="list-style-type: none"> • probíhá anaerobní fermentace • konečným akceptorem elektronů je organická látka (část molekuly se redukuje a část oxiduje) • redoxní potenciály pod – 50mV • probíhá anaerobní acidogeneze, acetogeneze, methanogeneze, depolymerace polyfosfátů, desulfatace • energetický zisk při anaerobních procesech je asi 10 x nižší než při aerobních • produkce biomasy na jednotku spotřebovaného substrátu je podstatně nižší než u aerobních procesů 	

6.4.5.15.9 Pořadí spotřeby terminálních akceptorů elektronů

Terminální akceptory elektronů jsou spotřebovávány postupně v tomto pořadí :



Výsledkem biodegradace je podzemní voda s nízkým redoxpotenciálem pod +200 mV a zvýšenou koncentrací těžkých kovů v důsledku rozpouštění MnO_2 a $Fe(OH)_3$ obsažených v pevné fázi s uvolněním kovů jako Pb^{2+} a Zn^{2+} , které na nich byly adsorbovány.

Dochází k vzrůstu parciálního tlaku CO_2 .

6.4.5.15.10 Atenuace ropných uhlovodíků

6.4.5.15.10.1 Obecné zákonitosti atenuace ropných uhlovodíků

Jde o směs alifatických, aromatických a polyaromatických uhlovodíků. Obecně platí:

- **alifatické uhlovodíky s nízkou relativní molekulovou hmotností jsou snáze rozložitelné a rezistence k biodegradaci stoupá s jejich rostoucí relativní molekulovou hmotností.**
- **nejrychleji jsou degradovány uhlovodíky s 11-16 uhlíky v molekule,** které jsou obsažené např. v motorové naftě.
- **vysoce rezistentní vůči biodegradaci jsou rozvětvené alifatické uhlovodíky** např. pristan (3,7,11,15-tetramethylpentadekan) a fytan (3,7,11,15-tetramethylhexadekan)
- **BTEX (benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny) vykazují vysokou mobilitu ve vodě,** což představuje potenciální riziko pro životní prostředí
- **s rostoucím počtem uhlíků mají uhlovodíky stoupající bod varu, nižší tenzi par, nižší Henryho konstantu a jsou proto méně těkavé.** Jejich výskyt v plynné fázi je tedy nižší. Vytvářejí rozsáhlá ropná tělesa v kapilární zóně a na hladině podzemní vody.
- **uhlovodíky s vyšší relativní molekulovou hmotností, s nižší rozpustností a těkavostí mohou v kontaminované lokalitě dlouhodobě přetrvávat.**
- **z důvodu klesající rozpustnosti vyšších ropných frakcí ve vodě koncentrace rozpuštěných kontaminantů pod hladinou podzemní vody rychle klesá s hloubkou.**
- **relativní rezistence těžších uhlovodíků k biodegradaci je kompenzována větším sklonem k sorpci na horninové prostředí,** což snižuje riziko vyplývající z migrace.
- **přirozená biodegradace ropného znečištění nevyžaduje přítomnost dalšího primárního zdroje uhlíku pro mikroorganismy** ani nevyžaduje specifické např. přísně anaerobní podmínky.
- **biodegradace ropných uhlovodíků probíhá nejúčinněji aerobními procesy.**

- aerobní odbourávání ropných uhlovodíků vyžaduje:
 - **přítomnost aerobních bakterií**
 - **kyslík v koncentraci nad 0,5 mg/l**
- jelikož je **rozpuštěnost kyslíku ve vodě nízká**, může docházet při přirozené biodegradaci ropného znečištění **k jeho rychlému vyčerpání s postupným přechodem do anaerobní oblasti.**
- **přirozená aerobní biodegradace uhlovodíků bývá spíše limitována nedostatkem kyslíku než nedostatkem minerálních živin.**
Biodegradovatelné organické sloučeniny a ropné uhlovodíky jsou využívány jako zdroj uhlíku a energie pro mikroorganismy.
- **anaerobní biodegradace ropných uhlovodíků se zaměřuje hlavně na dekontaminaci podzemních vod znečištěných aromatickými uhlovodíky (BTEX), kdy jsou jako terminální akceptory elektronů využívány NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe (III), CO_2 (methanogeneze).**
Ionty Fe (III) jsou přitom redukovány na rozpustné Fe (II).
- **čím více je hodnota oxidačně-redukčního potenciálu (Eh) nižší než nula, tím je v prostředí vyšší redukční prostředí a anaerobní podmínky.**
Hodnoty redoxního potenciálu v podzemní vodě se pohybují v rozsahu od + 800 mV do – 400 mV.
Nižší hodnoty jsou v oblasti ohniska kontaminace než v jeho okolí.
- **Viskozita, měrná hmotnost klesá a naopak těkavost a rozpustnost ve vodě klesá v řadě benzin > letecký petrolej > motorová nafta > surová ropa > oleje**

6.4.5.15.10.2 Atenuace PAU

výskyt	v místech výskytu produktů spalování
vlastnosti	při směsném znečištění PAU a jednoduchými aromatickými uhlovodíky ve vyšší koncentraci dochází k částečnému rozpouštění PAU v monocyklických aromatických uhlovodících.
migrace	<ul style="list-style-type: none"> • v přírodním prostředí závisí na sorpčních vlastnostech horninového prostředí. • PAU se lépe sorbují na horninovou matici než jednoduché aromatické uhlovodíky
biodegradace	

6.4.5.15.10.3 Atenuace chlorovaných alifatických uhlovodíků (Cl-U)

výskyt	v průmyslu byla hojně používána chlorovaná rozpouštědla trichlorethen (TCE), tetrachlorethenu (perchlorethylen), 1,1-trichlorethan, tetrachlormethan atd.
---------------	---

vlastnosti	
migrace	
biodegradace	<ul style="list-style-type: none"> ● biodegradace probíhá v užším rozmezí oxidačně-redukčních potenciálů. ● tetrachlorethen jako primární růstový substrát je redukován za silně redukčních anaerobních podmínek. ● halogenované uhlovodíky jsou obecně hůře biologicky rozložitelné než nehalogenované sloučeniny. ● obtížnost biodegradace stoupá s počtem halogenů v molekule. ● hlavním procesem je reduktivní dechlorace.
metabolismus halogenderivátů	<ul style="list-style-type: none"> ● chlorované uhlovodíky mohou být využívány jako primární růstové substráty ● probíhá přitom reduktivní dechlorace (halorespirace) tj. postupná náhrada chlorových substituentů vodíkem ● probíhají oxidační reakce aerobní a anaerobní. ● chlorované uhlovodíky mohou být degradovány jako kometabolity. Uhlík a energii pro růst získává mikroorganismus z metabolismu primárního substrátu. ● Cl-U mohou sloužit jako terminální akceptory elektronů. ● klíčovým faktorem je množství rozpuštěného H₂ v podzemní vodě.
podmínky degradace	<ul style="list-style-type: none"> ● anaerobní prostředí s nízkým oxidačně-redukčním potenciálem ● přítomnost chlorovaného rozpouštědla ● adekvátní přísun fermentovatelného substrátu nezbytného pro produkci H₂ - v podobě přirozené organické hmoty, či organických polutantů ropného původu, ● koncentrace fermentovatelného organického substrátu v prostředí by měla být 25-100 x vyšší než koncentrace chlorovaného rozpouštědla. ● biodegradace PCE, TCE, 1,1,1-trichlorethanu může být zahájena pouze v anaerobním redukčním prostředí.

reduktivní dechlorace.	Proces, kdy dochází postupně k přeměně chlorovaných uhlovodíků v řadě:
	tetrachlorethen → trichlorethen → 1,2-dichlorethen → vinylchlorid → ethen
	<p>Reduktivní dechlorace je indikována pomocí:</p> <ul style="list-style-type: none"> • produkce ethenu – i nízké koncentrace jsou indikátorem biodegradace • produkce dceřinných produktů dehalogenace – cis-1,2-DCE nebo vinylchloridu • narůstající koncentrace chloridů • produkce Fe²⁺ • koncentrace H₂ vyšší než 1 nmol/l
fermentace	<ul style="list-style-type: none"> • nevyžaduje externí terminální akceptor elektronů • uplatňuje se teprve v případě, když jsou vyčerpány externí terminální akceptory elektronů • poskytuje méně energie na jednotku substrátu. • je třeba vyloučit riziko hromadění vinylchloridu • může dále docházet k uvolňování toxických kovů (As, Mn) vázaných v horninovém prostředí. • je třeba brát v úvahu sekundární znečištění anorganickými látkami s větší mobilitou nebo toxicitou než původní znečištění organickými polutanty. • kovy vykazují vyšší mobilitu než organické znečištění. Proto je nutno monitorovat průběžně i anorganické látky.
aerobní oxidační biodegradace	<ul style="list-style-type: none"> • terminální akceptory jsou O₂, SO₄²⁻, Fe (III) • většina výšechlorovaných alifatických uhlovodíků nepodléhá aerobní oxidaci. • k aerobní oxidaci může docházet teprve u dceřinných produktů jejich reduktivní dehalogenace např. vinylchloridu, 1,2-DCA a isomerů DCE . • vinylchlorid může být rozkládán na CO₂ a H₂O anaerobní oxidací spojenou s redukcí Fe (III). jako terminálního akceptoru elektronů.

kometabolismus	<ul style="list-style-type: none"> • mikroorganismy získávají uhlík a energii pro růst z katabolismu jiného primárního substrátu a chlorované uhlovodíky jsou degradovány náhodně enzymy přítomnými v metabolických drahách primárního metabolismu. • kometabolismem probíhají jak oxidační, tak i redukční reakce a může probíhat za aerobních i anaerobních podmínek. Přitom mohou vznikat nežádoucí vedlejší produkty toxické pro mikroorganismy.
aerobní kometabolická biodegradace	<ul style="list-style-type: none"> • Mezi výhody kometabolické biodegradace patří rychlejší průběh sanace <p>Nevýhody kometabolické biodegradace:</p> <ul style="list-style-type: none"> • vyšší technická a ekonomická náročnost ve srovnání s degradací za anaerobních podmínek • výše chlorované uhlovodíky nelze aerobně odbourávat bez předchozí částečné reduktivní dechlorace. • relativně dlouhá doba sanace 10-24 měsíců • přechodné zvýšení koncentrace karcinogenního vinylchloridu.

Biodegradace chlorovaných alifatických uhlovodíků					
Sloučenina	aerobní		anaerobní		
	oxidace	kometabolismus	oxidace	kometabolismus	redukt.dehalogenace
tetrachloreten	-	-	-	+	+
trichlorethen	-	+	-	+	+
dichlorethen	+	+	+	+	+
vinylchlorid	+	+	+	+	+
1,1,1-trichlorethan	-	+	-	+	+
1,2-dichlorethan	+	+	-	+	+
chlorethan	+	+	-	-	-
tetrachlormethan	-	-	-	+	+
chloroform	-	+	-	+	+
dichlormethan	+	+	+	-	-

Tabulka 2 : Typy biodegradace u vybraných chlorovaných alifatických uhlovodíků

6.4.5.15.10.4 Atenuace směsí ropných a chlorovaných uhlovodíků

<p>Směsi ropných uhlovodíků (BTEX) a chlorovaných uhlovodíků</p>	<p>Biodegradace ropných uhlovodíků může zajistit redukční prostředí pro reduktivní dechloraci chlorovaných látek vlivem spotřeby akceptorů elektronů. Antropogenní organické látky jsou fermentovány.</p> <hr/> <p>Pro průběh dechlorace je podstatná přítomnost H₂ jako jednoho z produktů fermentace v dostatečné koncentraci. Pro tento proces jsou charakteristické :</p> <ul style="list-style-type: none"> • nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku, NO₃⁻, SO₄²⁻ • produkce Fe²⁺ a methanu • koncentrace H₂ nad 1 nmol/l
<p>chlorovaných uhlovodíků v prostředí s vysokou koncentrací fermentovatelných organických látek přirozeného původu</p>	<p>Anaerobní podmínky jsou navozeny fermentací přírodního organického materiálu. Jsou tak zajištěny redukční podmínky. Může k tomu docházet v podzemní vodě, která protéká zdrojem chlorovaných rozpouštědel, v říčních sedimentech s vysokým obsahem organických látek nebo v bažinách.</p>
<p>výskyt chlorovaných uhlovodíků v aerobním prostředí s nedostatkem přirozených uhlíkatých fermentovatelných substrátů</p>	<p>Charakteristické je prostředí bez přírodních organických látek s detekovatelnou koncentrací O₂. Snížená koncentrace organického uhlíku je např. v podzemních vodách s vysokým obsahem kyslíku a nízkým obsahem organické hmoty. Je to typické pro puklinové kolektory podzemní vody v krystalických vyvřelých a metamorfovaných horninách (čedičích, žulách, krystalických břidlicích) a glaciálních sedimentech. Koncentrace rozpuštěného kyslíku je nad 1,0 mg/l. V tomto prostředí neprobíhá halorespirace a PCA, TCE, TCA nejsou biodegradovány. Jako nejvýznamnější mechanismy degradace se v tomto případě uplatňují advekce, disperze a sorpce. Vinylchlorid a DCE mohou být rychle oxidovány.</p>

<p>výskyt kovů a anorganických sloučenin</p>	<p>Sorpce na povrchu minerálních částic nebo půdní organické hmotě a oxidačně-redukčními ději mohou vznikat méně rozpustné a tedy méně pohyblivé formy (imobilizované) nebo formy méně toxické. Příkladem je redukce Cr^{6+} na Cr^{3+} za vysrážení $\text{Cr}(\text{OH})_3$.</p> <p>Při změně pH a elektrochemického potenciálu může ovšem dojít k mobilizaci toxických forem anorganických polutantů .</p>
---	--

6.4.5.15.11 Monitorování přirozené atenuace

Pro vyprojektování systému sledování přirozené atenuace je nutná podrobná znalost geologických, hydrochemických, hydrogeologických, ale i hydrologických podmínek na lokalitě. Mezi hlavní informace patří znalost :

<p>geometrických parametrů</p>	<p>šířky, délky, plochy, mocnosti jednotlivých hydrogeologických těles, hydrochemických zón atd., koeficientu disperzivity (průměrné velikosti zrn), granulometrických parametrů atd. v prostoru .</p>
<p>látkových parametrů</p>	<p>petrografických a litologických podmínek daných přítomností jílových částic, podílem organické hmoty atd., propustnosti, efektivní pórovitosti,</p>
<p>energetických parametrů</p>	<p>koncentračního, tepelného, pH, hydropiezometrického atp. pole určujícího směr a rychlost proudění, migrace nežádoucích látek, mikroorganismů, izotopů atd.</p>

Obvykle se uvádí, že v rámci monitorování je z hlediska potřeb určení dynamiky atenuace soustředěna hlavní pozornost na změnu následujících parametrů v prostoru a čase :

<p>volné fáze na hladině</p>	<ul style="list-style-type: none"> • mocnost volné fáze na hladině, která se přepočítává v závislosti na určení mocnosti volné fáze změřené v monitorovacím vrtu a stanovuje se na základě měření elektrické vodivosti, barevné odlišnosti atp.
-------------------------------------	--

volné fáze na bázi zvodně	<ul style="list-style-type: none"> • mocnost volné fáze na bázi zvodně se určuje pomocí geofyzikálních a hydrochemických metod
koncentrace rozpuštěných látek a plynů	<ul style="list-style-type: none"> • v první řadě jde o koncentraci vytipované nežádoucí látky či skupiny látek vznikajících jako dceřiné produkty, dále železa, oxidu uhličitého, síranů a meziproductů biodegradace a biotransformace. Z plynů je sledována koncentrace kyslíku, oxidu uhličitého a methanu • Významná je nejen změna koncentrace kontaminantů, ale i terminálních akceptorů elektronů (O_2, NO_3^-, SO_4^{2-}) včetně productů metabolismu Fe^{2+}, CH_4, Cl^- či vyšší alkalita (zvyšování pH) ve srovnání s požadovými hodnotami. • jako nepřímý parametr je sledována elektrická vodivost
koncentrace migračních forem látek	
fyzikálně-chemické parametry identifikující rovnováhu	pH, Eh atd.
fyzikální parametry	teplota, tlak

Platí zásada, že většinu parametrů je vhodné v závislosti na typu úlohy stanovovat přímo v terénních podmínkách.

Monitorování se uskutečňuje v souladu s **monitorovacím řádem**, kde se uvádí i **plán vzorkování** určující nejen místa a způsob odběru vzorků, ale i časový rozvrh odběrů, rozsah analýz, manipulace se vzorkem, ale též způsob vyhodnocení výsledků monitorování.

Tyto informace se vyhodnocují s cílem zjištění následujících faktorů :

geometrické parametry	<ul style="list-style-type: none"> • vymezení zóny dotace znečištění, ale i kyslíku a dalších faktorů ovlivňujících dynamiku atenuace, např. přítomnost tepelných zdrojů (podzemní sítě, infiltrace odpadních vod), zdrojů živin (zemědělská činnost) atp.
------------------------------	---

	<ul style="list-style-type: none"> • vymezení zóny a stanovení tvaru čoček znečišťujících látek nacházejících se ve fázi (lehčí či těžší než voda) • vymezení zóny a stanovení tvaru fázového znečištění tj. oblasti s výskyty klků, zneprůchodněných aktivních průlin (vznik oblasti pasivní pórovitosti) • vymezení zóny aktivní atenuace (princip stacionární dynamiky atenuace na principu bioreaktoru, kdy rychlost atenuace může být stejně rychlá jako dotace nežádoucích látek a proto dochází k ustálenému tvaru aktivní atenuační zóny • vymezení oblastí hydrochemických zón a jejich rozčlenění na podmínky pro atenuaci (aerobní , anaerobní)
dynamika změn	<p>V závislosti na změně tvaru jednotlivých faktorů se určuje dynamika atenuace či znečištění, působení indikátorů přirozené atenuace (koncentrace plynů a živin). Dynamika změny geometrie umožňuje bilanční výpočty účinnosti atenuace a posouzení dominantního procesu, kterým je v první řadě biodegradace</p>
energetické parametry	<p>stanovení koncentrací látek, počtu mikroorganismů, teplotního pole atd.</p>

Požadavky na polohu a výstroj monitorovacích vrtů jsou dány :

směrem proudění resp. šíření znečištění	zpravidla se lokalizuje jeden vrt nad a druhý pod ohniskem znečištění či kontaminačním mrakem tak, aby byly umístěny na shodné proudnici
hydrogeologickými podmínkami	úsilí o umístění vrtu do ohniska znečištění může vést k zatažení znečištění do větších hloubek a propojení více zvodní s negativním zkomplikováním podmínek sanace.
typem znečištění	důraz je kladen na bodové monitorovací vrty které umožňují zonální odběr vzorků
typem hydrogeologických podmínek	vzájemná poloha vrtů je dána rychlostí šíření znečištění a působením rozptylových parametrů.

V literatuře se jako hlavní indikátory přirozené atenuace zpravidla uvádí následující procesy :

vybrané geochemické indikátory přirozené atenuace		
	funkce	ukazatel
O ₂	terminální akceptor elektronů	aerobní podmínky
NO ₃ ⁻	terminální akceptor elektronů	anaerobní nitrátová respirace při absenci O ₂
SO ₄ ²⁻	terminální akceptor elektronů	anaerobní sulfátová respirace při absenci O ₂
Mn ²⁺	terminální akceptor elektronů	anaerobní Mn II respirace při absenci O ₂ a NO ₃ ⁻
Fe ²⁺	produkt redukce Fe ³⁺	anaerobní degradace při absenci O ₂ , NO ₃ ⁻ a Mn ²⁺
CH ₄	produkt methanogenese	anaerobní podmínky- tvorba bioplynu
H ₂ S	produkt redukce SO ₄ ²⁻	anaerobní sulfátová respirace při absenci O ₂
CO ₂	produkt odborávání org.C	aerobní mineralizace či součást bioplynu
H ₂	produkt fermentace org.kys.	indikace anaerobní biodegradace
Cl ⁻	produkt dehalogenace Cl-C	indikace odbourávání chlorovaných uhlovodíků

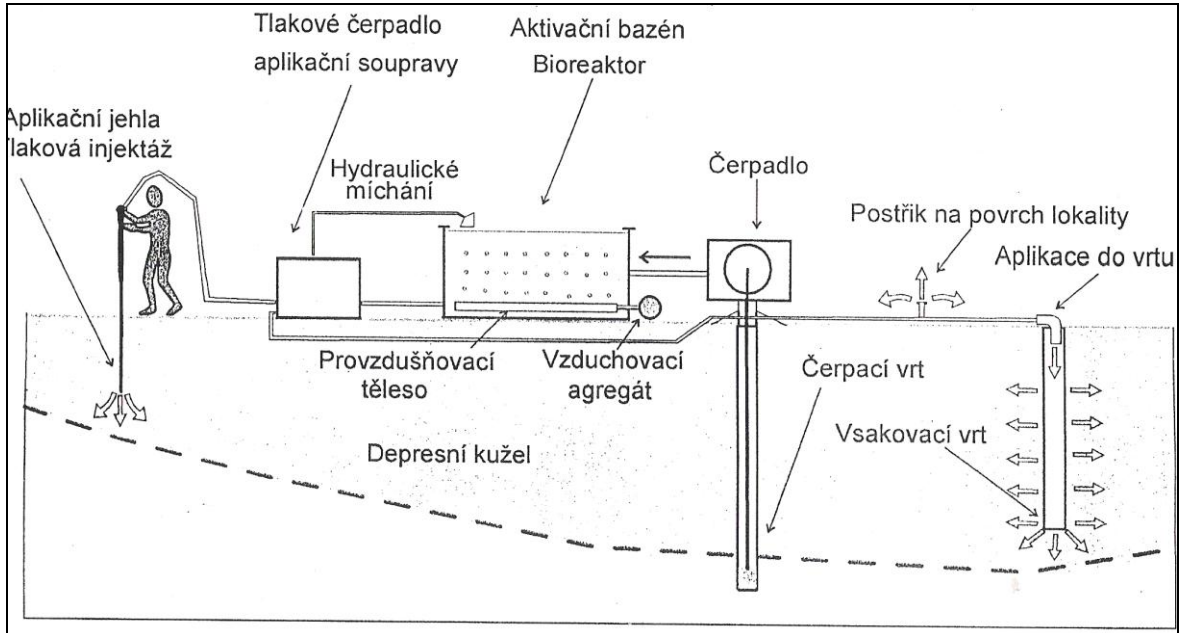
Tabulka 3 : Vybrané geochemické indikátory přirozené atenuace

6.4.5.16 Biosanační a podpůrné technologie in situ

princip biosanace	<p>Na základě znalosti přírodních a technogenních podmínek (rozmístění ohnisek a typu znečištění) se usiluje o vytvoření vhodných podmínek ve vymezeném horninovém objemu pro rychlý biologický rozklad a transformaci nežádoucích látek.</p> <p>V závislosti na typu znečištění se optimalizují aerobní či anaerobní podmínky a je prováděna buď dotace allochtonních mikroorganismů nebo stimulace autochtonních mikroorganismů.</p>
řízení účinnosti bioasanace	<p>Mezi hlavní parametry biodegradace patří :</p> <ul style="list-style-type: none"> • typ znečišťující látky • koncentrace znečištění • koncentrace živin (N, P,K) či dalších akceptorů elektronů • koncentrace kyslíku resp. methanu atp. • teplota.
	<p>Jsou regulovány tyto a další parametry jako např. :</p> <ul style="list-style-type: none"> • rozmístění vrtů • režim čerpání či vtlačení • zvýšení propustnosti (hydraulické štěpení) • zvýšení rychlosti proudění zvýšením hydraulických gradientů (snížení hladin)
technologie řízení procesu bioasanace	<p>Mezi nejběžnější techniky v závislosti na hloubce znečištění patří :</p> <ul style="list-style-type: none"> • zaorávání (landfarming) • klasické hydrogeologické metody (odčerpávání vody, která je po odstranění nežádoucích látek následně před zpětnou infiltrací obohacena živinami a mikroorganismy) – „pump and treat“ • infiltrace nabohacených vod, či plynů • odsávání či vtlačení vzdušného kyslíku atp. <p>V závislosti na biologické rozložitelnosti znečišťujících látek jsou upravovány hlavní parametry biodegradace (viz výše)</p>
negativně působící faktory na účinnost bioasanace	<ul style="list-style-type: none"> • nízká teplota • nízká propustnost • vysoká heterogenita • vyšší sorpční kapacita zemin

	<ul style="list-style-type: none"> • vyšší koncentrace organického uhlíku v zemině • omezená biodostupnost (bioavailability) kontaminatu daná nízkou rozpustností polutantu ve vodě a jeho sorpcí na půdní částice nebo sediment.
kontrola procesu bioasanace	<p>účinnosti bioasanace – sleduje se počet biodegradujících mikroorganismů, koncentrace biomasy, efektivita odstraňování kontaminantu</p> <p>podmínek biodegradace – vlhkosti zemin, teploty vody, pH, Eh, koncentrace rozpuštěných plynů a látek (živin a alternativních akceptorů elektronů např. dusičnanů, síranů) v čerpané vodě a v případě aplikace metod vzdušné extrakce sledováním koncentrace těkavých látek v půdní vzdušnině (v odsávaném vzduchu)</p>
dotace mikroorganismů	<p>Namnožení resp. bioaugmentace mikroorganismů může být technologicky zabezpečena inokulací :</p> <ul style="list-style-type: none"> • allochtonních mikroorganismů - laboratorně selektovaných • autochtonních mikroorganismů - původního mikrobiálního konsorcia vyskytujícího se na dané lokalitě jako projev již zahájené přirozené atenuace • v bioreaktoru pomnožených mikroorganismů do kontaminované půdy ve snaze zrychlit a zvýšit efektivitu bioremediačního procesu.
využití autochtonních mikroorganismů	<p>V případě, kdy je půda již delší dobu znečištěná lze předpokládat, že došlo k adaptaci původní mikroflóry na přítomnost kontaminantu a že se v kontaminované lokalitě přirozeně vyskytují mikrobiální druhy s degradační schopností.</p>
optimalizace podmínek biodegradace	<p>Pro zvýšení biodegradace polutantu původní mikrobiální populací proto často stačí provést optimalizaci fyzikálních a chemických paramerů, která spočívá pouze v dotaci živin, organické hmoty (uhlíku), kyslíku a úpravě pH .</p>
faktory ovlivňující možnost využití autochtonních mikroorganismů	<ul style="list-style-type: none"> • koncentrace půdní mikrobiální populace s biodegradační aktivitou • petrografické vlastnosti půdní matrice - u písčitých půd s nízkou koncentrací přirozených půdních mikroorganismů je přirozená biodegradační schopnost nedostatečná a je třeba provést inokulaci. • kompetice inokulované a autochtonní mikroflóry o prostor a kyslík • doba aklimatizace půdní mikroflory po přidavku živin • udržení degradační aktivity expresí genů kódujících

	<p>biodegradační enzymy</p> <ul style="list-style-type: none">• biodegradovatelnost nežádoucí látky• kontrola podmínek bioremediace ex situ
--	---



Obrázek 82 : Bioremediace in-situ

Při projektování biosanačních technologií je nutno mít na zřeteli, že **nejvhodnější je jejich použití v komplexu s dalšími sanačními metodami**, jako např. se vzdušnou či vodní extrakcí.

6.4.5.17 Vzdušná extrakce

6.4.5.17.1 Princip a varianty vzdušné extrakce

Existuje ve variantě :

- **podtlaková** (vakuová) extrakce,
- **odvětrávání** (vzdušná extrakce odsáváním či vtlačení s mírným podtlakem)

<p>princip vzdušné extrakce</p>	<ul style="list-style-type: none"> • metoda spočívá v zajištění proudění vzduchu a vytvoření podtlaku v zóně aerace, přičemž TOL uvolněné do půdní vzdušniny se : <ol style="list-style-type: none"> a) samovolně dostávají do atmosféry b) jsou odsávány vertikálními či horizontálními vrty či drény. • vytvořením podtlaku se zlepšují podmínky pro odpaření (vytěkání) i méně těkavých organických látek, přičemž v důsledku proudění vzduchu dochází k dotaci kyslíku do zóny dekontaminace.
<p>využití vzdušné extrakce</p>	<p style="text-align: center;">Metoda je vhodná při :</p> <ul style="list-style-type: none"> • vysokých propustnostech zemin • vysokém podílu těkavých organických látek (TOL) • vyšších hodnotách Henryho konstanty, vyšším tlaku par či vyšší rozpustnosti ve vodě • dobře izolovaném povrchu sanovaného území • relativně malých hloubkách • vysoké filtrační hmogenitě sanovaných zemin
<p>kombinace odsávání vzduchu s jeho vtlačení</p>	<p>Kromě odsávání vzduchu obsahujícího páry kontaminantů může být aplikováno též vtlačování vzduchu nebo oba postupy vhodně kombinovány.</p> <p>Při vtlačení vzduchu do zóny saturace dochází k prodouvání a probublávání podzemních vod a tudíž k přechodu rozpuštěných TOL do vzduchových bublin.</p>
<p>význam vody při ventingu</p>	<p>Při ventování dochází k vysušování zemin a tím i ke snižování jejich vlhkosti a to až do takové míry, že se celková účinnost sanace podstatně sníží a souběžně probíhající biodegradační procesy</p>

	<p>se mohou i zcela zastavit Proto bývá voda ze separátorů ventovaciho systému po vyčištění (sorpce na aktivní uhlí, využití biofiltrů a sorpčních materiálů) zpětně infiltrována do zemin.</p>
význam koncentrace TOL v odplynu	<p>Odsávaný vzduch může obsahovat takový podíl hořlavých těkavých složek, že je výhodné odplyn spalovat za podmínek katalytické oxidace</p>
význam teploty vody a vzduchu při ventingu	<p>Při ventování dochází zpravidla v důsledku vyšších filtračních odporů ke zvýšení teploty proudícího vzduchu, což má pozitivní význam pro zvýšení uvolnitelnosti TOL z horninové matrice. Z těchto důvodů je vhodné omezovat ochlazování vtlačného vzduchu či vody.</p>
význam heterogenity	<p>Filtrační heterogenita ovlivňuje výrazně vznik prioritních cest proudění vzduchu v horninovém prostředí a tudíž snižuje prostorovou účinnost metody.</p>
význam organického uhlíku	<p>Se vzrůstajícím podílem organického uhlíku se zvyšují sorpční vlastnosti sanovaného prostředí. Proto v důsledku intenzivní biodegradace dochází k vysokému nárůstu organické hmoty v zeminách, což na jedné straně vede ke snížení propustnosti zemin a zvýšení kapilárních sil, ovšem na druhé straně i ke zvýšení podílu organického uhlíku, který může často vést až k zastavení sanačního efektu dané metody a ke zpomalení celkové dekontaminace</p>
význam okrajových podmínek	<p>Pro regulaci okrajových podmínek na rozhraní půda – atmosféra je vhodné povrch terénu odizolovat, čímž se výrazně zvýší možnost vzniku vhodnějších podmínek pro vytékání a odsávání nežádoucích látek</p>
význam hladiny podzemních vod	<p>Při sanaci zóny saturace je vhodné snížit hladinu podzemních vod, což může vést ke zvýšení účinnosti sanace. Navíc dojde k zadržení TOL plavajících na hladině v nesaturované zóně, což vede ke zlepšení podmínek pro jejich odstranění (odsátí)</p>
význam produktu TOL na hladině	<p>Vrstva produktu TOL omezuje přístup kyslíku k TOL rozpuštěným v podzemních vodách. Proto je nutné v první řadě odčerpat TOL pomocí čerpacích vrtů či jinou technologií.</p>
význam hydraulické účinnosti vrtů	<p>Pro zvýšení efektivního průměru jímacích (odsávacích) prvků je vhodné v případě hornin s nízkou propustností využít některou z metod zvyšující hydraulický poloměr např.</p> <ul style="list-style-type: none"> • hydraulické štěpení (metoda známá při intenzifikaci těžby ropy) • horizontální sběrače studní • horizontální drény atd.
význam	<p>V saturované části zvodně lze kombinovat tlakovou injektáž vzduchu v okolí vrtů s odsáváním TOL uvolněných do zóny aerace.</p>

tlakového prodouvaní	Metoda se též označuje jako air sparging (tryskování, perličkování).
význam podtlaku	Obecně platí, že se při vytvoření podtlaku odsává nejen TOL, ale i vodní páry, které se kumulují v separátoru umístěném před vývěvou, odděluje plynná a kapalná fáze a na dalším separátoru se odděluje z vody ropná látka. Proto je nutné odsátý půdní vzduch podle koncentrace TOL čistit např. na biofiltru nebo adsorpcí na aktivním uhlí. V důsledku sání vzduchu přitom může dojít ke zvětšení mocnosti zvodně a tím i k vytvoření elevace.
kontrola procesu vzdušné extrakce	<ul style="list-style-type: none"> • sledování výtěžnosti TOL v odsávaném vzduchu • teploty vody a vzdušniny • přítomnosti biodegradačních organismů • vlhkosti sanovaných zemin • koncentrace kyslíku v odčerpávané vodě (při kombinovaných systémech) • měření sacího tlaku na jednotlivých vrtech a podílu TOL ve fázi. • V závislosti na variantě sanace je vhodné měřit i koncentraci oxidu uhličitého a případně i methanu.

6.4.5.17.2 Vzdušná extrakce a bioventování

princip vzdušné extrakce a bioventingu	Díky tomu, že při ventování dochází k proudění vzduchu se vzdušným kyslíkem, je bioventování technologicky shodné s principem metody ventování s tím rozdílem, že se do určitých částí horninového prostředí dávkuje jak živiny, tak případně i allochtonní či separované autochtonní mikroorganismy, přičemž se kontroluje nejen teplota, ale i vlhkost sanovaného prostředí. K bioventovacímu efektu dochází při ventování vždy a proto není vhodné zásadně odlišovat ventování a bioventování.
význam kyslíku	Dotace kyslíku do kontaminačního pole je závislá na systému rozmístění ventovacích vrtů. Praxe ukazuje, že je neproduktivní dotace aktivních oxidantů, např. peroxidu vodíku atp.
kontrola procesu bioventování	Je obdobná jako v případě ventování s tím, že v případě zintenzivnění biodegradace může dojít ke kolmataci sacích i vtláčecích vrtů a k tvorbě biofilmu na filtrech těchto vrtů, což zvyšuje jejich filtrační (hydraulický) odpor. Významné je i sledování průniku živných roztoků do vybrané zóny, kdy rychlost infiltrace může být zanedbatelná.

6.4.5.17.3 Vzdušná extrakce a kometabolické bioventování

princip kometabolického bioventování	Princip je obdobný jako při ventování s tím rozdílem, že biodegradace je podporována přidavkem kosubstrátů např. propanu, butanu, methanu nebo toluenu tlakovou pulzní dotací, která trvá po dobu nezbytnou pro plný průnik oblastí kontaminace (několik měsíců).
výběr kosubstrátu	Závisí na zastoupení autochtonní mikroflóry v dané lokalitě. Dochází přitom k postupné adaptaci autochtonní populace a zvýšení jejího biodegradačního potenciálu.
použití kometabolického bioventování	Využívá se pro degradaci některých chlorovaných rozpouštědel z řady alifatických uhlovodíků, jakými jsou trichlorethen (TCE), 1,1,1- trichlorethan (TCA), 1,2-cis-dichlorethylen (DCE) a další. Metoda se využívá i ve variantě, kde intenzita dotace kosubstrátu je výrazně nižší než vlastní odsávání půdní vzdušnin a to do takové míry, že toto odsávání může být zanedbatelné a slouží pouze k odstranění produktů degradace.

6.4.5.17.4 Vzdušná extrakce a anaerobní bioventování

princip anaerobního bioventování	Princip je obdobný jako při ventování s tím rozdílem, že biodegradace je podporována vháněním směsi dusíku (98%) obohaceného malým množstvím CO₂ (1%) a vodíku (1%) . Vodík slouží jako redukční činidlo pro reduktivní dechloraci ve vodném prostředí.
varianta dvoustupňového uspořádání	Lze pracovat též ve variantě dvoustupňového uspořádání, kdy těkavé produkty dehalogenace jsou aerobně odbourávány v horní části nesaturované zóny , nebo mohou být aerobní a anaerobní podmínky degradace cyklicky střídány.
aplikace anaerobního bioventování	Metodu je vhodné použít pro biodegradaci organických polutantů ve vysoce oxidovaném stavu např. perchlorethylenu, které jsou rozložitelné pouze v silně redukčním prostředí, tedy za anaerobních podmínek
omezující faktory aplikace anaerobního bioventování	<ul style="list-style-type: none"> • dostatečně dlouhá doba pro adaptaci místní bakteriální mikroflóry • uložení anaerobního plynu • způsob eliminace perzistentních meziproduktů odbourávání

6.4.5.17.5 Vzdušná tlaková extrakce a aerobní bioventování

Vzdušná tlaková extrakce (air sparging) má význam při sanaci podzemních i povrchových vod.

<p>princip air spargingu</p>	<p>K mezifázovému uvolňování dochází vlivem vhnání vzduchu do podzemních či povrchových vod, což se projevuje probubláváním podzemní vody. Zpravidla se rozlišuje v závislosti na tlaku :</p> <ol style="list-style-type: none"> nízkotlakové prodouvání (perličkování) vysokotlakové prodouvání (tryskování) , kdy se vhná do zvodně stlačený vzduch (cca 2 MPa) <p>V obou případech dochází k odtěkání kontaminantů rozpuštěných ve vodě do vzduchových bublinek, které de facto stripují kontaminanty a uvolňují je v plynné formě do nenasycené zóny, odkud jsou odváděny systémem ventingových vrtů na povrch do sanační stanice. Tato technika tak vede současně k dekontaminaci jak nasycené, tak i nenasycené zóny.</p>
<p>aplikace air spargingu</p>	<p>Používá se sanaci TOL rozpuštěných ve vodě v kombinaci s ventováním a to jak ve variantě in situ, tak i ex situ (odpadní vody)</p> <p>Může být aplikován k sanaci nasycené zóny do hloubek 6-9 m pod hladinou podzemní vody.</p> <p>Jeho aplikace je vhodná v případech, kdy nelze nebo je nevhodné použití hydraulické metody např. pro značnou vydatnost zvodně, nebo když je neúčinné ventování z důvodu trvalého uvolňování TOL z podzemních vod do nenasycené zóny.</p> <p>Výhodou je, že dochází také k dekontaminaci kapilární zóny, kde je neúčinné jednoduché ventování i metoda sanačního čerpání („ pump and treat “). Je vhodnou metodou zejména pro sanaci těžkých uhlovodíků v podzemní vodě.</p>
<p>omezující faktory aplikace air spargingu</p>	<p>K omezujícím faktorům aplikace air spargingu se řadí :</p> <ul style="list-style-type: none"> • fyzikálně-chemické vlastnosti kontaminantu - zejména vyšší Henryho konstanta • propustnost horninového prostředí • homogenita horninového prostředí • tlak vzduchu v sanované oblasti • efektivnost distribuce vzduchu v celé zvodni • hloubka vtlačení vzduchu a konstrukce injektážního vrtu
	<p>Efektivnost sanace air spargingem se zvyšuje :</p>

intenzifikace air spargingu	<ul style="list-style-type: none"> • vyloučením vzduchové kapsy v podloží relativně nepropustných vrstev pulzací dotace vzduchu • horizontálními injektážními a odsávacími vrty, které minimalizují drenážní účinek vertikálních kanálků a zvyšují účinnost air spargingu ve srovnání s vertikálními vrty
kontrola procesu air spargingu	<ul style="list-style-type: none"> • obdobné podmínky jako při vzdušné extrakci • optimální množství vzduchu vtláčeného do vrtu s ohledem na rozsah kontaminace • optimální tlak injektovaného vzduchu vzhledem k hloubce instalovaného air spargingu a pneumatickému odporu horninového prostředí • dostatečnost geometrického uspořádání hloubky a hustoty odsávacích vrtů na okraji air spargingového systému • kontrola obsahu vzdušnin v kontrolních vrtech na okraji air spargingového systému • kontrola koncentrace kontaminantů v odsávaném vzduchu • kontrola tvorby toxických „dead-end“ produktů např. vinylchloridu
monitorování v průběhu air spargingu	<ul style="list-style-type: none"> • okamžitého obsahu kyslíku ve vodě • úbytku kyslíku ve vodě • tlaku • výtěžnosti TOL a jejich koncentrace ve vzdušnině i vodě
intenzifikace air spargingu	vhodná je kombinace tlakového vtláčení vzduchu do zvodně a následného odsávání uvolněných TOL do zóny aerace metodou ventování

6.4.5.17.6 Vzdušná tlaková extrakce fáze lehčí než voda (slurping a bioslurping)

<p>princip slurpingu</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. podtlakové strhávání kapének ropné fáze z hladiny podzemní vody nasáváním do ústí vakuované trubice zapuštěné do sanačního vrtu. 2. Na jednu vývěvu lze napojit i několik sanačních vrtů. 3. V kolektoru podzemní vody se v důsledku podtlaku, stejně jako i v případě použití všech variant ventovacích metod, vytvoří negativní depresní kužel (elevace) hladiny podzemní vody a v závislosti na typu kolektoru i elevace ropných látek s vyšší mocností fáze ropné fáze. 4. ve všech variantách této metody podobně jako u ventování dochází k obohacování vody kyslíkem, zvyšování teploty vlivem proudění a zlepšení vytěkání TOL vlivem vzniku podtlaku
<p>význam slurpingu</p>	<p>Vznik elevace na hladině podzemních vod v důsledku sání vede často ke zvýšení efektivity odstranění volné fáze. Vždy je nutno mít na zřeteli, že jde o jeden z mnoha projevujících se procesů, a proto není vhodné vyčleňovat tuto metodu jako samostatnou.</p>
<p>biopřisávání (bioslurping)</p>	<p>V této variantě jsou řízeně dodávány, tak jako v případě bioventování do zvodně živiny, zvyšována teplota atd.. Někdy je tato metoda nesprávně vyčleňována jako samostatná. Její účinnost je závislá na hydrogeologických podmínkách, zvláště výskytu fáze ropných látek na volné hladině znečištěné zvodně. Uvádí se, že je použitelná do hloubek větších než 60 m, což platí obecně pro všechny varianty ventovacích metod.</p>

6.4.5.18 Vodní extrakce

6.4.5.18.1 Promývání zemin *in situ*

Jedná se o klasickou hydrogeologickou metodu.

<p>princip vodní extrakce</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● proplachování kontaminovaného půdního profilu vodou nebo vodnými roztoky ● Vodná fáze je vsakována pomoční sanačních rýh nebo rozstříkem na povrch, eventuálně injektována vrty do kontaminovaného horninového prostředí. ● Dochází přitom k rozpouštění či dispergování kontaminantů do extrahující vodné fáze. ● Ta je následně odváděna na povrch čerpacími vrty a čištěna .
<p>intenzifikace vodní extrakce</p>	<p>Intenzifikace vodní extrakce se dociluje :</p>

	<ul style="list-style-type: none"> • vlhkostí – stupeň nasycení zeminy vodou • zvýšením teploty • zvýšením rychlostí a gradientů • zvýšením rozpustnosti látek obsažených v pasivních průlinách zpravidla se střední až nízkou rozpustností (PAU), některých migračních forem těžkých kovů atd.
intenzifikace vodní extrakce redukcí a oxidací	<p>využití činidel řízením změny migrační formy nežádoucích prvků, např. :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. imobilizace chromu injektáží roztoku síranu železnatého za vzniku stabilních iontů Fe^{3+} a tvorby smíšených oxihydroxidů Fe a Cr. Ionty chromité jsou vysráženy po redukcí chromanů pomocí Fe^{2+}.. 2. Amonné ionty mohou být z horninového prostředí odstraněny spolu s kyanidy oxidací in situ na dusičnany a nitráty promýváním provzdušněnou vodou nebo vodou s přidavkem oxidačního činidla (H_2O_2) za současného čerpání a čištění podzemní vody.
výhody	jednoduchost a nízké náklady
nevýhody vodní extrakce	<ul style="list-style-type: none"> • Sanační cíle jsou dosahovány pomaleji a s menší účinností ve srovnání s aplikací solidifikace a vitrifikace. • Vzhledem k dlouhé době sanace in situ je prováděna v omezeném plošném rozsahu
faktory ovlivňující vodní extrakci	<ul style="list-style-type: none"> • propustnost • heterogenita • rozpustnost, sorpce atd. • migrační formy nežádoucí látky

6.4.5.18.2 Promývání zemin in situ s recirkulací vody

princip promývání zemin s recirkulací vody	<ul style="list-style-type: none"> • Do zvodně jsou injekčními vrty dávkovány živiny, kyslík (vzduch eventuelně H_2O_2), případně dávkovány detergenty, čerpacími vrty je odčerpávána kontaminovaná voda a na povrchu čištěna. • Sanační čerpání je kombinováno se zasakováním vyčištěné vody pomocí zasakovacích vrtů nebo rýh do nenasycené zóny. • Dávkováním detergentu lze snížit povrchové napětí ve vodě málo rozpustných kontaminantů (např. ropných uhlovodíků) a zvýšit jejich vymyvateľnost.
---	--

6.4.5.18.3 Promývání zemin in situ s řízeným bioloužením

princip	Využívá se metabolické činnosti thionových bakterií k oxidaci nerozpustných kovových sulfidů na rozpustné sírany kovů a kyselinu sírovou extrahující těžké kovy .
využití	při sanaci a i těžbě určitých polymetalických kovů (Pb, Zn, As, Cu) z nebilančních rud či odpadů
rychlost	Rychlost loužení je ovlivněno obsahem síry a organického uhlíku v půdě. Síra jako donor elektronů pro bakterie musí být dodávána.

6.4.5.19 Aktivní podzemní clony

princip aktivních podzemních clon	<ul style="list-style-type: none"> metoda in situ, kdy je aktivní (reaktivní) zóna tvořená reaktivním materiálem, který rozkládá nebo imobilizuje kontaminanty, které proudí napříč zónou.
	<ul style="list-style-type: none"> Napříč proudění podzemní vody pod ohniskem znečištění je instalována jedna či více propustných bariér schopných eliminovat kontaminanty fyzikálně-chemickými či biologickými postupy.
	<ul style="list-style-type: none"> Reaktivní stěny jsou tvořeny rýhami hloubenými do nepropustného podloží a plněnými propustnými materiály.
	<ul style="list-style-type: none"> Volbou náplně reaktivní stěny lze navodit specifické podmínky sanace (oxidační, redukční, stripování).
	<ul style="list-style-type: none"> Reaktivní materiál může rozkládat, sorbovat, srážet organické látky, kovy či radionuklidy.
	<ul style="list-style-type: none"> Může být instalováno více stěn za sebou s rozdílnými technologickými funkcemi, nebo mohou být kombinovány s hydraulickými bariérami.
reaktivní materiál	<ul style="list-style-type: none"> specifické reagentie pro rozklad organických těkavých látek chelatační látky pro imobilizaci kovů živiny a kyslík pro podporovanou biodegradaci ionty železa pro rozklad chlorovaných alifatických uhlovodíků sorpční materiály – bentonity, koks, štěrk, aktivní uhlí, či ionexy za účelem zachycování kontaminantů

<p>procesy využívané v aktivních podzemních clonách</p>	<ul style="list-style-type: none"> • sorpce kontaminatů na povrch stěny • precipitace a imobilizace ve stěně $\text{Me}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2$ $\text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MeS}$ $\text{Me}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MeCO}_3$ • biologická či chemická degradace látek
<p>využití aktivních podzemních clon</p>	<ul style="list-style-type: none"> • dekontaminace podzemních vod kontaminovaných těkavými a částečně těkavými organickými látkami (BTEX, chlorovanými uhlovodíky, fenoly) a anorganickými látkami (těžkými kovy, kyanidy, amonnými ionty)

6.4.5.19.1 Klasifikace aktivních podzemních clon

Rozlišují se clony s :

1. **vyměnitelným aktivním materiálem** – propustná či polopropustná stěna
2. **nevyměnitelným aktivním materiálem** – propustná či polopropustná stěna
3. **aktivní komorou**
4. **řízenou hydrodynamickou zónou** – s nátokovou částí
5. **řízenou hydrochemickou zónou** – princip podzemního reaktoru

6.4.5.19.2 Biologická propustná reaktivní stěna

Jde o **biobariéru** pracující **na principu biofiltru**. Na reaktivní náplni je ukotven mikrobiální biofilm rozkládající organické polutanty buď částečně biotransformací nebo zcela mineralizací na CO₂ a vodu.

Jako **nosiče biofilmu** jsou aplikovány :

- **anorganické látky** (aktivní uhlí, perlity, zeolity)
- **organické látky** (např. huminové látky, piliny, kompost, rašelina, dřevné štěpky)

Uvnitř biobariéry je třeba udržovat **optimální podmínky** – **vlhkost, pH, teplotu, koncentraci nutrientů** a v případě aerobních bakterií dostatečné množství **kyslíku**.

6.4.5.19.3 Podpora aerobní biodegradace

Pro podporu přirozené biodegradace (podporované přirozené atenuace) organických

kontaminantů např. BTEX, mohou být do reaktivní stěny dávkována oxidační činidla např. kyslík nebo dávkován biopreparát s živinami a surfaktanty.

6.4.5.19.4 Podpora anaerobní biodegradace

Anaerobní degradace probíhá např. při srážení těžkých kovů ve formě sulfidů metabolickou činností sulfát redukujících bakterií.

Jelikož bývá problematické zajistit specifické podmínky pro striktně anaerobní mikroorganismy (např. methanogenní bakterie), je dáována přednost použití fakultativně anaerobních organismů, které nejsou tak citlivé na změny prostředí

6.4.5.19.5 Nevýhody aktivních clon

Při intenzivních biodegradačních procesech může docházet k :

- zarůstání stěny biomasou
- snížení propustnosti reaktivní stěny
- vzdouvání podzemní vody a obtékání biobariéry
- vysokým pořizovacím a udržovacím nákladům
- nutnosti periodicky obnovovat média ve stěně
- zanášení stěn relativně neškodnými rezidui na úkor kapacity pro toxické látky a patogenní mikroorganismy
- limitní hloubce a šířce stěny (mocnost zvodně 5-7 m)

6.4.5.20 Chemická oxidace a redukce in situ

princip chemické oxidace a redukce in situ	je obdobný jako v případě ventování, kdy dotací vzdušného kyslíku dochází ke změně pH a k chemickým reakcím. do vtláčecích vrtů lze dotovat i nejrůznější oxidační a redukční činidla, např. peroxidy, manganistany, chlornany
aplikace	Pouze v případě, kdy oxidací či redukcí dochází k vytvoření nerozpustných sloučenin, které buď dovolují izolaci kovů nebo jsou sloučeniny kovů vázány na matici zeminy
oxidace	<ul style="list-style-type: none"> • kyanidy oxiduje např. chlornan sodný a údajně s vyšší účinností H_2O_2 (peroxidy), ozon. • Ve variantě in situ jde o nákladnou metodu, která vyžaduje i souhlas vodohospodářských orgánů. • Ve variantě ex situ tj. kdy se odčerpaná voda oxiduje na povrchu za použití ozónu, UV záření atd. Komplexní kyanidy jsou přitom disociovány na volné CN^- a v kontaktu s biofilmem dochází v bioreaktorech k jejich mineralizaci.
redukce	Redukcí vznikají zpravidla méně rozpustné migrační formy, např. sloučenin těžkých kovů. Při znečištění chromany je injektována vyčištěná odčerpaná podzemní voda obsahující Fe^{2+} , pomocí nichž jsou chromany redukovány na méně toxické Cr^{3+} , které jsou fixovány sorpcí na horninovou matici.

6.4.5.21 Elektrokinetická extrakce

princip elektrokinetické extrakce	V důsledku elektrokinetického potenciálu mezi katodou a anodou dochází k pohybu iontů a kationtů jak anorganických, tak i některých organických sloučenin a k jejich kumulaci v zeminách v blízkosti elektrody resp. v roztocích na elektrodě.
postup elektrokinetické extrakce	4. Do zarážených či vrtaných sond umístěných na ohnisku znečištění se umístí elektrody, které tvoří síťový, liniový či bodový elektrodový systém.
	5. Ve stejnosměrném elektrickém poli migrují kationty nežádoucí látky ve vlhkých zeminách či v kapalně fázi ke katodě a shromažďují se v alkalickém prostoru.
	6. Anionty migrují k anodě, kde naopak elektrony uvolňují a shromažďují se v kyselém roztoku. V důsledku anodické oxidace přitom dochází k nežádoucímu rozpouštění materiálu anody.

	<p>7. Z katodového i anodového prostoru se odčerpává koncentrát iontů a po průchodu kolonami s ionexovou náplní se získávají příslušné kovy a anionty. V případě zemin je možná i varianta odtěžení.</p> <p>8. Kapaliny upravující podmínky elektrochemického procesu jsou po separaci iontů recyklovány.</p>
význam elektrokinetické extrakce	<ul style="list-style-type: none"> • Proces může probíhat v saturované i vlhké nesaturované zóně. Využívá se k čištění zemin, kalů, roztoků kontaminovaných rozpustnými anorganickými kontaminanty zejména těžkými kovy i organickými látkami jako BTEX, fenoly, chlorovanými uhlovodíky (pesticidy) a acetáty. • Desorpce kovů v zemině může být podpořena např. vsakováním roztoků kyselin či zásad. • Používá se ve variantě in situ (přípovrchová dekontaminace) a nebo ex situ (v kontejnerech, hromadách atp.)
výhody elektrokinetické extrakce	<p>Dovoluje kombinovat elektrochemické vylučování kovů na elektrodách a elektrokinetické proudění vody (elektroforéza, elektroosmóza) kapilárami horninového prostředí a tak umožňuje sanaci při velmi nízké propustnosti horninové matrice např. u jílovitých půd, kdy nelze očekávat účinnou dekontaminaci hydraulickými a biologickými metodami.</p>
nevýhody	<ul style="list-style-type: none"> • malý hloubkový dosah, technická náročnost, cena • metodu nelze aplikovat pro polutanty s dielektrickými vlastnosmi

6.4.5.22 Fytoextrakce a fytotransformace

princip fytoextrakce a fytotransformace	<ul style="list-style-type: none"> • aplikace zelených rostlin při lokálním zintenzivnění migrace, akumulace nebo degradace či biochemické transformace kontaminantů přijímaných z půdy a vody. • Následně jsou sklizeny, bezpečně uloženy a termicky, či chemicky zpracovány.
procesy využívané při fytoemediaci	<ul style="list-style-type: none"> • jsou využívány procesy transpirace, degradace, adsorpce, vylučování a metabolické transformace <p>Látky mohou být :</p> <ul style="list-style-type: none"> • akumulovány v rostlinných tkáních v nepřeměněné formě • transformovány na nefytotoxické metabolity ukládané např. ve vakuolách nebo ligninu • mineralizovány na CO₂ a vodu • odpařeny

využití vyšších rostlin	<ul style="list-style-type: none"> • Využívá se vlastnosti dřevin např. topolu snižovat obsah kontaminantů v zemině a rozpuštěných v podzemní vodě vyskytujících se v dosahu kořenového systému.
	<ul style="list-style-type: none"> • mechanismus spočívá v nasávání kontaminované podzemní vody kořenovým systémem a jejím transportu dřevinou až do listů, odkud je transpirována do ovzduší
	<ul style="list-style-type: none"> • v redukčním prostředí rhizosféry dochází k rozkladu kontaminantů
využití bylin	<ul style="list-style-type: none"> • využívá se rostlin odolných proti vyšším koncentracím nežádoucí látky v přípovrchové vrstvě půd. Zpravidla se látky dostávají do struktury rostlin
	<ul style="list-style-type: none"> • Čištění bylinami se využívá v případě kořenových čistíren, kde jsou hlavně aktivovány vodní rostliny, které odčerpávají a transformují nejen biogenní látky, hlavně dusíkaté, ale i těžké kovy
vhodné typy rostlin	<ul style="list-style-type: none"> • rychle rostoucí a vytvářející velké množství biomasy
	<ul style="list-style-type: none"> • absorbující kontaminující látky
	<ul style="list-style-type: none"> • odolné vůči nepříznivým podmínkám prostředí (změnám vlhkostního režimu, vyšší koncentraci látek, klimatickým změnám)
fytoextrakce	Rostliny extrahují a následně akumulují nezměněné kontaminanty v tkáních.
fyto degradace	Rostliny extrahované kontaminanty transformují a produkty zabudovávají do rostlinných struktur v jiné migrační formě.
fyto stabilizace	Rostliny, zpravidla rychle rostoucí dřeviny (topol, vrba), omezují (zadržují, regulují) horizontální proudění mělkých podzemních vod a zvyšují vertikální složku proudění díky vysoké evapotranspiraci kořenového systému.
výhody fyto remediacce	<ul style="list-style-type: none"> • nízké investiční a provozní náklady (nízká cena)
	<ul style="list-style-type: none"> • lze ji použít pro různé typy kontaminantů
	<ul style="list-style-type: none"> • využívá obnovitelné zdroje energie (fotosyntézu)
	<ul style="list-style-type: none"> • stimuluje aktivitu místní mikroflóry zvýšením množství organického uhlíku
	<ul style="list-style-type: none"> • malá dynamika a proto je vhodná v případech, kde není rozhodující časové kritérium

nevýhody fytořemediace	<ul style="list-style-type: none"> závislost na půdních a klimatických podmínkách, dostupnosti živin, přítomnosti dalších nežádoucích látek ovlivňujících salinitu, kyselost atd.
	<ul style="list-style-type: none"> závislost na hloubkovém dosahu kořenového systému
	<ul style="list-style-type: none"> nejefektivnější je fytosanace při hladině podzemní vody, která je ve styku s kořenovým systémem, který často přesahuje u vyšších rostlin i 6 metrů pod terénem. U bylin pak v dosahu kořenového systému (cca 90 cm pod povrchem terénu)
	<ul style="list-style-type: none"> limitovaný hloubkový dosah
	<ul style="list-style-type: none"> časové omezení na vegetační sezónu
	<ul style="list-style-type: none"> při masivním znečištění možnost přestupu kontaminantů do potravinového řetězce při spásání listů, větví stromů zvěří.
využití fytořemediace	<ul style="list-style-type: none"> hlavně pro hydrofobní látky, např. BTEX, chlorované uhlovodíky, dusíkaté sloučeniny
	<ul style="list-style-type: none"> uvádí se využitelnost i pro PCB, pesticidy, PAU
enzymatický aparát rostlin	<ul style="list-style-type: none"> podporuje transformaci látek v půdě – dehalogenasy, reduktasy organických nitrosloúčenin, peroxidasy, nitrilasy, fenoloxidasy atd.
	<ul style="list-style-type: none"> stimuluje mikrobiální transformaci v rhizosféře
	<ul style="list-style-type: none"> katalyzuje degradační a detoxikační reakce v rostlinných buňkách – cytochrom P 450 monooxygenasy, glutathiontransferasy, UDP-glukuronyltransferasy, N-glukosyl- a N-malonyltransferasy (specifické k chlorovaným kontaminátům), karboxyltransferasy atd.
peroxidasy	<p>Lze je aplikovat při dekontaminaci fenolů a aromatických aminů jejich oxidací na volné radikály, chinony a benzochinonové iminy. Oxidační produkty polymerují na ve vodě nerozpustné oligomery. V půdě se ochotně vážou na humus.</p>

6.4.5.23 Metody ex situ

Metody používané ve variantě in situ lze aplikovat i ex situ, kdy je očista odtěžených zemin či kalů, resp. odčerpaných podzemních či odpadních vod uskutečněna v samostatných zařízeních, či na plochách.

Dekontaminace se uskutečňuje :

- na dekontaminačních plochách
- v kontejnerech
- v nádržích a reaktorech
- v mobilních buňkách

6.4.5.23.1 Biosanace ex situ

základní podmínky biosanace ex situ	Ve všech variantách je vhodné, aby zemina byla nejprve před uložením na plochu zhomogenizována, zvlhčena a promíchána s inokulem a živinami
	V případě vyššího podílu jílové frakce je vhodné zeminu vylehčit dřevní hmotou (piliny, odřezky, štěpky atp.). Je však nutné mít na zřeteli, že při jejím rozkladu se uvolňují organické složky, které mohou být při chemických rozborech na nepolární extrahovatelné látky identifikovány jako znečištění tj. může dojít k nárůstu koncentrace NEL.
	V průběhu procesu je nutné udržovat dostatečnou vlhkost a koncentraci kyslíku a živin.
	Dekontaminační plochy musí být schváleny jako zařízení pro nakládání s nebezpečným odpadem
aerace kypřením	Odtěžená zemina atp. je zpracovávána na dekontaminačních plochách, kde je vrstvena do výše cca 1 m. Tato vrstva může být vyšší v případě, že je metoda kombinována se vzdušnou extrakcí či metodami kompostování. Kypřením dochází nejen k homogenizaci, ale i k aeraci zemin a tím k stimulaci biodegradčních procesů, které mohou být řízeny obdobně jako ve variantě in situ regulací dodávky živin, úpravou pH, vlhkosti atd.
aerace infiltrací	Má obdobné schéma s tím rozdílem, že zeminou protéká voda obohacená živinami, kyslíkem a inokulem. Zpravidla se provádí v kontejnerech či na speciálně zabezpečených plochách
aerace ventováním	Schéma je obdobné s tím rozdílem, že suchou zeminou proudí vzduch přes vertikální či horizontální trubkový systém, kterým je půdní vzdušnina odsávána (princip ventování s využitím vývěv a dmychadel).
výhody biosanace ex situ	• univerzální metoda použitelná pro biodegradovatelné látky
	• relativně vysoká rychlost
	• možnost přímé kontroly účinnosti procesu
	• možnost řízení procesu regulací teploty, vlhkosti, podílu NPK

	<ul style="list-style-type: none"> • možnost zvýšení bonity vyčištěných zemin
nevýhody biosanace ex situ	<ul style="list-style-type: none"> • metoda je citlivá na sorpční kapacitu a propustnost zemin (odpadů), kdy dostupnost znečištění výrazně klesá s růstem sorpční kapacity a poklesem propustnosti při dotaci inokula
	<ul style="list-style-type: none"> • nutnost manipulace s velkými objemy zemin
použitelnost biosanace ex situ	<ul style="list-style-type: none"> • pro ropné látky, zvláště ze skupiny TOL s dobrou biodegradovatelností
	<ul style="list-style-type: none"> • biofiltrace pro čištění odplynů
	<ul style="list-style-type: none"> • pomalé filtry při preventivní ochraně
zintenzivnění biosanace ex situ	<ul style="list-style-type: none"> • zlepšením aerace
	<ul style="list-style-type: none"> • aplikací surfaktantů pro uvolnění TOL z pevné fáze do vodné
	<ul style="list-style-type: none"> • zvýšením teploty zahříváním vzduchu či vody, překrytím fólií pro zlepšení teplotní stability, což je zvláště vhodné při spojení se vzdušnou extrakcí
kontrola procesu biosanace ex situ	<ul style="list-style-type: none"> • dynamiky poklesu koncentrace látky (TOL) v zeminách, v odplynu, ve vodě
	<ul style="list-style-type: none"> • přítomnosti vzdušného kyslíku (kypření), živin, vlhkosti, kontrola pH vody, koncentrace produkovaného oxidu uhličitého atp.
	<ul style="list-style-type: none"> • organoleptických vlastností
	<ul style="list-style-type: none"> • počtu a skladby mikroorganismů
	<ul style="list-style-type: none"> • přítomnosti toxických metabolitů a jejich koncentrace

6.4.5.23.2 Biodegradace kalů

Metoda patří do skupiny nakládání s kaly (**slurry treatment**).

Je shodná se sanačními metodami používanými ve vodním hospodářství.

princip biodegradace kalů	<ul style="list-style-type: none"> • diskontinuální, případně i kontinuální proces , který může probíhat v nádržích, jímkách či kontejnerech
	<ul style="list-style-type: none"> • hlavním cílem je snížení podílu tuhých složek v odpadních vodách
	<ul style="list-style-type: none"> • ve variantě čištění zemin spočívá v tom, že se odtěžená zemina, z které se odstraní větší mechanické části, promíchá v bioreaktoru či ve zděném kalojemu s vodou za vzniku kalu, který se následně odvodní.

nevýhody biodegradace kalů	<ul style="list-style-type: none"> • vyšší investiční náklady
	<ul style="list-style-type: none"> • vznik druhotného odpadu vyžadujícího další zpracování
	<ul style="list-style-type: none"> • produkce plyných emisí, např. methanu, oxidu uhličitého atd., které je nutno monitorovat a hradit emisní poplatky

6.4.5.23.3 *Kapalinové tíhové rozdružování*

Tato metoda je používána např. při sanačním čerpání, kdy se odčerpaná voda z horninového prostředí upravuje ve speciálním kontejneru či nádrži (tzv.rozdružovací nádrže) a následně po vyčištění vrací zpět do horninového prostředí. Jde o metodu, která se používá v kombinaci s dalšími metodami, např.se vzdušnou extrakcí.

princip kapalinového tíhového rozdružování	Využívá :
	<ul style="list-style-type: none"> • odlišné měrné hmotnosti znečišťujících látek ve fázi ve srovnání s vodou
	<ul style="list-style-type: none"> • sorpce, kdy se voda po rozdružení přefiltruje přes sorpční materiál (fibroil, vapex) a obohatí inkulem
využití	Metoda je vhodná pro rozdružení látek buď těžších než voda (Cl-U) nebo. lehčích (BTEX) než voda vyskytujících se ve fázi.

6.4.5.23.4 *Vzdušná extrakce stripováním*

princip vzdušné extrakce stripováním	<ul style="list-style-type: none"> • Podstatou techniky je silná aerace jemně rozstříkované vody v tzv. stripovací koloně vybavené speciálně upravenou náplní s velkým měrným povrchem (plochou kontaktu mezi kapalnou a plynnou fází)
	<ul style="list-style-type: none"> • Do svrchní části speciální kolony, která je osazena orientovanou výplní se vpouští znečištěná voda a díky protisměrnému proudění vzduchu dochází ke zlepšení účinnosti vytěkání TOL obsažených ve vodě.
	<ul style="list-style-type: none"> • Odplyn se čistí sorpcí či na biofiltrach.
	<ul style="list-style-type: none"> • Při vhodných podmínkách lze použít i spalování či katalytickou oxidaci.

<p>využití vzdušné extrakce stripováním</p>	<ul style="list-style-type: none"> • při čištění odčerpaných vod znečištěných TOL (lehké frakce ropných látek, aromatických a chlorovaných uhlovodíků) • při obohacování vody kyslíkem pro následné začerpání do kontaminované zvodně.
<p>účinnost vzdušné extrakce stripováním</p>	<p>Účinnost se zvyšuje při :</p> <ul style="list-style-type: none"> • zvýšení poměru vzduch / voda • zvýšení plochy kontaktu vody se vzduchem ve stripovací koloně • zapojení několika kolon do série • odželeznění a demanganizaci včetně snížení tvrdosti vody, neboť při stripování může dojít k inkrustaci výplně stripovacích kolon. Při koncentraci Fe ve vodě nad 5 mg/l dochází k vysrážení koloidů železa, které snižují měrný povrch výplně. Při tvrdosti vody nad 800 mg/l se zvyšuje riziko inkrustace hlavně kalciovou složkou rozpuštěnou ve vodě. • zvýšení teploty, i když rozpustnost kyslíku se zvyšuje s poklesem teploty • přítomnosti látek s vyšší Henryho konstantou • zvýšení teploty dekontaminované vody
<p>kontrola účinnosti stripování</p>	<ul style="list-style-type: none"> • dodržování optimálního poměru vzduch / voda ve stripéru • měření a registrace průtoku vzduchu • sledování účinnosti stripovacího zařízení monitorováním <ul style="list-style-type: none"> a) rozdílu obsahu kontaminantů ve vodě před a za stripovacím zařízením b) obsahu par kontaminantů za vzduchovým filtrem nebo jiným čistícím zařízením • odstranění Fe, Mn, jílových příměsí eventuelně živé organické hmoty před vstupem vody do stripovací kolony • sledování současného výskytu netěkavých kontaminantů v čištěné vodě. • porovnání obsahu kontaminantů ve vypouštěné vodě se stanovenými sanačními limity

6.4.5.23.5 Praní (mytí) zemin

princip praní zemin	Odtěžená zemina se promývá (pere) v mobilních jednotách, přičemž se provádí obohacení inokulem a mechanická separace (rozduřování).
význam praní zemin	Metoda je vhodná pro zeminy s nízkou soudržností a relativně velkou zrnitostí tj. pro písky a štěrky
předúprava zemin	Před praním dochází k předúpravě, např. se provádí rozduření podle :
	• zrnitosti (propírání)
	• měrné hmotnosti (gravitační usazování)
	• povrchově chemických vlastností (flotace) - účinnost flotace lze zvýšit přidáním surfaktantů nebo elektroflotací, při které vznikají velmi jemné bublinky.
	• magnetických vlastností (magnetická separace) Provádí se mechanické a vodní třídění zeminy na frakci nad 40 mm , frakci 8-40 mm a frakci pod 8 mm.
extrakce	pro zvýšení účinnosti extrakce nežádoucích látek se používají nejružnější extrakční činidla.
extrakční činidla	• studená nebo horká voda – odstraňování kontaminantů rozpustných ve vodě (síranů, chloridů, dusičnanů kovů)
	• voda s povrchově aktivními látkami – usnadňují přechod organických kontaminantů do kapalné fáze
	• minerální kyseliny (HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄) – odstraňování kovů z kontaminovaných zemin. Lze použít též odpadní kyseliny.
	• hydroxidy nebo uhličitany – např. při čištění zemin kontaminovaných kyanidy
	• komplexotvorná činidla (kyselina citronová, EDTA, amonné soli) – umožňují selektivní rozpouštění kontaminujících kovů. Výhodou je biologická rozložitelnost použitých organických kyselin.
	• organická rozpouštědla – extrakce ve vodě nerozpustných kontaminantů např. PAU
	• oxidační látky na bázi aktivního chloru (chlornany), H₂O₂, ozon - vhodné pro přeměnu toxických kyanidů na méně škodlivé kyanatany a dále až neškodné konečné produkty.

fázová separace	<ul style="list-style-type: none"> využívá se hlavně sedimentace, filtrace – oddělení vyčištěných částic nad cca 0,06 mm od extrakčního roztoku. Pevná fáze může být separována mikrofiltrací pod tlakem nebo filtrací na kalolisech popř. oddělována flotací.
elektrokinetická extrakce	<ul style="list-style-type: none"> těžké kovy mohou být z koncentrovaných výluhů získávány elektrolyzou. Po regeneraci může být výluh znovu použit k dalšímu loužení.
použití	<ul style="list-style-type: none"> čištění zemin obsahujících rozpustné formy těžkých kovů, např. As, organické sloučeniny atd.

6.4.5.23.6 Iontová výměna

princip iontové výměny	<p>Podzemní voda protéká kolonami plněnými iontoměníči na bázi syntetických organických látek, přírodních polymerů, ale i látek anorganických. Probíhá výměna iontů mezi čištěnou vodou a ionexy.</p>
nevýhody iontové výměny	<ul style="list-style-type: none"> Rychlé zanášení ionexů se omezuje předčištěním vody před vstupem do kolony srážením, aerací, koagulací, flokulací, sedimentací nebo filtrací.
	<ul style="list-style-type: none"> Ionexovou náplň lze regenerovat promytím HCl.
	<ul style="list-style-type: none"> Eluát jako toxický koncentrát kovů se dále čistí např. solidifikací.
použití iontové výměny	<ul style="list-style-type: none"> odstraňování těžkých kovů z kontaminovaných podzemních vod

6.4.5.23.7 Oxidace a redukce

princip transformace kontaminantů oxidačně-redukčními reakcemi	<ul style="list-style-type: none"> přeměna kontaminantů oxidačně redukčními reakcemi na látky méně škodlivé či inertní eventuelně na sloučeniny, které jsou stabilnější a méně mobilní.
	<ul style="list-style-type: none"> Reakce probíhají v míchaném reaktoru (nádrži), kam se přivádí vytříděná zemina, vodní suspenze (kal) a oxidační resp. redukční činidla.
	<ul style="list-style-type: none"> Odtud odchází do separačního zařízení a činidla se zčásti recyklují.
	<ul style="list-style-type: none"> Pevná fáze se vypírá vodou, filtruje a odvodňuje, odváží na skládku a voda se chemicky čistí.
využití sanace oxidačně-	<ul style="list-style-type: none"> čištění zemin kontaminovaných těžkými kovy, kyanidy, amonnými solemi atd.

redukčními metodami	<ul style="list-style-type: none"> • Metoda představuje alternativu k sanaci zemin praním a k termickým metodám.
----------------------------	---

6.4.5.23.8 Kompostování

princip kompostování	<ul style="list-style-type: none"> • aerobní biodegradační termofilní diskontinuální proces probíhající ex situ za účelem odbourání odpadů s vysokou koncentrací biodegradovatelného organického uhlíku a minimalizace pachů.
procesy uplatňující se při kompostování	<ul style="list-style-type: none"> • Kontaminovaný materiál je smíchán se snadno biodegradovatelným organickým materiálem (sláma, štěpky dřeva, kůra, telený odpad.) • V průběhu procesu je zejména třeba zajistit optimální vlhkost a dodávat kyslík buď nucenou aerací omocí aeračního zařízení nebo přehazováním a obracením hromad . • Dochází k hydrolyze polysacharidů, proteinů a lipidů na monosacharidy, aminokyseliny a mastné kyseliny. • Ty jsou dále přeměňovány na organické kyseliny (octovou, propionovou, máselnou) za vývinu CO₂. • Degradace organických látek je provázena zvýšením teploty (samoohřev), což vede k zvýšení mikrobiální aktivity termofilních mikroorganismů. • Při odbourávání aminokyselin vzniká též amoniak, který je při dostatečném přísunu kyslíku oxidován na dusičnany
použití kompostování	<p>pro zneškodnění organických odpadů, např .:</p> <ul style="list-style-type: none"> • zemědělských odpadů • kůry a dřevního odpadu • vyhnílych čistírenských kalů • tuhých komunálních odpadů s vyloučením popelovin atd. • micelia
fáze kompostování	<ul style="list-style-type: none"> • mezofilní fáze (rozkladná) – dochází k odbourávání snadno rozložitelných látek účinkem bakterií a plísni • termofilní (přechodná) fáze - dochází k odbourávání obtížně rozložitelných látek jako celulózy, ligninu za vzniku organických látek jako složek humusu. Teplota v nitru kompostu dosahuje v této fázi cca 60°C. Termofilní fáze trvá obvykle 1 – 2 týdny.

	<ul style="list-style-type: none"> • dozrávací (maturační) fáze – kompost se již nezahřívá, hmota je homogenní a nezapáchá. Tato fáze trvá několik měsíců.
technologie kompostování	<ul style="list-style-type: none"> • v otevřeném systému v hromadách („windrow composting“), kdy kompost je na hromadách pro zvýšení provzdušňování periodicky mechanicky přeoráván
	<ul style="list-style-type: none"> • statické nebo vzdušné hromady využívají umělý vzdušnicí distribuční systém. V případě potřeby jsou nebezpečné emise zachytávány a přečišťovány na biofiltrech.
	<ul style="list-style-type: none"> • kompostování v uzavřeném systému v reaktorech - vzdušnění je zajišťováno kompresorovým ventilátorem. Reaktor je vzduchotěsně uzavřen a obsahuje kontrolní monitorovací systém emisí
řízení účinnosti kompostování	<ul style="list-style-type: none"> • obsah organické hmoty – optimální poměr C : N je 30 : 1
	<ul style="list-style-type: none"> • dostupnost snadno využitelného zdroje uhlíku - jako zdroj uhlíku se přidává melasa, živočišná hnojiva, odpady z rostlinné a potravinářské výroby atd.
	<ul style="list-style-type: none"> • aerace
	<ul style="list-style-type: none"> • optimální vlhkost (50-60 %) - při vyšší vlhkosti se snižuje
	<ul style="list-style-type: none"> • množství rozpuštěného kyslíku.
	<ul style="list-style-type: none"> • pH – z důvodu tvorby kyselin nejprve klesá z neutrální oblasti do kyselé na 4-5. Rozklad kyselin v termofilní fázi vede ke zvyšování pH až na alkalické cca 8,5.
	<ul style="list-style-type: none"> • optimální teplota se pohybuje v intervalu 40-60°C. Kompostování nad 60°C vede k nadměrnému zápachu, redukcí mikrobiální diverzity a snížení biologické degradace.
	<ul style="list-style-type: none"> • půdní pórovitost - přidavek organické hmoty např. dřevních odřezků, slámy, pilin pozitivně ovlivňuje půdní pórovitost, provzdušňování a snižuje půdní vlhkost
	<ul style="list-style-type: none"> • homogenita vstupních surovin
	<ul style="list-style-type: none"> • inokulace speciálními kmeny mikroorganismů se specifickou biodegradační schopností
	<ul style="list-style-type: none"> • minimalizace toxických látek v kompostu – např. detergentů, pesticidů, těžkých kovů
	<ul style="list-style-type: none"> • minimalizace nežádoucích organismů – např. fytopatogenních hub, larev hmyzu atd.
	<ul style="list-style-type: none"> • snižuje se až o 30% množství a objem odpadu

výhody kompostování	• umožňuje vrátit látky do přirozených potravních cyklů
	• umožňuje zemědělské využití kompostu
	• při vyšší teplotě nad 55 °C dochází k likvidaci patogenních mikroorganismů tzv. hygienizaci odpadů
	• při kompostování dochází ke změně skladby mikroorganismů a selekci organismů schopných odbourávat složité organické sloučeniny
použití kompostu	• těžké kovy jsou vázány do nerozpustných komplexů (imobilizovány) chelatačními účinky složek humusu
	• zemědělské využití – zvýšení bonity
	• rekultivace skládek a půd narušených důlní a antropogenní činností
	• podpůrný substrát pro sanaci půd kontaminovaných organickými polutanty
	• při domácím pěstování květin a zeleniny

6.4.5.23.9 Zaorávání (landfarming)

princip landfarmingu	Některé biodegradovatelné odpady s vyšším podílem organické složky (kaly) se zaorávají do půdy.
podmínky aplikace landfarmingu	Účinnost je závislá na : <ul style="list-style-type: none"> • typu půdy, kdy s podílem jílovité frakce účinnost klesá • podílu organické složky • složení odpadu • metabolické aktivitě půdních mikroorganismů
využití landfarmingu	Je vhodnou metodou pro kaly a odpadní vody (někdy se chybně uvádí, že i pro kapalné nízkoradioaktivní odpady).
výhody landfarmingu	<ul style="list-style-type: none"> • nízké náklady • možné paralelní hospodářské využití
nevýhody landfarmingu	<ul style="list-style-type: none"> • Je vhodnou metodou pouze pro omezené druhy odpadů, které jsou snadno biodegradovatelné. • Není vhodný při vyšších koncentracích těžkých kovů, kyanidů, amoniaku

6.4.5.24 Čistírenská biotechnologie - biofiltrace

Čistírenská biotechnologie pracuje se **směsnými mikrobiálními kulturami**, složení závisí na druhu substrátu a podmínkách kultivace.

Využívá se při:

- **biologickém čištění odpadních vod**
- **biologickém zpracování kalů a odpadů**

Produkční biotechnologie pracuje častěji s čistými či definovanými mikrobiálními kulturami.

princip biofiltrace	Využívá se kombinace adsorpce kontaminantů na biofilmu nebo přímo na nosiči biofilmu (např. drcený oxihumolit, vapex) a jejich následný biochemický rozklad vhodnými bakteriálními kulturami.
význam biofiltrace	Používá se při úpravě odpadních vod. Jde o technologii úpravy ve vznosu („slurry face method“), která se běžně používá v čistírenské praxi. při :
	<ul style="list-style-type: none"> • odstraňování plynných kontaminantů z odpadního vzduchu - sulfanu, methylsulfidů, amoniaku, CO
	<ul style="list-style-type: none"> • zpracování odpadních plynů ze zemědělství a potravinářského průmyslu
	<ul style="list-style-type: none"> • zachycování par organických rozpouštědel z chemických provozů, lakoven atd..
	<ul style="list-style-type: none"> • čištění vzduchu ze striperů při dekontaminaci podzemních vod s obsahem aromatických ropných látek (benzen, toluen, ethylbenzen, styren)
	<ul style="list-style-type: none"> • čištění odsávaného půdního vzduchu kontaminovaného ropnými uhlovodíky
	<ul style="list-style-type: none"> • čištění vzduchu z ČOV
	<ul style="list-style-type: none"> • snižování obsahu methanu při odplynění skládek s tuhým komunálním odpadem
	<ul style="list-style-type: none"> • odbourávání snadno degradabilních látek - lze použít např. půdní organismy nebo aktivovaný kal • degradace obtížně rozložitelných látek např. rody <i>Pseudomonas</i>, <i>Rhodococcus</i>, <i>Corynebacterium</i>, <i>Nocardia</i>, <i>methylotrófní bakterie</i> atd.

	<ul style="list-style-type: none"> • čištění vod kontaminovaných nepolárními extrahovatelnými látkami (NEL) a PAU.
technologie biofiltrace	<ul style="list-style-type: none"> • Vrstva nosiče je umístěna na propustném roštu, který čištěnou vodu dobře propouští, ale zachycuje materiál náplně. • Nosiče mohou být i zdrojem živin pro mikroorganismy. Mají proto omezenou životnost a musí být po určité době obnovovány.
jednotlivé technologické kroky biofiltrace	<ul style="list-style-type: none"> • Čištěná voda je v horní části biofiltru rovnoměrně rozptylována na celou plochu nosiče, stéká shora dolů a prostupuje celým objemem náplně.. • Před spuštěním biofitru jsou dodány minerální živiny nezbytné pro metabolismus bakterií a pufraci systému • Nosič je navlhčen a inokulován bakteriální kulturou adaptovanou na přítomnost organických látek jako jediného zdroje uhlíku a energie. • Pro vzdušňovací systém zajišťuje dostatečný přísun kyslíku mikroorganismům imobilizovaným v biofilmu na nosiči. • Biofilm musí být průběžně vlhčen. Zvlhčování biofilmu se provádí zkrápěním nosiče nebo zvlhčováním vstupujícího vzduchu. • Odplyny CO₂ jsou odváděny z biofiltru.
procesy v biofiltru	<ul style="list-style-type: none"> • V biofiltru jsou páry organických kontaminantů sorbovány a následně biologicky odbourávány působením specifických mikroorganismů. • Biomasa je v biofiltru imobilizována ve formě biofilmu na nosiči (filtračním loži).
nosiče biofilmu	<p>Mezi hlavní používané nosiče biofilmu v biofiltrech patří :</p> <ul style="list-style-type: none"> • plastické hmoty např. tvrzený polypropylen, polyurethanová pěna • porézní anorganické materiály s velkým měrným povrchem (aktivní uhlí, perlit, zeolity) • přírodní organické materiály – rašelina, půda, dřevní kůra, piliny, kompost atd.
	<p>Účinnost biofiltrace určuje:</p> <ul style="list-style-type: none"> • typ přítomného kontaminantu - určuje, zda provést biodegradaci za aerobních nebo anaerobních podmínek. • výběr vhodné kultury biodegradujících mikroorganismů

podmínky ovlivňující účinnost biofiltrace	<ul style="list-style-type: none"> • přísun minerálních živin zejména N a P a v případě aerobních podmínek též kyslíku.
	<ul style="list-style-type: none"> • optimální vlhkost - závisí na charakteru nosiče (pro rašelinu 35-40 %, pro půdní náplně 10-20 %). Nízká vlhkost potlačuje mikrobiální degradaci, vysoká vytváří anaerobní podmínky
	<ul style="list-style-type: none"> • optimální pH –závisí na povaze nosiče. Obvykle je nejvhodnější neutrální pH, pH v kyselé oblasti cca 3 je vhodné pro kultury thiobacilů (odstraňování sulfanu)
	<ul style="list-style-type: none"> • optimální teplota (20-40 °C)
	<ul style="list-style-type: none"> • dodržení optimální doby zdržení kontaminantu v zařízení. Pokud by byla doba zdržení kontaminantů v biofiltru příliš krátká, mohla by vyčištěná voda obsahovat ještě nedegradovaný kontaminant nebo meziprodukty jeho katabolismu. Při dlouhé době zdržení vzniká nebezpečí kumulace odpadních metabolitů inhibujících další metabolické procesy a působících toxicky na přítomnou bakteriální kulturu
	<ul style="list-style-type: none"> • propustnost náplně biofiltru • tlaková ztráta v biofiltru je obecně vyšší než u sorpčních filtrů

6.4.5.25 Čistírenská technologie - aerobní aktivace při čištění odpadních vod

princip aerobní aktivace při čištění odpadních vod	<ul style="list-style-type: none"> • Je realizována mícháním a provzdušňováním odpadní vody v aktivační nádrži za přítomnosti tzv. aktivovaného kalu (cca 15% čištěné vody).
	<ul style="list-style-type: none"> • Aplikace aktivovaného kalu představuje kontinuální kultivaci mikroorganismů ve znečištěné vodě za ryze aerobních podmínek.
	<ul style="list-style-type: none"> • Biologické ČOV napodobují samočistící procesy v přírodě, ale s daleko vyšší rychlostí.
technologie aerobní aktivace	<ul style="list-style-type: none"> • Vyčištěná odpadní voda je vedena do dosazovací nádrže (dosazováku), kde se oddělí od aktivovaného kalu.
	<ul style="list-style-type: none"> • Ten se zčásti recykluje a přivádí zpět do kontaktu s odpadní vodou. Představuje vlastně inokulum.
	<ul style="list-style-type: none"> • Část aktivního kalu se dále zpracovává a může být použita jako hnojivo v zemědělství.

aktivovaný kal	<ul style="list-style-type: none"> • Je to recyklovaný kal z aktivačního procesu. Představuje speciální směšnou kulturu aerobních mikroorganismů.
	<ul style="list-style-type: none"> • Součástí biocenózy aktivovaného kalu jsou bakterie a prvoci (zejména nálevníci).
	<ul style="list-style-type: none"> • Zastoupena jsou též myceliová vlákna nejrůznějších hub a malá metazoa (vířníci a hlístice).
	<ul style="list-style-type: none"> • Je tvořen směsí vloček lišící se velikostí, tvarem a složením. Díky vločkovitému charakteru aktivovaného kalu stačí k jeho oddělení od kapalné fáze jednoduchá sedimentace.
látky degradované v aktivovaném kalu	<ul style="list-style-type: none"> • Nízkomolekulární organické látky rozpustné ve vodě jsou mikroorganismy aktivovaného kalu snadno přijímány.
	<ul style="list-style-type: none"> • Vysokomolekulární organické látky (polymery) nemohou vstupovat do buněk a musí být nejprve extracelulárně rozloženy
	<ul style="list-style-type: none"> • Lipidy a škrob jsou snadno štěpeny četnými bakteriemi a houbami za dostatku kyslíku. V anaerobních podmínkách jsou degradovány jen některými mikroorganismy např. <i>Clostridii</i>

6.4.5.26 Čistírenská technologie - anaerobní čištění odpadních vod

výhody anaerobního čištění odpadních vod	<ul style="list-style-type: none"> • menší množství přebytečné biomasy, kdy při anaerobních procesech je 95 % C substrátu přeměněno na bioplyn a 5 % na biomasu, zatímco při aerobních procesů je 50 % C substrátu přeměněno na biomasu a 50 % na CO₂.
	<ul style="list-style-type: none"> • produkce anaerobní biomasy je v porovnání s produkcí aerobní biomasy 10x nižší a jsou tedy nižší náklady na zpracování přebytečného kalu.
	<ul style="list-style-type: none"> • anaerobní kal nemusí být dále stabilizován
	<ul style="list-style-type: none"> • zisk energie (bioplyn) <ul style="list-style-type: none"> ○ anaerobní procesy - 90 % energie obsažené v likvidovaném odpadu je zachováno ve vzniklém bioplynu, 5-7 % je spotřebováno na vznik nové biomasy, 3-5 % odchází ve formě reakčního tepla ○ aerobní procesy - 60 % energie je spotřebováno na syntézu nové biomasy, 40 % odchází ve formě reakčního tepla.

	<ul style="list-style-type: none"> • udržení vysoké koncentrace biomasy v bioreaktoru - vysoká koncentrace biomasy vyrovnává nevýhodu pomalých růstových rychlostí anaerobních mikroorganismů a umožňuje vysoké zatížení anaerobního bioreaktoru s vysokou koncentrací substrátu. Biomasa je ve většině případů v agregované formě. • vysoká doba zdržení biomasy v anaerobních reaktorech umožňuje růst vysoce specifických organismů s dlouhou generační dobou schopných odbourávat polutanty, které nelze degradovat za aerobních podmínek a které mohou toxicky působit na aerobní organismy. Jsou například schopny realizovat biochemickou reduktivní dehalogenaci polychlorovaných uhlovodíků, štěpení a mineralizaci cyklických a aromatických uhlovodíků atd. • nižší cena - náklady na jednotku odstraněného znečištění jsou nižší než u aerobních technologií • nízké nutriční požadavky - vyplývají z nízké produkce biomasy
<p>nevýhody anaerobního čištění odpadních vod</p>	<ul style="list-style-type: none"> • nižší růstové rychlosti anaerobních mikroorganismů - je nutná dlouhá doba zdržení nebo vysoká koncentrace mikroorganismů • dlouhá doba zapracování anaerobních reaktorů • vyšší citlivost na negativní vlivy u materiálů obsahujících sírany a sirné organické látky spojené se vznikem H₂S a merkaptanů. Vyšší koncentrace H₂S je nežádoucí při následném využití bioplynu při spalování a musí být proto odstraněn. • Při zpracování prasečí kejdy vzniká nadměrné množství NH₃ v kalové vodě. Je třeba ho odstranit např. srážením či biologickými pochody. • Methan tvoří zápalnou směs v rozmezí 5,3-15 % obj. methanu ve vzduchu. Methan je sice lehčí než vzduch, ale bioplyn je těžší než vzduch a oba plyny se od sebe těžko oddělují. Methan je skleníkový plyn.
	<p>Metoda je vhodná pro zneškodnění látek:</p> <ul style="list-style-type: none"> • reagujících s kyslíkem za tvorby radikálových produktů (např. fenoly) • snižujících povrchové napětí vodných roztoků - detergentů způsobujících pění při aeraci.

využití anaerobního znečištění odpadních vod	<ul style="list-style-type: none"> • které se v anaerobních podmínkách rozkládají snáze a s vyšší účinností než v přítomnosti kyslíku - nitroderivátů aromatických uhlovodíků, azosloučenin, chlorovaných organických látek atd,
	<ul style="list-style-type: none"> • páchnoucích, těkavých způsobujících znečištění vzduchu při aeraci např. akrylátů a formaldehydu
	<ul style="list-style-type: none"> • toxických pro aerobní organismy
	<ul style="list-style-type: none"> • substituovaných aromátů . Nejhůře jsou odbourávány methylderiváty, lépe hydroxyderiváty a nejlépe karboxylové kyseliny
	<ul style="list-style-type: none"> • vícehalogenovaných derivátů uhlovodíků podléhajících reduktivní dehalogenaci
	<p>Platí, že nesubstituované aromatické uhlovodíky (benzen, naftalen, antracen) jsou odbourávány zásadně aerobně, jelikož anaerobní organismy nemají dioxygenasy.</p>

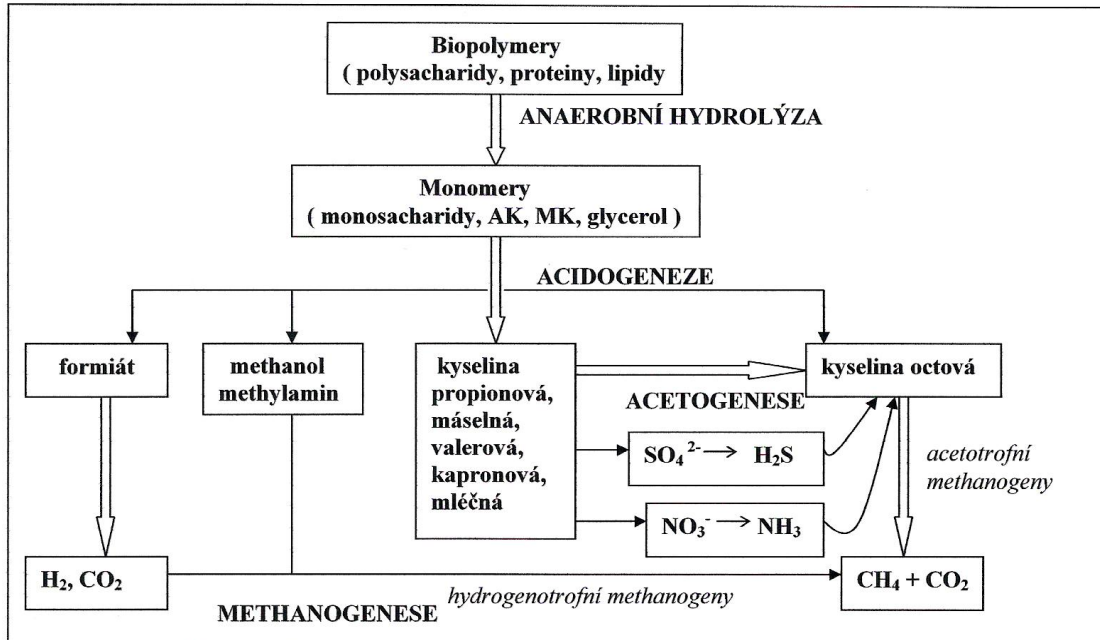
6.4.5.27 Bioplyn

Produkt rozkladu organické hmoty.

tvorba bioplynu	<p>představuje několikastupňový mikrobiální proces realizovaný smíšenými symbiotickými kulturami.</p>
výskyt bioplynu	<p>Vzniká v anaerobním prostředí :</p> <ul style="list-style-type: none"> • v anaerobním bioreaktoru • na skládkách komunálního odpadu • v rybníčním bahně • v zařívacím traktu přežvýkavců • při produkci rýže • v anaerobních sedimentech - zčásti se uvolňuje do atmosféry a zčásti zůstává zachycen uvnitř sedimentů
složení bioplynu	<p>65-75 % methanu a 25-35 % CO₂. Čím je organická sloučenina redukovanější, tím větší je při anaerobní přeměně podíl methanu v bioplynu např. u alkoholů 75 % ve srovnání s 50 % u glycidů.</p>
	<p>Jedná se o ušlechtilý zdroj energie .</p> <ul style="list-style-type: none"> • část bioplynu se využívá k vyhřívání methanizačních nádrží a pro teplené hospodářství ČOV

využití bioplynu	<ul style="list-style-type: none"> • palivo k přímému spalování – výroba tepla a elektřiny
	<ul style="list-style-type: none"> • plynové motory – výroba tepla, elektřiny a pohon motorových vozidel
využití bioplynu	<ul style="list-style-type: none"> • náhrada zemního plynu - úprava bioplynu na vysoký obsah methanu např. sorpcí CO₂ v alkalických roztocích a separace na selektivních membránách
	<p>Je nutno odstranit halogenované uhlovodíky např. adsorpcí na aktivním uhlí z důvodu nebezpečí tvorby dioxinů a dibenzofuranů při nedokonalém spalování.</p> <p>Ze sulfanu se tvoří kyselina sírová a její kondenzací ve spalinách dochází ke korozi spalovacího zařízení. Představuje katalytický jed znemožňující katalytickou redukci NOx. Odstraňování sulfanu je možno provést reakcí solí těžkých kovů se vznikajícím sulfanem za vzniku nerozpustných sulfidů.</p>
produkce bioplynu	<ul style="list-style-type: none"> • čištění odpadních vod s : <ol style="list-style-type: none"> a) vysokou koncentrací organického znečištění b) vysokým obsahem suspendovaných látek c) převážně sacharidickým znečištěním, které může způsobovat bytnění aktivovaného kalu d) při obsahu látek inhibujících či toxických pro aerobní organismy e) vyšší teplotou, která zlepšuje energetickou bilanci anaerobních technologií, ale zhoršuje přestup O₂ e) obsahem látek obtížně a pomalu rozložitelných nebo nerozložitelných za aerobních podmínek f) kampaňové provozy <ul style="list-style-type: none"> – reaktor je možno odstavit na několik měsíců bez ztráty účinnosti
	<ul style="list-style-type: none"> • stabilizace městských kalů
	<ul style="list-style-type: none"> • zpracování prasečí kejdy
	<ul style="list-style-type: none"> • zpracování slepičího trusu samotného nebo v kombinaci s prasečí kejdou
	<ul style="list-style-type: none"> • zpracování průmyslových organických zbytků- hlavně potravinářského průmyslu (čištění lihovarských, pivovarských, droždářských vod)
	<ul style="list-style-type: none"> • čištění odpadních vod z výroby antibiotik, fenolformaldehydových pryskyřic atd.
	<ul style="list-style-type: none"> • zpracování tuhých domovních odpadů po separaci od biologicky nerozložitelných materiálů (kovů , plastů)

- zakryté skládky neseparovaného tuhého odpadu s odsáváním vznikajícího bioplynu.



Obrázek 83 : Fáze tvorby bioplynu

6.4.5.27.1 Hydrolytická a fermentační fáze tvorby bioplynu

hydrolyza	Probíhá hydrolyza a fermentační odbourávání biopolymerů (polysacharidů, lipidů, proteinů) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě charakteru monomerů např. mononosacharidy, glycerol, organické kyseliny. Dochází k tomu za pomoci extracelulárních hydrolas . Vzniklé nízkomolekulární látky jsou transportovány do buněk.
organismy	<ul style="list-style-type: none"> • striktně anaerobní mikroorganismy (<i>Clostridia, Lactobacillus, Rumunococcus, Butylvibrio</i>) • fakultativně anaerobní (<i>Escherichia coli, Bacillus</i>)

6.4.5.27.2 Acidogenní fáze tvorby bioplynu

acidogeneze	Kyselinotvorná fáze spočívá v přeměně organických monomerů na H₂, CO₂ a organické kyseliny (octovou, propionovou, máselnou, mléčnou) a další nízkomolekulární látky např. ethanol. Při vyšším pH se tvoří více kyseliny propionové, máselné a méně octové, H ₂ , CO ₂ než při nízkém pH.
--------------------	---

6.4.5.27.3 Acetogenní fáze tvorby bioplynu

acetogeneze	Oxidační fáze představuje oxidaci redukovaných organických produktů acidogeneze na H₂, CO₂, kyselinu octovou acetogenními mikroorganismy produkujícími vodík.
zdroje energie	oxidace vodíku
produkt	kyselina octová

producenti	<p>acetogenní bakterie - anaerobní chemolithotrofní organismy :</p> <p>6. syntrofní acetogeny - rozkládají máselnou a propionovou kyselinu na kyselinu octovou a vodík. Rostou pomalu a rychlost jejich rozmnožování je závislá na nízkém pH.</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + 3 \text{H}_2 + \text{H}^+$ $\Delta G^\circ = + 76 \text{ kJ/mol}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + 2 \text{H}_2 + \text{H}^+$ $\Delta G^\circ = + 48 \text{ kJ/mol}$ <p>Vodík inhibuje růst a metabolismus acetogenních mikroorganismů. Proto je důležitá přítomnost hydrogenotrofních mikroorganismů spotřebovávajících vodík (<i>Synthrofomonas</i> a <i>Synthrofobacter</i>).</p> <p>7. homoacetogenní mikroorganismy - netvoří vodík, naopak ho některé spotřebovávají. Organismy např. druhy <i>Clostridium thermoaceticum</i>, <i>Butyribacterium methylothrophicum</i> mohou růst s vysokou termodynamickou účinností na víceuhlíkatých i na jednouhlíkatých substrátech bez ohledu na přítomnost H₂, jelikož ho netvoří. Naopak některé při růstu na CO₂ vodík spotřebovávají. Vedle methanogenů tak udržují nízký parciální tlak vodíku v systému a umožňují rozklad organických látek při vysoké koncentraci H₂ a nízkém pH.</p> <p>8. desulfatační a denitrifikační mikroorganismy - využívají sírany, nitráty jako akceptory elektronů. Přítom dochází k tvorbě kyseliny octové a plyných produktů (H₂, H₂S, NH₃). K desulfatačním mikroorganismům se např. řadí rody <i>Desulfovibrio</i> a <i>Desulfomaculum</i>.</p>
-------------------	---

6.4.5.27.4 Methanogenní fáze tvorby bioplynu

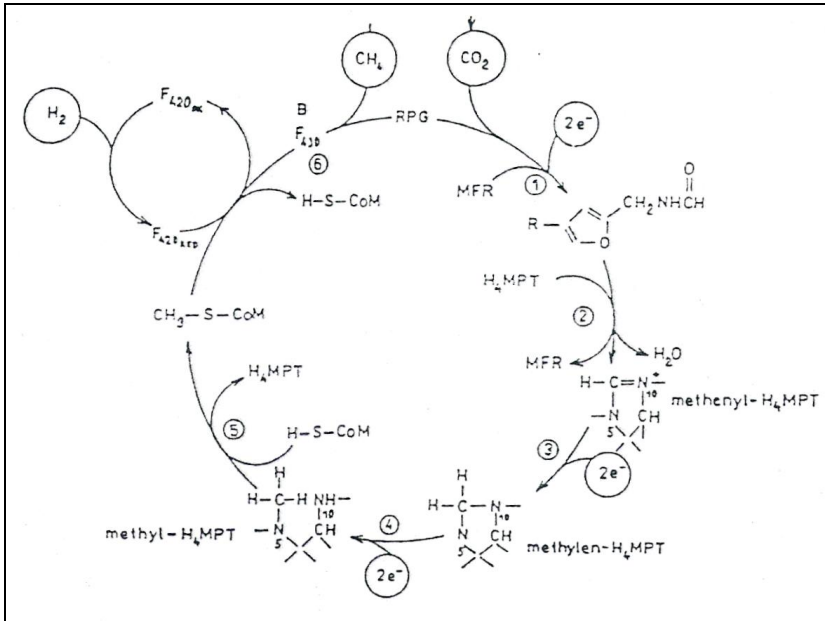
methanogeneze	<p>Methanogenní bakterie jsou autotrofní a tedy schopné tzv. „uhličitanového dýchání“, při kterém oxidují aktivovaný vodík za anaerobních podmínek za současné redukce CO₂ na methan.</p> $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G^\circ = - 130 \text{ kJ/mol}$ <p>Fixace CO₂ u methanogenních bakterií neprobíhá stejně jako u acetogenních bakterií v Calvinově cyklu, ale pomocí acetyl-CoA cestou reduktivní karboxylace.</p>
zdroj uhlíku v	<p>4. rozklad jednouhlíkatých organických látek (methanolu, kyseliny mravenčí, methylaminů) a kyseliny octové na methan a oxid uhličitý jako produkt dekarboxylačních reakcí.</p>

methanogenezi	5. zdrojem uhlíku pro tvorbu methanu může být též CO₂ a CO po reakci s H₂.
akceptory elektronů v methanogenezi	6. organické látky s methylovou skupinou, která je redukována na CH₄. Akceptorem elektronů může být též CO ₂ , který jako vázaný jednouhlíkatý zbytek je redukován na methyl a ten následně enzymaticky hydrogenován na methan .
reakční průběh syntézy methanu	7. oxid uhličitý je fixován pomocí methanofuranu (MFR) za vzniku formylmethanofuranu
	8. reakcí s tetrahydromethanopterinem (H ₄ MPT) se tvoří methenyl-H ₄ MPT za odštěpení MFR a vody.
	9. methenyl-H ₄ MPT dvouelektronovou redukcí poskytuje methylen-H ₄ MPT
	10. methylen-H ₄ MPT dvouelektronovou redukcí je transformován na methyl-H ₄ MPT
	11. methylová skupina je přenesena na merkaptoethansulfonovou kyselinu - HS-CoM za vzniku methyl-koenzymu M (CH ₃ -SCoM) a odštěpení H ₄ MPT
	12. methyl-koenzym M je redukován H ₂ na methan za katalýzy methyl-CoM reduktasou. Prostetickou skupinou tohoto enzymu je F 430 s porfyrinovou strukturou a koordinačně vázaným niklem a F 420 derivát 5-deazaflavinu.
methanogenní organismy	<p>13. striktně anaerobní methanizační bakterie zahrnují 12 rodů. Jsou morfologicky rozmanité – tyčinky (<i>Methanobacterium</i>), spirily (<i>Methanospirillum</i>), koky (<i>Methanococcus</i>), sarciny (<i>Methanosarcina</i>). Přítomnost kyslíku je usmrcuje. Geneticky jsou velmi odlišné od pravých bakterií a jsou řazeny do říše <i>Archea</i>, jelikož vykazují specifické vlastnosti :</p> <p>cytoplasmatická membrána je tvořena lipidy odvozenými z glyceroletherů isoprenoidních uhlovodíků.</p> <p>nemají vyvinutou buněčnou stěnu z peptidoglykanů. Některé mají jen bílkovinný nebo polypeptidový obal.</p> <p>v anaerobních sedimentech žijí často v konsorciích, či přímo ve vzájemné symbióze s bakteriemi produkujícími vodík (některé fermentující nebo acetogenní bakterie).</p> <p>Produkovaný vodík je ihned spotřebován na redukcí CO₂. Při vyšším parciálním tlaku inhibuje metabolismus a růst bakterií produkujících vodík.</p>

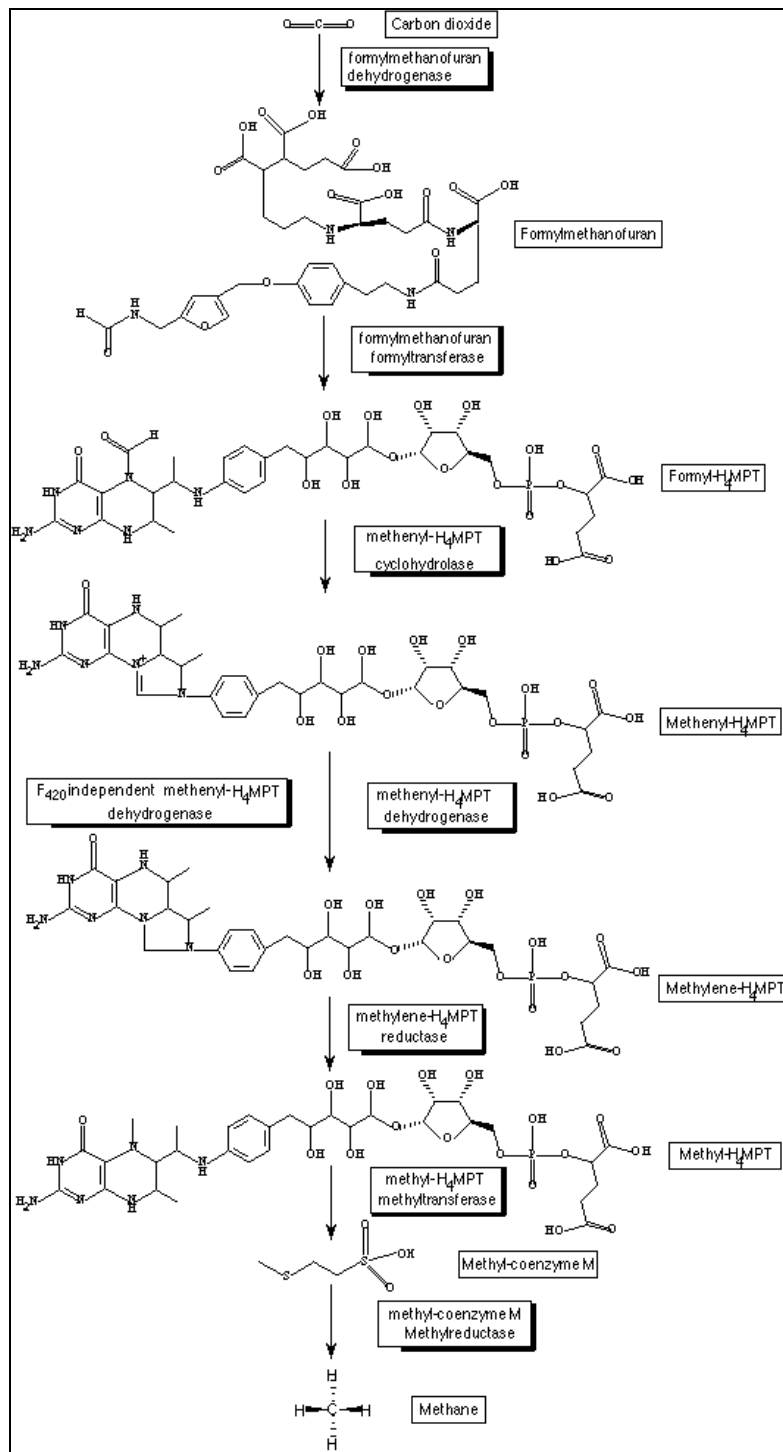
	<p>1. hydrogenotrofní methanogenní bakterie</p> $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ <p>Vyznačují se tím, že :</p> <ol style="list-style-type: none"> jsou striktně lithotrofní a syntetizují methan pouze z CO_2 a H_2 (např. rod <i>Methanobacterium</i>) doprovodná mikroflóra provádí rozklad organických kyselin (mravenčí, octové) a alkoholů na CO_2. mají generační dobu cca 6 hodin. odstraňují ze systému H_2 a snižují tak jeho parciální tlak v systému, což zvyšuje výtěžek tvorby bioplynu. <p>2. acetotrofní methanogenní bakterie - rozkládají kyselinu octovou na CH_4 a CO_2</p> $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \Delta G^\circ = - 32 \text{ kJ/mol}$ <p>Až 70% methanu vzniká z kyseliny octové</p>
<p>stabilizovaná methanogeneze</p>	<p>Představuje rovnováhu mezi acidogenními a methanogenními procesy. Pro udržení rovnováhy jsou podstatná stabilní metabolická společenstva syntrofních acetogenních mikroorganismů produkujících vodík s hydrogenotrofními mikroorganismy (methanogenními, sulfát-redukujícími, denitrifikačními a homoacetogenními bakteriemi), které spotřebovávají vodík tvořený acetogenními bakteriemi.</p>
<p>vliv pH na methanogenezi</p>	<p>relativně úzký rozsah pH optima v neutrální až mírně alkalické oblasti 6,2-7,8 . Hodnota pH optima se liší u jednotlivých rodů např. <i>Methanospirillum</i> (6,5-7,5), <i>Methanobacterium</i> (5-8,1) .</p> <p>V první fázi hydrolýzy a acidogeneze pH klesá, ale nemělo by klesnout pod 6,2.</p> <p>Při acetogenezi a methanogenezi naopak stoupá, ale nemělo by přesáhnout 8,5.</p> <p>Pro stabilitu pH je určující pufrovací kapacita systému, kterou udržuje $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$, NH_4^+ / soli kyselin, fosfáty.</p> <p>Při přetížení anaerobního bioreaktoru, kdy produkce organických kyselin rychlejšími organismy acidogenní fáze je vyšší než jejich spotřeba v acetogenní a methanogenní fázi, dochází k poklesu pH pod 6,2 a je silně brzděna aktivita methanogenních bakterií.</p> <p>V tomto případě je nutné provést neutralizaci přidávkem alkalizačních činidel (soda, vápno, NaHCO_3).</p> <p>Nežádoucí je rovněž nárůst pH nad 8,5, který může být způsoben nadprodukcí NH_3 z rozkladu proteinů.</p>

<p>vliv parciálního tlaku H₂ na methanogenezi</p>	<p>Pro zajištění účinnosti je třeba udržovat nízký parciální tlak H₂ pod 0,01 kPa. Přítomnost většího množství vodíku v bioplynu svědčí o narušení rovnováhy mezi acidogenními a methanogenními procesy. Je to spojeno s poklesem pH, ke kterému může dojít např. při zavzdušnění skládky, nevhodné skladbě substrátů či při inhibici hydrogenotrofních bakterií.</p>
<p>vliv vzestupu koncentrace kyseliny propionové</p>	<p>Je indikátorem narušení rovnováhy při tvorbě bioplynu. Představuje tedy nežádoucí meziproduct anaerobního rozkladu při odbourávání látek s lichým počtem uhlíků a přetrvává v reaktorech po dlouhou dobu. Rozklad kyseliny propionové je totiž nejméně energeticky výhodný a nejvíce závislý na koncentraci H₂.</p>
<p>vliv složení substrátu na methanogenezi</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● Optimální poměr makrobiotických prvků pro tvorbu bioplynu je C : N : P = 100 : 1 : 0,2 ● Přítomnost stopových prvků jako Ni, Co, Mo zvyšuje methanogenní aktivitu. ● Využitelnost methanogenních substrátů klesá v řadě: <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; margin: 5px 0;"> $\text{CO}_2 + \text{H}_2 > \text{methanol} > \text{metylaminy} > \text{kyselina octová}$ </div> Další z řady substrátů je využíván teprve poté, co je předcházející spotřebován.
<p>vliv inhibujících látek</p>	<p>Inhibičně působí na methanogenezi vyšší koncentrace těžkých kovů (Cu, Pb, Cr, Zn), přítomnost oxidantů (H₂O₂, O₂) a některých organických látek používaných jako pesticidy, tenzidy a rozpouštědla.</p>
<p>vliv doby zdržení biomasy v bioreaktoru</p>	<p>Příznivá je delší doba zdržení (až 80 dnů) umožňující adaptaci mikroorganismů na nepříznivé podmínky.</p>
<p>vliv koncentrace síranů a dusičnanů na methanogenezi</p>	<p>Vede k inhibici methanogeneze, jelikož energetický výtěžek při nitrátové a sulfátové respiraci je vyšší než u methanogeneze a jsou tedy preferovány na úkor tvorby bioplynu. Narůstá zastoupení sulfátoredukujících bakterií. Navíc sulfidy jako konečné produkty jejich metabolismu jsou ve vyšší koncentraci pro methanogenní bakterie toxické.</p>
	<p>Probíhá v širokém rozmezí teplot od 4°C do 97°C, přičemž platí, že :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. se vzrůstající teplotou roste intenzita methanogeneze. 2. se změnou teploty se mění zastoupení jednotlivých druhů, což může vést k porušení rovnováhy.

<p>vliv teploty na methanogenezi</p>	<p>3. proces je tedy vhodné řídit tak, aby byla udržována konstantní teplota. Při přechodu na jinou teplotu je nutná dlouhodobá postupná adaptace nebo nová inokulace.</p>
	<p>4. většina methanogenních mikroorganismů je mezofilní s optimem 30-45°C. Mezofilní proces je považován za stabilnější, avšak musí být provázen hygienizací při 70°C po dobu minimálně jedné hodiny.</p>
	<p>5. při methanizaci v termofilní oblasti (45-60°C) je vyšší rychlost rozkladu organických látek, vyšší stupeň rozkladu, destrukce patogenních mikroorganismů, ale na druhé straně větší spotřeba energie na ohřev. Extrémní termofilové např. <i>Methanothermus</i> (63-97°C) žijící např. v horkých pramenech na Islandu mají teplotní optimum až při 83°C.</p>
	<p>6. v psychofilní oblasti do 20°C trvá proces anaerobního rozkladu za produkce bioplynu v průměru 1,5-3 měsíce, zatímco v mezofilní oblasti 20-30 dnů a v termofilní pouze 15 dnů</p>
<p>vliv bakteriální agregace na methanogenezi</p>	<p>Tvorba bakteriálních biofilmů zmenšuje vzdálenost mezi buňkami jednotlivých druhů a umožňuje snadný mezidruhový transport substrátů a produktů, což vede k urychlení rozkladu. V anaerobních reaktorech probíhá tvorba kompaktního bakteriálního agregátu (granulovaného anaerobního kalu) s velikostí granulí 0,1 – 8 mm.</p>
<p>vliv hustoty granulí na methanogenezi</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Hustota granulí významně závisí na složení substrátu. Při zvyšujícím se podílu sacharidů v substrátu se snižuje hustota granulí a zvětšuje se jejich velikost.
	<ul style="list-style-type: none"> • Granule mají drsný povrch s otvory 10 – 20 μm, jimiž dochází na jedné straně k přísunu živin dovnitř granule a naopak je jimi uvolňován bioplyn do okolního prostředí. Při tvorbě agregátů se uplatňují např. elektrostatické interakce.
	<ul style="list-style-type: none"> • Hlavními skupinami mikroorganismů v granuli jsou : a) acetotrofní methanogeny (<i>Methanotherrix</i>), b) hydrolyticko-fermentační bakterie a hydrogenotrofní methanogeny (<i>Methanobacterium</i>, <i>Methanobrevibacter</i>). Při vyšším zastoupení vláknitých mikroorganismů např. rodu <i>Methanotherrix</i> vznikají granule větších rozměrů, než granule při dominantním zastoupením tyčinkovitými mikroorganismů.
<p>vliv biosurfaktantů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mnoho bakterií produkuje surfaktanty např. emulsan, které připomínají lipopolysacharidy (např. <i>Pseudomonas</i>). Pomáhají buňkám rozpouštět a využívat jinak nevyužitelné látky.



Obrázek 84 : Cyklus tvorby methanu



Obrázek 85 : Reakční schéma methanogenese
 (Jian Ma, Larry Wackett 2002)^{xxx}

6.4.5.27.5 Biofilm

<p>biofilm</p>	<p>Biofilm představuje populaci buněk mikroorganismů obklopených extracelulární matrix a přichycených jednak navzájem a jednak k povrchu nerozpustného nosiče nebo na rozhraní dvou prostředí (např. hladině rybníků). Základem biofilmu jsou mikrokolonie – agregáty buněk obalených extracelulární matrix, tvořenou převážně exopolysacharidy (EPS). Mezi mikrokoloniemi se nachází mnoho dutin, které jsou označovány jako tzv. vodní kanály, jimiž proudí médium, které přináší mikrokoloniím živiny včetně kyslíku a odnáší zplodiny metabolismu. Umožňují také buňkám osídlujícím vnitřní prostředí biofilmu uvolňovat se do okolního prostředí. Uvolňování buněk z biofilmu napomáhají sacharasy (polysacharidlyasy) katalyzující degradaci exopolysacharidů.</p>
<p>význam agregace</p>	<p>Bakteriální agregace má význam při mikrobiálních procesech.</p>
<p>tvorba biofilmu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Metabolicky aktivní vegetativní buňky mají silnou tendenci přichytávat se na povrchy. • Tvorba biofilmů výrazně závisí na dostupnosti živin v daném prostředí, které jsou důležité pro dělení buněk a tvorbu extracelulární matrix. • Pro přichycení buněk v biofilmu je nutná přítomnost bičíků a brv. • bakterie se přichytávají především na látky, které jsou metabolisovatelné, především na celulosu a chitin. • přichycené buňky se rychle adaptují na život v biofilmu, ztrácejí bičíky a ztrácejí schopnost pohybu.
<p>adaptace</p>	<p>Je spojena :</p> <ul style="list-style-type: none"> • se zvýšenou tvorbou exopolysacharidů • vyšší rezistencí buněk proti vnějším vlivům • zvýšenou výměnou genetické informace. • s aktivací alternativních biodegradačních drah • zvýšením produkce sekundárních metabolitů • se zvýšenou expresí osmoticky regulovaných genů

<p>osmotický stres</p>	<p>může způsobit snížení počtu porinů v membráně a tím i možnost vstupu antibiotik do buněk</p>
<p>vliv růstové rychlosti</p>	<p>V biofilmech je často růstová rychlost nulová. To umožňuje dlouhodobou existenci biofilmu. V případě odumírání určitého druhu nastoupí další organismy a počet buněk v biofilmu neklesá.</p>
<p>vliv mezibuněčné komunikace</p>	<p>V biofilmu dochází k mezibuněčné komunikaci. Signálem u G^- jsou acylované homoserinlaktony (AHSL). Váží se na membránový receptor, který aktivuje transkripci určitých tzv. AHSL-dependentních genů . AHSL mohou regulovat konjugaci, virulenci, produkci antibiotik , maturaci biofilmu.</p> <div data-bbox="507 663 871 824" style="text-align: center;"> </div> <p>U G^+ jsou nástrojem mezibuněčné komunikace signální peptidy, které secernují speciální exportní proteiny za spotřeby ATP.</p>
<p>vliv exopolysacharidů (EPS)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Exopolysacharidy (EPS) mohou být hydrofilní povahy a vytvářet polotekuté viskózní roztoky jako např. kyselina hyaluronová. Jiné jsou hydrofobní např. bakteriální celulóza, xanthan, dextransy. Mají většinou helikální sekundární strukturu. Jsou to většinou polyanionty (např. <i>Pseudomonas aureginosa</i>), jelikož obsahují uronové kyseliny (D-glukuronovou a D-galakturonovou). Některé ovšem mohou být kationtové nebo neutrální povahy. 2. Tvorbu EPS podporuje nadbytek uhlíku a nedostatek dusíku, draslíku a fosforu. 3. Produkce EPS je odpovědí na stres, kdy dochází k velkým změnám v genové expresi. 4. EPS zachycují živiny z okolního média a koncentrují je. Bakterie v biofilmu proto mají přístup k většímu množství živin než volně plovoucí buňky. 5. Negativní náboj EPS extracelulární matrix dokáže vychytávat kationty, kovy a toxiny a zapojovat je do potravních řetězců. 6. Negativní náboj EPS brání průniku hydrofilních pozitivně nabitých antibiotik k bakteriím. 7. EPS chrání před UV zářením, změnami pH, osmotickým šokem, vysoušením, virem (bakteriofágy).

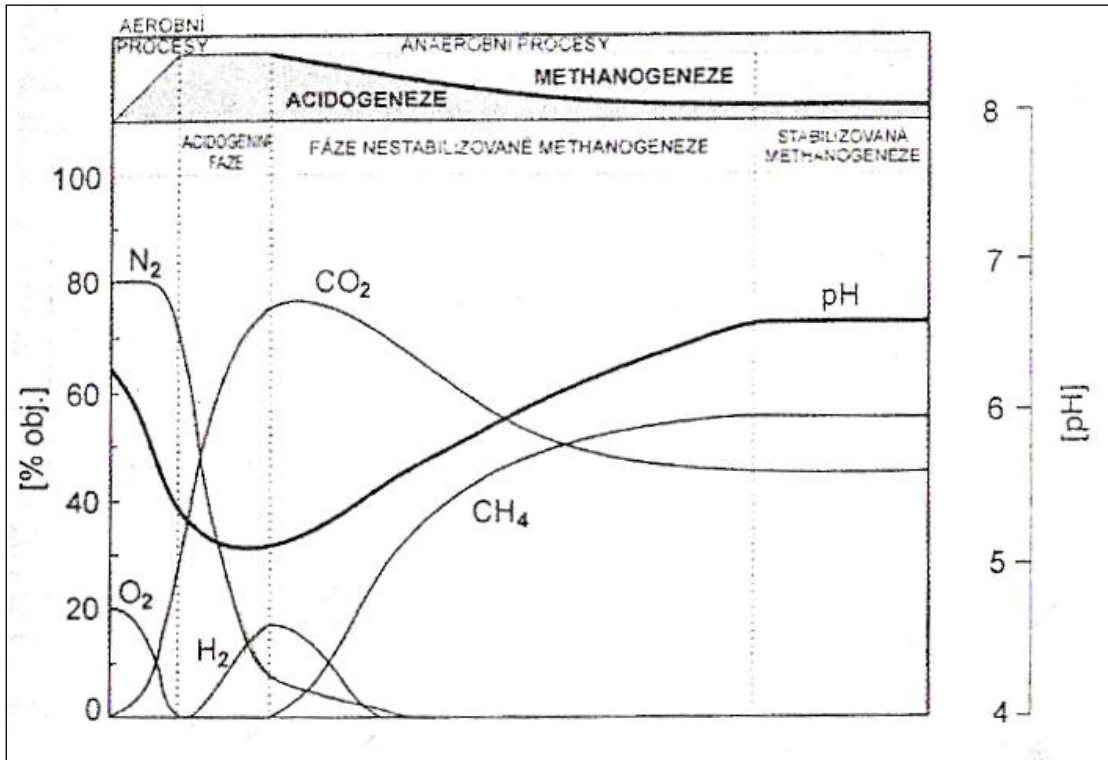
výhody biofilmu	<p>V mikrokoloniích je mikroklima se stálými vlastnostmi ve srovnání s vnějším prostředím.</p> <ul style="list-style-type: none"> • V biofilmu nemají všechny buňky stejné vlastnosti jako v tekutých kulturách.
	<ul style="list-style-type: none"> • V rámci mikrokolonií existují různé gradienty např. pH, kyslíku, živin, které vytvářejí mikroprostředí.
	<ul style="list-style-type: none"> • Bakterie v biofilmu mají přístup k většímu množství živin než volně plovoucí buňky.
	<ul style="list-style-type: none"> • Stálost a ochranu před vlivy vnějšího prostředí zajišťuje extracelulární hmota tvořená polysacharidy.
	<ul style="list-style-type: none"> • Buňky v biofilmu mají vyšší rezistenci vůči vysušení, UV záření, změnám pH, osmolarity a jsou odolnější vůči antibiotikům.
	<ul style="list-style-type: none"> • Růst v biofilmu umožňuje zvýšenou výměnu genetické informace. Díky malé vzdálenosti mezi bakteriemi dochází k častým konjugacím a výměně plazmidů, které např. kódují rezistenci k těžkým kovům.
	<ul style="list-style-type: none"> • Fermentující, acetogenní a methanogenní bakterie v biofilmu koexistují v symbiotických syntrofických konsorciích. Fermentující bakterie mohou růst na ethanolu jen při nízké koncentraci protonů v médiu. Koncentraci protonů snižuje metabolická aktivita methanogenních bakterií, které protony spotřebovávají.
	<ul style="list-style-type: none"> • Kyslíkový gradient má vliv na pH, jelikož fermentující buňky produkují organické kyseliny, které okyselují prostředí. Uvnitř biofilmu bývá proto nižší pH než na povrchu.
	<ul style="list-style-type: none"> • Uvnitř kolonie mohou růst anaerobní mikroorganismy, jelikož okolní buňky spotřebovávají veškerý kyslík.
	<ul style="list-style-type: none"> • S dostupností kyslíku a druhovou skladbou mikroorganismů souvisí tloušťka biofilmu. Tloušťka jednodruhového biofilmu je u striktně aerobních druhů např. u <i>Pseudomonas aureginosa</i> 30-40 um, zatímco je-li v biofilmu přítomen anaerobní druh zvyšuje až na 130 um.

6.4.5.27.6 Skládkový plyn¹

¹ v anglosaské literatuře je označován **LFG** („landfile gas“)

vznik skládkového plynu	Vzniká v průběhu biochemických procesů v tělese skládky, přičemž se na jeho složení podílí i odtěkání TOL obsažených v odpadech
složení skládkového plynu	<ul style="list-style-type: none"> • CH₄, CO₂, N₂, O₂, Ar, N₂O, NH₃, též halogenovodíky HCl a HF, jako produkty chemické a biochemické hydrolýzy organických halogenderivátů, které představují antropogenní příměsi.
	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfan je obsažen v nižší koncentraci a v případě většího množství kovového zejména železného odpadu vzniká FeS.
	<ul style="list-style-type: none"> • Přítomnost vodíku nad 0,1-0,3 % obj. svědčí o potlačení činnosti methanogenů speciálně hydrogenotrofních společenstev.
	<ul style="list-style-type: none"> • Oxid uhelnatý je minoritní až stopovou příměsí v bioplynu a je indikátorem vnitřních požárů skládek.
	<ul style="list-style-type: none"> • organické látky v podobě par, např. <ol style="list-style-type: none"> uhlovodíky (terpenické, olefinické, aromatické, alkany) alkoholy (hlavně alifatické) ketony těkavé mastné kyseliny běžně až do C7 (kyselinu octovou, máselnou, valerovou, kapronovou) estery mastných kyselin (hlavně C2-C4) merkaptany a sulfidy alifatické aminy
aerobní fáze tvorby skládkového plynu	<ul style="list-style-type: none"> • Organická hmota je za přítomnosti vzdušného kyslíku odbourávána aerobními mikroorganismy. Během několika týdnů ustává v důsledku vyčerpání kyslíku zejména po zhutnění odpadů.
	<ul style="list-style-type: none"> • Lože skládky se probíhajícími exotermními procesy zahřívá na 40-60 °C. Hlavním plynným produktem v této fázi je CO₂. Jeho koncentrace může dosáhnout až cca 21 %.
	<ul style="list-style-type: none"> • Aerobně je biologicky degradována většina snadno a středně odbouratelných substrátů
	<ul style="list-style-type: none"> • Probíhající hydrolýza a acidogeneze produkují alifatické kyseliny zejména kyselinu octovou, propionovou a máselnou.

<p>anaerobní acidogenní fáze tvorby skládkového plynu</p>	<ul style="list-style-type: none"> Není přítom nezbytná nepřítomnost kyslíku, protože část kyselinotvorného společenstva bakterií je tvořena fakultativními anaeroby. Proces se postupně rozvíjí do čistě anaerobní fáze.
	<ul style="list-style-type: none"> Pokles pH prostředí je způsoben hromaděním produktů acidogeneze, což vede k omezenému odbourávání kyseliny octové. Postupně se vytvářejí podmínky pro množení methanogenních organismů. Na konci kyselinotvorné fáze převládá kyselina propionová. Vedle CO₂ se objevuje i H₂.
<p>anaerobní nestabilizovaná methanogenní fáze tvorby skládkového plynu</p>	<ul style="list-style-type: none"> Podmínkou pro rozvoj methanogenní fáze je vzrůst pH - optimální je pH 6,8-7,8
	<ul style="list-style-type: none"> Alifatické kyseliny mohou působit ve velké koncentraci na methanogenní organismy toxicky.
	<ul style="list-style-type: none"> Také soli působí ve vyšší koncentraci toxicky. Toxický vliv stoupá v řadě Ca < Mg < Na < K < NH₄.
<p>anaerobní stabilizovaná methanogenní fáze tvorby skládkového plynu</p>	<ul style="list-style-type: none"> Probíhá stabilizovaná tvorba methanu provázená produkcí CO₂ Obsah methanu se pohybuje od 52-75 % obj.
	<ul style="list-style-type: none"> koncentrace CO₂ 25-45 %.
	<ul style="list-style-type: none"> Obsah dusíku je 1-3 %.
	<ul style="list-style-type: none"> Obsah methanu a CO₂ závisí na : <ol style="list-style-type: none"> složení substrátu mocnosti skládky hutnění tělesa skládky
	<ul style="list-style-type: none"> Teplota se pohybuje v dostatečně hlubokých skládkách v rozmezí 35-50°C. Pokles teploty pod 30°C má negativní vliv na populaci methanogenů.
	<ul style="list-style-type: none"> Methanogenní fáze se stabilizuje během půl roku až do dvou let do ustáleného stavu .
<p>podmínky ovlivňující tvorbu skládkového plynu</p>	<ul style="list-style-type: none"> složení deponovaného odpadu a podíl organické hmoty
	<ul style="list-style-type: none"> vlhkost odpadu
	<ul style="list-style-type: none"> stupeň hutnění tělesa skládky a mocnost tělesa skládky
	<ul style="list-style-type: none"> teplota uvnitř skládky
	<ol style="list-style-type: none"> přítomnost toxických látek



Obrázek 86 : Tvorba skládkového plynu

6.4.5.28 Využití methylotrófních bakterií

princip	Oxidace methanu molekulárním kyslíkem probíhá za katalýzy methan-oxygenasou přes methanol, formaldehyd, kyselinu mravenčí na CO ₂ .
výchozí látka methylotrófnů	Výchozí látkou pro syntézu biomasy methylotrófnů je formaldehyd, který je : <ul style="list-style-type: none"> • fixován ribulosomonofosfátovým cyklem za tvorby triosafosfátů a hexos • reaguje s glycinem za vzniku serinu (serinová dráha)
zdroj uhlíku a energie methylotrófnů	Methylotrófnové jsou specializovány na využívání organických látek s jedním uhlíkem (methanu, methanolu) ale i např. dimethyletheru.
methylotrófní organismy	Patří k nim malá skupina bakterií rodů <i>Methylomonas</i> , <i>Methylocystis</i> , <i>Methylococcus</i> , <i>Methylosinus</i> s druhově podmíněnou preferencí určitých substrátů. Striktně aerobní <i>Methylomonas methanica</i> využívá jako substrát pouze CH ₄ a methanol je pro něj toxický. Naopak fakultativně anaerobní <i>Hyphomicrobium</i> methanol preferuje .
výskyt methylotrófnů	v eutrofních vodních ekosystémech na rozhraní anoxické a oxické fáze např. na povrchu sedimentů.
využití methylotrófnů	<ul style="list-style-type: none"> • přeměna bioplynu na bakteriální biomasu bohatou na proteiny • demethanizace uhelných slojí • prospekce ložisek ropy

6.4.5.29 Sanace anorganických látek

6.4.3.29.1 Metody sanace anorganických látek

postup sanace	<ul style="list-style-type: none"> • zakoncentrování anorganického kontaminantu • převedení do formy vhodné pro další využití resp. uložení
----------------------	---

<p>fyzikální metody sanace anorganických látek</p>	<p>- rozduřovací metody spočívající ve využití :</p> <ul style="list-style-type: none"> • sedimentace • filtrace • magnetické separace • flotace • využití flokulantů • cementace – solidifikace / fixace
<p>fyzikálně-chemické metody sanace anorganických látek</p>	<ul style="list-style-type: none"> • neutralizace – srážení kovů ve formě málo rozpustných hydroxidů • precipitace a kapalinová extrakce • separace na ionexech • elektrochemická separace • využití koagulantů a flokulantů • membránové separace • sorpce na specifických materiálech
<p>biochemické metody sanace anorganických látek</p>	<ul style="list-style-type: none"> • biosorpce - vazba kovů na povrchu buňky • bioakumulace – intracelulární akumulace • volatilizace - tvorba těkavých sloučenin • extracelulární akumulace organokovových komplexů • bioprecipitace – extracelulární precipitace kovů

6.4.5.29.2 Biosorpce a iontová výměna

<p>princip biosorpce</p>	<ul style="list-style-type: none"> • proces zachycování iontů těžkých kovů z roztoku pomocí neživé chemicky aktivované biomasy mikroorganismů. Aktivace se provádí účinkem alkálií. • Je založena na fyzikálně-chemických interakcích mezi kovem a funkčními skupinami buněčné stěny mikroorganismů. Uplatňuje se přitom fyzikální adsorpce, chemisorpce a iontová výměna.
<p>biomasa využívaná při biosorpci</p>	<ul style="list-style-type: none"> • kvasničná biomasa z výroby piva • fermentačního zpracování sulfitových výluhů • odpadní biomasa z výroby kyseliny citronové, antibiotik atd.

<p>vlastnosti biosorpce</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Měrná růstová rychlost bakterií je determinovaná koncentrací rozpustného substrátu. • Biosorpce je obvykle exotermický proces. Proto biosorpční kapacita obvykle narůstá s klesající teplotou. • Rozsah biosorpce závisí na typu biomasy. Po jejím přidání se výrazně sníží koncentrace rozpustného polutantu a biodegradace se zpomalí. • Biosorbenty je možno regenerovat a znovu použít .
<p>mechanismy biosorpce</p>	<ul style="list-style-type: none"> • chelatační vlastnosti buněčného povrchu • oxidačně-redukční reakce • precipitace • adsorpce na buněčných stěnách • iontová výměna – kationty se vážou k negativně nabitým ligandům na povrchu buňky. Jako ligandy slouží v případě : <ul style="list-style-type: none"> ○ bakterií např. karboxylové, karbonylové, fosforylové, hydroxylové, sulfátové skupiny buněčné stěny obsažené v peptidoglykanech, teichové kyselině, fosfolipidech atd. ○ kvasinek a plísň zbytky aminokyselin chitinu ○ rostlin (celulosa, pektiny)
<p>faktory ovlivňující účinnost biosorpce</p>	<p>vlastnosti buněčné stěny</p> <p>pH prostředí – ovlivňuje disociaci funkčních skupin (aktivace alkáliemi)</p> <p>teplota</p> <p>iontová síla</p> <p>přítomnost chelatačních látek atd.</p>

<p>iontová výměna</p>	<p>elektrostatické přitahování kationtů kovů k záporně nabitým místům buněčné stěny nebo cytoplasmatické membrány aniontovými ligandy jsou karboxylové, fosforylové, sulfhydrylové a hydroxylové skupiny membránových proteinů, lipidů, peptidoglykanů atd. Vazba je reverzibilní, kovy je možno extrahovat kyselinami a biomasu lze recyklovat Vazba kovu nezávisí na teplotě prostředí a metabolismu. Může se použít i mrtvá biomasa, která dokonce akumuluje více kovů než živá. Na odumřelých buňkách dochází k biosorpci kovu v kombinaci s iontovou výměnou, tvorbou komplexů nebo sraženin mikroskopických rozměrů. Biomasa je obvykle imobilizovaná, upravená působením chemických činidel nebo fixovaná na matrici polymeru.</p>
------------------------------	---

6.4.5.29.3 Bioakumulace

<p>princip bioakumulace</p>	<p>Podstatou je intracelulární akumulace polutantů např. těžkých kovů v živém organismu. Využívá živých buněk k zachycování iontů kovů z prostředí. Při bioakumulaci je nižší záchyt kovu než při biosorpci.</p>
<p>mechanismy bioakumulace kovů v buňkách</p>	<p>K bioakumulaci dochází :</p> <ul style="list-style-type: none"> • vazbou kovů na intracelulární sloučeniny např. metalothioneiny, které vážou kovy SH- skupinami a jejich základní funkcí je transport na místa spotřeby nebo uskladnění kovů v buňce. • vysrážením kovů uvnitř buňky - např. tvorba intracelulárních granulí Cu, Ni, nebo sraženin CdS • methylováním kovů za tvorby alkyl a arylderivátů • uplatněním specifických transportních systémů.
<p>metalothioneiny resp. fytochelatiny</p>	<p>Metalothioneiny jsou nízkomolekulární proteiny a peptidy schopné vázat těžké kovy prostřednictvím thiolových skupin cysteinu. Obecně nejsou specifické ale jejich syntéza je indukována jedním kovem .</p>
<p>fytochelatiny (PC)</p>	<p>Jsou to peptidy označované jako rostlinné metalothioneiny (III. třída metalothioneinů) Mají základní strukturu (γ-Glu-Cys -Gly). Obsahují velké množství cysteinů, jejichž SH-skupiny jsou odpovědné za vazbu iontů kovů.</p> <div data-bbox="502 1323 1075 1547" style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;"> <p style="text-align: center;">(γ-glutamylcysteinyl)_n glycine</p> </div>
<p>význam fytochelatinů</p>	<p>Fytochelatiny mají schopnost prostřednictvím SH- skupin vázat těžké kovy a zajišťovat jejich transport do vakuoly. Hlavní funkcí PC je obranný mechanismus spočívající v detoxikaci těžkých kovů (např. Cd,Ag, Cu, As).</p>
	<ul style="list-style-type: none"> • Pokud jsou rostliny vystaveny účinku těžkých kovů zahájí syntézu fytochelatinů posttranslační redukcí glutathionu (GSH) tzv. transpeptidizační reakcí.

<p>syntéza fotochelatinů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Syntéza PC je katalyzována enzymem γ-Glu-Cys dipeptidyltranspeptidasou (fytochelathinsynthetasou). Jedná se o induktivní enzym, jehož syntéza je aktivována ionty kovů v cytoplasmě a závisí na jejich koncentraci. Kadmium vykazuje nejvyšší inducibilitu, následují ionty Pb, Ag, Hg.
	<ul style="list-style-type: none"> • PC-synthetasa je po aktivaci těžkými kovy hlavním regulátorem syntézy PC.
	<ul style="list-style-type: none"> • Ze syntetizovaných PC vzniká za přítomnosti iontů kovů M-PC komplex (M: Cd, Hg , Ag atd.) označovaný jako LMW M-PC komplex -nizkomolekulární komplex
	<ul style="list-style-type: none"> • Ten přejde přes membránu tonoplastu do vakuoly. Významnou funkci při tvorbě komplexů fytochelatinů ve vakuole hrají sulfidové ionty. Inkorporací S^{2-} je přeměněn na HMW M-PC komplex - vysokomolekulární komplex.
<p>aktivní transport těžkých kovů z buněk</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Schopnost aktivního transportu Cd^{2+} z intracelulárního prostoru je kódovaná plazmidovou DNA, např. Cd rezistence u <i>Staphylococcus aureus</i>. Syntetizuje Cd^{2+}-ATPasu schopnou transportovat z buněk vedle Cd i Zn^{2+}.
<p>biosorpce a bioakumulace hydrofobních organických látek</p>	<ul style="list-style-type: none"> • zahrnuje adsorpci nebo chemisorpci látek do různých oddílů (kompartmentů) bakteriální buňky
	<ul style="list-style-type: none"> • Byl zjištěn inverzní vztah mezi rozpustností ve vodě a akumulací organických molekul biomasou.
	<ul style="list-style-type: none"> • Organické molekuly se akumulují v mikrobiální biomase tím lépe, čím je vyšší hodnota rozdělovacího koeficientu v systému oktanol - voda.
	<ul style="list-style-type: none"> • Neexistuje přitom přímá korelace mezi obsahem lipidů v biomase a biosorpční aktivitou.

6.4.5.29.4 Bioprecipitace

<p>princip bioprecipitace</p>	<ul style="list-style-type: none"> • precipitace těžkých kovů po jejich navázání na buněčný povrch např. srážení sulfidů účinkem SRB (<i>Desulfovibrio</i>, <i>Desulfomaculum</i>). Jejich syntéza je indukována přítomností určitého kovu.
<p>extracelulární precipitace kovů</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Na povrchu mrtvých buněk nebo na metabolických produktech mikroorganismů dochází ke srážení volných nebo sorbovaných kationtů a vzniku ve vodě nerozpustných sloučenin.

	<ul style="list-style-type: none"> • Těžké kovy se mohou dostat na buněčnou stěnu, kde podléhají adsorpci, iontové výměně nebo oxidačně-redukčním reakcím.
extracelulární precipitace nezávislá na buněčném metabolismu	<ul style="list-style-type: none"> • Např. na povrchu buněk bakterie <i>Alcaligenes denitrificans</i> se kumuluje Cd ve formě CdCO₃.
	<ul style="list-style-type: none"> • Bakterie <i>Citrobacter sp.</i> dokáže eliminovat Cd z roztoku na základě chemické interakce mezi kovem a buněčným povrchem za vzniku sraženin hydrogenfosforečnanů.
bioprecipitace závislá na metabolismu bakterií	<p>Bakteriální redukce síranů síran redukujícími bakteriemi (SRB) na sulfan je následovaná srážením kationty kovů na sulfidy. Oba principy mohou probíhat v kombinaci. Ionty těžkých kovů navázané na buněčném povrchu mohou pronikat do nitra buněk a reagovat s biomakromolekulami, zejména proteiny.</p>

6.4.5.29.5 Tvorba těkavých sloučenin (volatizace)

princip volatilizace těžkých kovů	<p>Probíhá mikrobiální redukcí nebo methylocí látek např. :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Rtuť Hg²⁺ je transportována na buněčnou membránu, kde je enzymaticky redukována na Hg (0). Elementární Hg difunduje z buňky do roztoku a je odstraněna vypařením. • Arsen je redukován na plynný arsan a následně methylován na dimethylarsan nebo až na trimethylarsan houbou <i>Scopulariopsis brevicaulis</i>.
extracelulární akumulace kovů, kterou předchází tvorba organokovových komplexů	<p>Některé mikroorganismy vylučují do prostředí polymerní sloučeniny, které tvoří s kovy organokovové komplexy. V prostředí obsahujícím těžké kovy narůstá produkce organického materiálu baktériemi. Vytvářejí biopolymery tvořené polysacharidy a proteiny. Na buněčném povrchu po interakci mezi kovem a aktivními skupinami biopolymerů probíhá tvorba organokovových komplexů. Mohou tak vznikat komplexy s jednomocnými ligandy nebo se tvoří cheláty.</p>

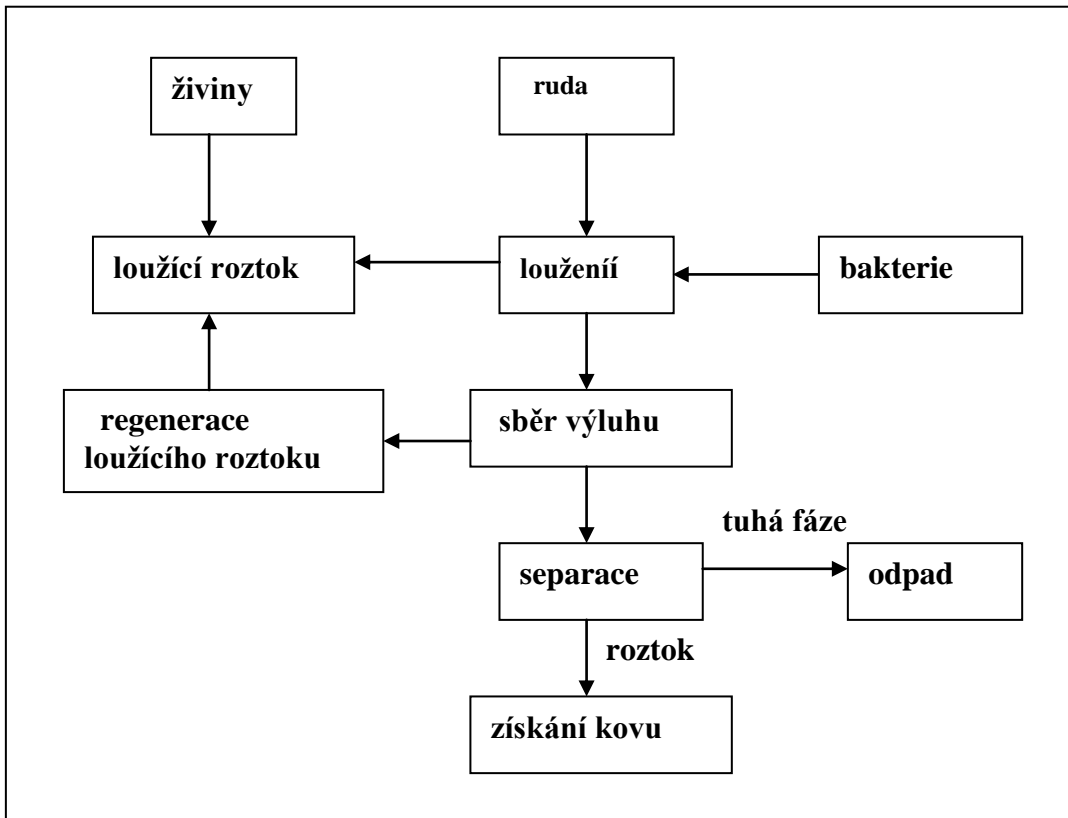
6.4.5.30 Sanace těžkých kovů

<p>akumulace těžkých kovů</p>	<p>Akumulaci ovlivňují :</p> <ul style="list-style-type: none"> • geochemické vlastnosti migrační formy kovu • metabolický aparát mikroorganismů • fyzikálně-chemické vlastnosti prostředí
<p>mobilita těžkých kovů</p>	<p>Mobilitu těžkých kovů a jejich migračních forem určuje :</p> <ul style="list-style-type: none"> • rozpustnost ve vodě • pevnost sorpční vazby • oxidační či redukčním prostředí v zemině • pH - v alkalickém prostředí jsou uhličitany a oxidy málo rozpustné • elektrochemický potenciál (Eh) • složení a vlastnosti zeminových a horninových vrstev • přítomnosti jílu a organické hmoty • oxidační stupeň kovu – jeho změna může způsobit závažnou změnu rozpustnosti a zvýšení akutní toxicity kovu
<p>extrakce těžkých kovů</p>	<p>Uvolnitelnost těžkých kovů při sanačních pracích ovlivňuje :</p> <p>sorpční kapacita zeminy – těžké kovy vytěsňují vápník a hořčík z vazby</p> <p>vliv náboje kontaminantu – kladně nabité kontaminanty se sorbují na záporně nabitou hlinitokřemičitanovou matici, zatímco negativně nabité kontaminanty volně procházejí.</p> <p>vliv komplexotvorných látek - přirozenými komplexotvornými látkami jsou huminové kyseliny, z kontaminantů kyanidy a EDTA. Přítomnost kovů znesnadňuje odbourávání komplexotvorných látek (např. EDTA v komplexu s těžkými kovy nepodléhá biodegradaci).</p> <p>vliv pH - při nízkém pH podzemní vody se kovy rozpouštějí v pořadí Zn, Cd – Cu, Pb-Cr, Ni a narůstá jejich mobilita a míra rizika pro životní prostředí, Komplexní sloučeniny kovů jsou v roztoku velice stabilní i při vysokých hodnotách pH, kdy se nekomplexované kovy obvykle sráží..</p>

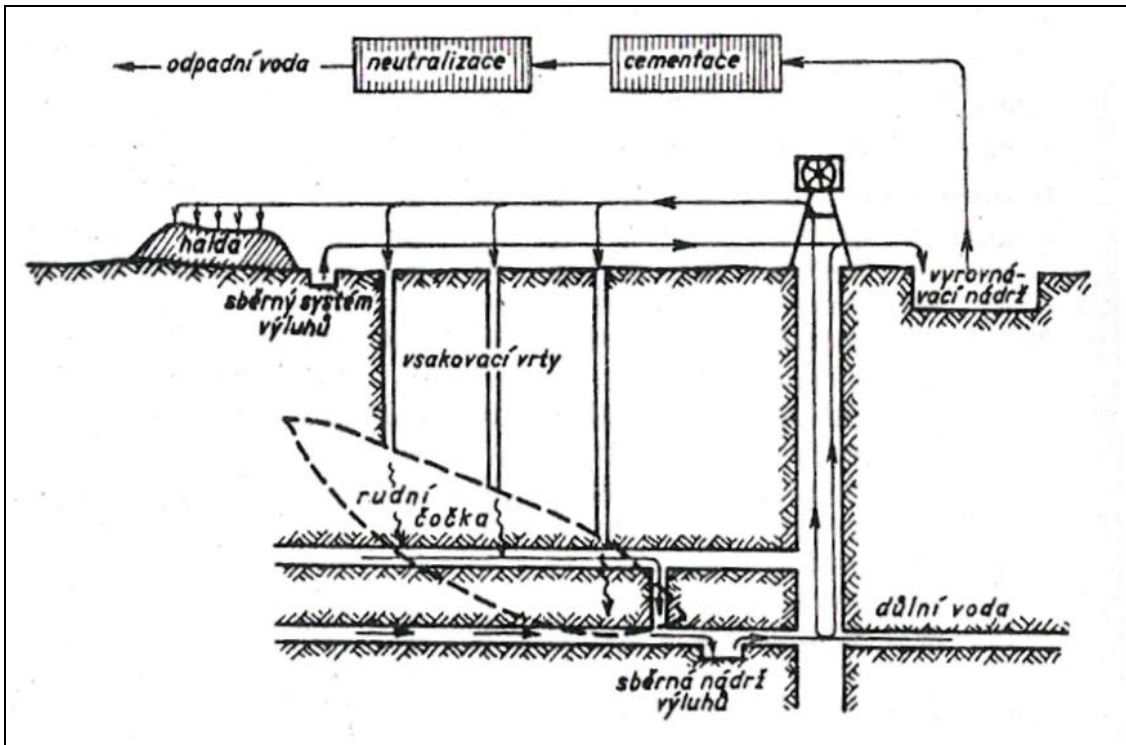
6.4.5.31 Biometalurgie

princip biometalurgie	<ul style="list-style-type: none"> • Za účasti mikroorganismů je nerozpustný organický substrát např. FeS₂ oxidován na rozpustnou formu (FeSO₄).
použití biometalurgie	<ul style="list-style-type: none"> • Tento proces umožňuje loužení kovů s vysokým výtěžkem přes 90% z drcených chudých rud s nízkým obsahem kovu (až 0,1%) nebo z odpadových nerostných surovin • První záznamy o získávání mědi z důlních vod pocházejí již ze 17.století . Teprve v 60 letech minulého století byla prokázána účast mikroorganismů při tomto procesu.
výhody biometalurgie	<ul style="list-style-type: none"> • menší energetická náročnost • nižší investiční a provozní náklady
organismy využívané v biometalurgii a jejich vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> • chemolithotrofní bakterie <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> (G⁻) : <ol style="list-style-type: none"> a. Jako zdroj C využívají CO₂ prostřednictvím Calvinova cyklu. b. energii získávají oxidací anorganických látek c. Konečným akceptorem elektronů je kyslík (aerobní organismy) d. acidofilní bakterie – pH optimum 1,7 – 3,5 e. teplotní optimum 25-30°C.
přímé loužení sulfidu železa (pyritu)	Dochází k oxidačním reakcím : $2 \text{FeS}_2 + 7 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ $4 \text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
přímé loužení sulfidu mědi (chalkopyritu)	Probíhá následující chemická reakce : $4 \text{CuFeS}_2 + 17 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4 \text{CuSO}_4 + 2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

<p>nepřímé loužení</p>	<p>Využívá k oxidaci nerozpustného substrátu silných oxidačních činidel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a H_2SO_4 vytvořených během tzv. přímého loužení. Při nepřímém loužení pyritu, chalkopyritu a UO_2 probíhají následující reakce :</p> $\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{S}$ $\text{CuFeS}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5 \text{FeSO}_4 + 2 \text{S}$ $\text{UO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4 + 2 \text{FeSO}_4$
<p>technologie biometalurgie</p>	<p>Postup loužení zahrnuje následující kroky (viz schéma) :</p> <p>vlastní loužení - provádí se zkrápěním louženého materiálu v uspořádání in situ v podzemním rudném ložisku nebo ex situ na haldách. Musí být přitom zajištěna aerace (příliš kompaktní ložisko není vhodné).</p> <p>Loužící roztok obsahuje: bakteriální kulturu v exponenciální fázi růstu Fe^{3+} ve formě $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a volnou H_2SO_4 (pH 2,2 – 2,5)</p> <p>Sběr výluhu se provádí čerpáním z nepropustného podloží haldy či z ložiska systémem vrtů.</p> <p>Získávání kovu z výluhu probíhá např. elektrolýzou, iontovou výměnou, srážením</p> <p>Regenerace loužícího roztoku a čištění odpadních vod Loužení se provozuje v uzavřeném cyklu s jeho regenerací spočívající v úpravě pH pomocí H_2SO_4 a doplnění aktivní kultury bakterií a mikronutrientů.</p>



Tab.5 : Posloupnost technologických operací při loužení kovů



Obrázek 87 : Schéma loužení kovů in situ

6.4.5.32 Biondesulfurikace uhlí

princip biondesulfurikace uhlí	<ul style="list-style-type: none"> • snížení obsahu síry a mikrobiálních komponent v uhlí mikrobiální cestou
	<ul style="list-style-type: none"> • Základem desulfurikace je odstranění pyritu oxidací na rozpustný $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a H_2SO_4 za katalytického účinku acidofilních bakterií např. <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>.
	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidace síry je z energetického hlediska výhodnější (-389 kJ/mol) než oxidace Fe (-47 kJ/mol)
výskyt síry v uhlí	<p>Síra je v uhlí obsažena v podobě :</p> <ul style="list-style-type: none"> • minerálů (pyritu a markazitu) • elementární síry • síranů • organických siřných sloučenin <p>V uhlí bývá organicky vázané síry 33-50 %. Organická síra se hůře odstraňuje než síra v anorganické formě. <i>Sulfolobus acidocaldarius</i> dokáže odstraňovat jak anorganickou, tak i organickou síru.</p>
organismy	Chemolithotrofní bakterie jako <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Thiobacillus thiooxidans</i> a <i>Sulfolobus</i>
zdroje elektronů	Fe^{2+} , U^{4+} , Sn^{2+} , Sb^{3+}
tvorba ATP	oxidativní fosforylace
faktory ovlivňující depyritizaci	pH - depyritizace mezofilními a termofilními bakteriemi má pH optimum 2-2,5. Kyselé pH je důležité aby nevznikaly precipitáty hydroxidů Fe $\text{FeO}(\text{OH})$ při neutrálním pH a sírany Fe. Např. jarosit $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ M=Na, K, NH_4 vzniká dokonce při pH pod 3.
	teplota -mikrobiální oxidace pyritu je exotermní reakcí
	parciální tlak rozpuštěného kyslíku
	použité kmeny mikroorganismů - bakteriální kultury izolované z míst těžby uhlí solubilizují pyrit rychleji než allochtonní kultury
	adaptace mikrobiálních kultur zkracuje lag fázi
velikost částic uhlí	

	pórovitost a distribuce pórů ovlivňuje biopřístupnost - mikropóry o velikosti menší než 0,1 um nedovolují mikroorganismům proniknout
	distribuce krystalů pyritu v uhelné matici
	charakteristika substrátu
	rezistence vůči těžkým kovům - <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> toleruje vysoké koncentrace kovových iontů.
	přítomnost nutrientů - nízká koncentrace P s poměrem N / P 90:1 je výhodná pro omezení precipitace nežádoucích sloučenin na povrchu uhlí
	typ bioreaktoru

6.4.5.33 Biodenitrifikace

princip biodenitrifikace	<ul style="list-style-type: none"> • spočívá hlavně v odstranění organického dusíku z N-heterocyklických sloučenin jako pyrolu, pyridinu atd.
	<ul style="list-style-type: none"> • heterocyklické sloučeniny dusíku nejsou pro mikroorganismy rekalitranty. Bakterie jsou schopny transformovat pyridiny, pyroly, chinoliny, indoly i karbazoly.
denitrifikace pyridinu	<ul style="list-style-type: none"> • Pyridin nebo substituovaný pyridin je redukován na dihydrochinony, které jsou dále oxidovány nebo hydratovány.
	<ul style="list-style-type: none"> • Dusík je uvolňován ve formě NH₃ a produkty jsou metabolisovány β-oxidací a následně v Krebsově cyklu.
denitrifikace pyrolu	<ul style="list-style-type: none"> • Kruh pyrolu je nejdříve oxidován a štěpen na anthranilovou kyselinu, aminoskupina je eliminována a produkt degradován přes gentisovou kyselinu.

6.4.5.34 Biodeteriorace

princip biodeteriorace	<ul style="list-style-type: none"> • každá nežádoucí změna technických materiálu způsobená životní činností tzv. biodeteriogenů, kterými mohou být jak mikroorganismy, tak i vyšší organismy např. rostliny.
	<ul style="list-style-type: none"> • Na průběh biodeteriorace mají vliv podmínky vnějšího prostředí i mikroklimatické faktory hlavně teplota a vlhkost v místě kontaktu materiálu s biodeteriogenem.
biokoroze plastů	Na degradaci polyethylenu se podílí hydroxylační enzymatický systém tvořený cytochromem P 450, NADPH cytochromreduktasou a alkoholdehydrogenasou.
	Biodegradabilita polyethylenu a polymerů obecně klesá s vyšší relativní molekulovou hmotností (vyšším polymeračním stupněm)
	Biodegradabilitu nepříznivě ovlivňuje přítomnost :
	fenylových skupin (polystyren)
	methylových skupin (polypropylen)
	rozvětvených postranních řetězců (polyisobutylen)
	halogenových substituentů (PVC)
biokoroze anorganických materiálů	<ul style="list-style-type: none"> • uplatňují se zejména aerobní mikroorganismy schopné exkrece organických kyselin (citronové, glukonové, oxalocetové)
	<ul style="list-style-type: none"> • Protony z disociované organické kyseliny mohou protonizovat kyslík v alumosilikátech Si-O-Al a tvořit Si-OH-Al s následným rozpadem struktury se vzniku hydroxidů a hydratovaných oxidů Al(OH)₃ a Si(OH)₄.
	<ul style="list-style-type: none"> • Organické kyseliny produkované chemoorganotrofními bakteriemi, plísněmi a řasami napadají stavební kámen za vzniku solí a mají komplexotvorný účinek.
	exkrece extracelulárních polymerů – glykolipidů, fosfolipidů fungujících jako emulgátory a surfaktanty snižující povrchové napětí a tím i rychlost kapilárního přenosu vody kamenem . Vede ke změně porozity a permeability kamene.

<p>biokorozi ovlivňuje</p>	<p>exkrece minerálních kyselin - sírné a nitrifikační bakterie produkují minerální kyseliny, které rozpouštějí silikáty za tvorby solí rozpustných ve vodě. Dochází k vytěsnění uhličitanového aniontu z vápenců a jeho nahrazení síranovým, dusičnanovým, což vede k vyšší pórovitosti a navlhavosti materiálu. Uplatňuje se též destrukce materiálu mechanickými silami při přeměně na led.</p>
<p>biokoroze kovových konstrukcí</p>	<p>Aerobní koroze je urychlována Fe a S oxidujícími acidofilními thionovými bakteriemi.</p> <p>Anaerobní podzemní koroze navazuje na aerobní, působí často rychleji a dokonce způsobuje větší škody než koroze za aerobních podmínek.</p> <p>SRB využívají vodík vzniklý při aerobní korozi.</p> $4 \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G_0 = - 152,4 \text{ kJ/mol}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2 \text{H}^+$
<p>biokoroze betonu</p>	<p>K zvětrávání stavebního materiálu přispívá mutualistická ektosymbióza SRB a thionových bakterií.</p> <p>Pokud je stavební materiál umístěn ve vlhkém prostředí např. v půdě vznikají redukcí síranů za pomoci SRB sulfidy a sulfan, které difundují do aerobní zóny a jsou na odkrytém povrchu kamene oxidovány thionovými bakteriemi (např. <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>) na kyselinu sírovou, která destrukuje beton.</p> $\text{FeS}_2 + 3 \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ <p>Nános organického znečištění např. trusu ptáků či odumřelých mikroorganismů na povrchu stavebních materiálů je postupně rozkládán hnitím a umožňuje tak SRB redukovat sírany obsažené v stavebním kamenu za vzniku sulfanu. Jeho následnou oxidací vzniká kyselina sírová.</p> <p>Uplatňuje se synergický účinek biokoroze, chemických reakcí a mechanických sil.</p>
	<p>Stavební materiály na bázi vápenců mohou být vlivem imisí přeměňovány v povrchové vrstvě na sírany. Vznikají tak hygroskopické sloučeniny s větším objemem (sádra), což při jejich tuhnutí vyvolává tlaky, které je poškozují.</p>

biokoroze uhličitanů (vápenců)	je možná rekalifikace s uplatněním metabolické činnosti SRB (např. <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>)
	Mramorové sochy natřené živným médiem s bakteriální kulturou SRB mohou být restaurovány redukcí síranů na sulfan a S s obnovením vrstvy krytalů kalcitu. $6 \text{CaSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CaCO}_3 + 4 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{S} + 11 \text{O}_2$

Seznam zkratk a symbolů

AHSL	acetylované homoserin laktony
ADP	adenosin difosfát
ADH	alkohol dehydrogenasa
APL	aqueous phase liquids
ATP	adenosin trifosfát
BTEX	benzen , toluen , ethylen , xylen
CNS	centrální nervová soustava
CoA-SH	koenzym A
CTL	částečně těkavé látky
ČOV	čistírna odpadních vod
DCA	dichlorethan
1,4-DCB	1,4- dichlor benzen
2,4-DCA	2,4- dichlor anilin
DCE	dichlorethylen
DCM	dichlormethan
2,4-DCT	2,4- dichlor toluen
DDE	dichlor difenyl dichlorethan
DDT	dichlor difenyl trichlorethan
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DNAPL	dense non aqueous phase liquids
DPA	2,2'- difenová kyselina
Eh	elektrochemický potenciál
EDTA	ethylendiamintetraoctová kyselina
EPA	Environmental Protection Agency
EPR	endoplasmatické retikulum
EPS	exopolysacharidy
FMO	flavinové monooxygenasy
GAC	granulovaný aktivovaný uhlík
GMM	geneticky modifikované mikroorganismy
ΔG_0	změna standardní Gibbsovy energie
Glc-6-P	glukosa-6-fosfát
[H]	aktivovaný vodík (redukční ekvivalent)
Hi	Henryho konstanta pro složku i
HCH	hexachlor cyklo hexan
H ₄ MPT	tetrahydromethanopterin
HSCoA	koenzym A
HSCoM	koenzym M
LNAPL	light non aqueous phase liquids
LLV	látky lehčí než voda
MFR	methanofuran
MMO	methanmonooxygenasa
M-P	makroergický organofosfát
M-SCoA	makroergický thioester
MTBE	methyl terc. butyl ether
NAD ⁺	nikotinamidadenin dinukleotid

NADPH	n ikotinami a denin d inukleotidfosfát
NAPL	n on- a queous p hase l iquids
NEL	n epolární e xtrahovatelné l átky
NL	n etěkavé l átky
PAU	p olycyklické a romatické u hlovodíky
PC	f ytochelatiny
PCB	p olychlorované b ifenyly
PCDD	p olychlorované d ibenzo- p - d ioxiny
PCE	p erchlorethylen
PCP	p entachlorfenol
PET	p oly e thyl t ereftalát
PVC	p olyvinylchlorid
PQ	p lastochinon
ΔS°	standardní změna entropie
S_{ox}	substrát v o xidované formě
S_{red}	substrát v r edukované formě
SCP	s ingle c ell p rotein
SDS	sodium d odecylsulfát
SRB	sulfát r edukující bakterie
SVOC	s emivolatile o rganic c ompounds
T	absolutní termodynamická teplota
TCA	t richlorethan
1,2,4-TCB	1,2,4- t richlor b enzen
TCDD	2,3,7,8- t etrachloro- d ibenzo- p - d ioxin
TCE	t richlorethylen
TCM	t etrachlor m ethan
TL	t ěkavé l átky
TNT	t rinitrotoluen
TOL	t ěkavé o rganické l átky
UTP	u ridin t rifosfát
VC	v inylchlorid
VOC	v olatile o rganic c ompounds
SVOC	s emivolatile o rganic c ompounds
ŽP	ž ivotní p rostředí

Literatura :

- 1) Bendová O., Janderová B. : *Vybrané kapitoly z biotechnologií*. SPN, Praha 1990.
- 2) Beseda I. : *Ekotoxikológia*. Technická universita Zvolen , 2004
- 3) Borovec Z. a kol. : *Úvod do biotechnologie nerostných hmot*. SPN, Praha 1990
- 4) Borovec Z.: *Modelování redistribuce toxických prvků v říčních sedimentech*.
Chem. Listy 94 : 939-945, 2000.
- 5) Burtis C.A., Ashwood E.B.: *Tietz textbook of clinical Chemistry*.
Saunders, Philadelphia 1999.
- 6) Černá M.: *Opatření mezinárodních institucí a České republiky k omezování rizika znečišťování životního prostředí rtutí*. Chem. Listy 98: 916-921, 2004.
- 7) Čuboňová L' : *Unikátne lipidy a štruktúry membrán archaebakterií*.
Chem. Listy 98: 75-79, 2004
- 8) Dercová K. a kol. : *Biodegradácia a bioremediácia pentachlórfenolu (PCP)*.
Chem. Listy 97: 991-1002, 2003.
- 9) Dercová K. a kol.: *Biodegradácia organických podnych kontaminantov*.
Chem.Listy 89, 41-54, 1995.
- 10) Dercová K., Makovníková J., Barančíková G., Žuffa J. : *Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pody*. Chem. Listy 99, 682-693, 2005.
- 11) Dobiáš L., Dobiášová S., Malachová K., Seman M. : *Vybrané kapitoly z mikrobiologie*. PF Ostravská univerzita, Ostrava 1999.
- 12) Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P. : *Anaerobní technologie v ochraně životního prostředí*. VŠCHT, Praha 1996.
- 13) Dohányos M. a kol. : *Čištění odpadních vod*. 1.vydání, VŠCHT Praha, 1995.
- 14) Groda B. : *Technika zpracování odpadů II*. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno 1997.
- 15) Gruntorád J. a kol : *Monitorovaná přirozená atenuace ropných uhlovodíků a chlorovaných alifatických uhlovodíků v podzemní vodě*. MŽP, Praha 2001.
- 16) Gruntorád J. a kol. : *Zajištění jakosti sanačních prací. I.díl*. MŽP ČR, Praha 2000.
- 17) Haluška L' a kol.: *Zvyšovanie účinnosti degradácie PCB aeróbnymi a anaeróbnymi*

- mikroorganizmami*. Biologické listy 60 (1) : 1-15, 1995.
- 18) Haluška L', Baláž Š., Dercová K.: *Mikrobiálna degradácia polychlórovaných bifenylov*. Chem. Listy 87 : 697-708, 1993..
- 19) Holoubek I. : *Chemie a společnost – chemie životního prostředí*. PF Masarykova univerzita v Brně, SPN Praha 1989.
- 20) Holoubek I. : *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí*. MŽP ČR, Praha 1996.
- 21) Horbaj P. : *Teoretický výpočet vzniku metánu z komunálního odpadu*. Chem. Listy 98:137-141, 2004.
- 22) Hrdý M. : *Dekontaminační technologie*. [http:// www.vscht.cz/uchop/Cdmartin/](http://www.vscht.cz/uchop/Cdmartin/)
- 23) Hruban V.: *Principy a aplikace molekulární genetiky ve šlechtění*. ČZU Praha 1999.
- 24) Hronec O., Tóth J., Tomáš J.: *Cudzorodé látky a ich riziká*. Harlequin Quality, Košice 2002.
- 25) Chaudhry R.G.: *Biological degradation and bioremediation of toxic chemicals*. Hong Kong 1994.
- 26) Chriaštel' L. : *Bioreaktory*. STU, Bratislava 1992.
- 27) Chromá L. a kol. : *Rostlinné cytochromy P450 a peroxidasy a jejich úloha při degradaci kontaminantů životního prostředí*. Chem. Listy 95: 212-222, 2001.
- 28) Chromý V a kol.: *Bioanalytika*. 1.vydání. Masarykova univerzita, Brno 2002.
- 29) Jeníček P. : *Produkce bioplynu z průmyslových odpadních vod*. Odpadové fórum 2: 13-15, 2003.
- 30) Jirků V.: *Moderní biotechnologie a bioekologie I*. VŠCHT, Praha 1991.
- 31) Julák J.: *Mikrobiální koroze kovů*. Vesmír 80 : 206-209, 2001.
- 32) Kalač P.: *Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany v životním prostředí*. Zemědělská fakulta Jihočeské univerzity, České Budějovice 1995.
- 33) Káš J.: *Biochemie životního prostředí*. VŠCHT , Praha 1996.
- 34) Kodíček M.: *Biochemické pojmy-výkladový slovník*. VŠCHT, Praha 2004.
- 35) Kodíček M., Karpenko V.: *Biofyzikální chemie*. VŠCHT, Praha 1997.
- 36) Kotrba P., Ruml T., Macek T.: *Vazba kadmia buňkami mikroorganismů a rostlin*. Chem. Listy 88, 642-649, Praha 1994.
- 37) Kozák J.: *Bioplynové stanice v komunální energetice*. Odpadové fórum 3: 12-14, 2003.

- 38) Krumphanzl V., Řeháček Z.: *Mikrobiální technologie*. Academia, Praha 1988.
- 39) Kalač P.: *Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany v životním prostředí*. ZF Jihočeská univerzita, Praha 1995.
- 40) Kavka Z., Punčochářová J.: *Těžké kovy a jejich toxicita*. Chem. Listy 96 : 611-617, 2002.
- 41) Kaštanek F. : *Bioinženýrství*. Academia, Praha 2001.
- 42) Klaban V.: *Svět mikrobů - malý mikrobiologický slovník* Gaudeamus 1999..
- 43) Knejzlík Z., Káš J., Ruml T.: *Mechanismus vstupu xenobiotik do organismu a jejich detoxikace*. Chem.Listy 94: 913-918, 2000.
- 44) Košťál J., Pazlarová J.: *Plasmidy pro degradaci xenobiotik u grampozitivních bakterií*. Chem.Listy 93: 196-200, 2000.
- 45) Košťál J., Demnerová K.: *Degradační plasmidy gramnegativních bakterii*. Chem.Listy 93: 128-137, 1999.
- 46) Krýsová H. a kol. : *Odstraňování herbicidu atrazinu z povrchové vody*. Chem.Listy 99: 179-184, 2005
- 47) Kubišta V.: *Buňka a energie*. Biologické listy 59 (2) , 218-231, 1994.
- 48) Kučerová P. a kol.: *Perspektivy fytořemediace při odstraňování organických polutantů a xenobiotik z životního prostředí*. Chem. Listy 93, 19-26, 1999.
- 49) Kunc F., Ottová V.: *Mikrobiologie pro posluchače studijního oboru technologie vody*. VŠCHT Praha 1996.
- 50) Lev J.: *Biofilmy*. Biologické listy 68/1: 15-36, 2003.
- 51) Luptáková A., Kaduková J.: *Možnosti biologického odstraňování medi z odpadných vod*. Chem.Listy 96 : 805-808, 2002.
- 52) Luptáková A., Kušnierová M., Fečko P.: *Minerálne biotechnológie II*. Technická univerzita, Ostrava 2002.
- 53) Makovníková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K.: *Anorganické kontaminanty v podnom ekosystéme*. Chem.Listy 100, 424-432, Praha 2006.
- 54) Michalková E., Perháčová Z., Welward L.: *Enviromentálna mikrobiológia*. Technická universita Zvolen 2004
- 55) Malachová K.: *Ekologie mikroorganizmů*. Ostravská univerzita, Ostrava 2004.
- 56) Merta P.: *Základy biotechnologií*. VŠB, Ostrava 1994.
- 57) Melenová I., Demnerová K. : *Nové možnosti odstraňování polutantů ze životního*

- prostředí a využití multifunkčního permeabilního bariérového systému-multibariéry.* Chem. Listy 98 : 908-915, 2004.
- 57) Mihaljevič M., Moldan B. : *Otázky biogeochemie.* Karolinum UK, Praha 2000.
- 58) Mikošková J. a kol. : *Postupy izolace polyaromatických zhlovodíků a polychlorovaných bifenylyů a jejich stanovení.* Chem. Listy 98 : 80-85, 2004.
- 59) Navrátil M., Šturdík E.: *Chemické aspekty imobilizovaných systémů v biotechnologiích.* Chem. Listy 94, 380-388, 2000.
- 60) Novotný Č.: *Biodegradace a biotechnologie.*
PF Ostravské universita, Ostrava 2005
- 61) Pavlovičová R. : *Základné aspekty sekundárneho metabolizmu a jeho prejavy v metabolizme húb.* Chem. Listy 92: 406-414, 1998.
- 62) Ruml T., Rumlová M., Pačes V.: *Genové inženýrství.* VŠCHT, Praha 2002.
- 63) Růžička J. : *Mikrobiologie pro technologie životního prostředí.* FT VUT , Zlín 1999.
- 64) Sebránek M.: *Dioxiny a furany.* Odpadové fórum 5: 10-11, 2003.
- 65) Sergejevová M., Růžička J.: *Možnosti aerobního mikrobiálního odbourávání trichloretylenu.* Chem. Listy 97, 986-990, 2003.
- 66) Sikyta B., Dušek J.: *Biotechnologie pro farmaceuty.* Karolinum, Praha 1992.
- 67) Skraškrabová V. a kol.: *Mikrobiální ekologie vody.* BF Jihočeská univerzita, České Budějovice 1996.
- 68) Schindler J. : *Mikrobiální biofilm.* Vesmír 80: 203-206, 2001.
- 69) Slejška A.: *Kompostování kontaminovaných zemin a remediace znečištěných půd aplikací kompostů.* Sanační technologie I. Ekomonitor, Seč 1998.
- 70) Soudek P. a kol.: *Arsen a jeho příjem rostlinami.* Chem. Listy 100: 323-329, 2006
- 71) Stiborová M. : *Aromatické nitrosloučeniny : kontaminanty životního prostředí a potenciální karcinogeny pro člověka.* Chem. Listy 96: 784-791, 2002.
- 72) Stiborová M. a kol.: *Enzymy metabolizující kontaminanty životního prostředí.* Chem. Listy 98: 876-890, 2004.
- 73) Stiborová M. : *Škodlivé aromatické nitrosloučeniny.*
Vesmír 81: 683-685, Praha 2002.
- 74) Straka F. a kol.: *Bioplyn- příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů.* GAS, Praha 2004.
- 75) Šifner F. a kol.: *Vybrané kapitoly z biotechnologií pro studující učitelství biologie*

- a ekologické výchovy*. Karolinum, Praha 1998.
- 76) Šafářová M., Řehoř M.: *Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit*.
Chem.Listy 100 :462-466, Praha 2006.
- 77) Šilhánková L. : *Mikrobiologie pro potravináře a biotechnology*.
Victoria Publishing, Praha 1995.
- 78) Špaňelová M.: *Biodegradční přeměny chlorovaných alifatických uhlovodíků*.
Chem. Listy 95, 169-172, 2001
- 79) Štulík V. : *Biotechnologie*. ÚVTEI Praha, 1991..
- 80) Šroubková E. : *Zemědělská mikrobiologie*. VŠZ, Brno 1990.
- 81) Totevová S. a kol.: *Geny zodpovědné za syntézu enzymů v metabolismu PCB*.
Chem. Listy 92, 312-316, 1998.
- 82) Totevová S. a kol.: *Bakteriální degradace PCB*. Chem. Listy 91: 858-866, 1997.
- 83) 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.
- 84) Vaníček I.: *Sanace skládek, starých ekologických zátěží*. ČVUT, Praha 2002.
- 85) Veselá L., Vaňek J.: *Biologický prvek při aplikaci podzemní reaktivní stěny*.
Odpadové fórum 5: 19-21, 2003.
- 86) Vlková L., Církva V.: *Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace*.
Chem.listy 99, 125-130, 2005.
- 87) Vodrážka Z. : *Biochemie*.2.vydání. Academia Praha, 1999.
- 88) Vodrážka Z.: *Biotechnologie*. VŠCHT Praha 1991.
- 89) Vošahlíková M. a kol.: *Přehled remediačních technologií methyl terc. butyletheru (MTBE)*.Chem. Listy 98 : 903-907, 2004.
- 90) Vrana B. a kol.: *Biosorpcia hydrofóbných organických polutantov*.
Chem. Listy 92, 186-196, 1998.
- 91) Vrana B. a kol.: *Anaérobna degradácia polychlórovanych bifenylov v podach*.
Chem. Listy 88 : 766-775, 1994.
- 92) Zahradnický J.: *Mikrobiológia a epidemiológia*, Osveta 1990.
- 93) Wasserbauer R., Vymazalová Z.: *Biokoroze technických materiálů*.
Chem. Listy 89, 501-508, 1995.

- 94) Sborník referátů ze semináře - aktuální ekologické otázky E'92
– *Ropné látky*. BIJO s.r.o. Praha 1992.
- 95) Sborník referátů ze semináře - aktuální ekologické otázky E'92
– *Chlorované uhlovodíky (těkavé)*. BIJO s.r.o. Praha 1993.
- 96) Sborník referátů ze semináře - aktuální ekologické otázky E'92
– *Polychlorované bifenyly*. BIJO s.r.o. Praha 1992.
- 97) Sborník referátů ze semináře - aktuální ekologické otázky E'92
– *Specifické organické látky*. BIJO s.r.o. Praha 1993.
- 98) Sborník referátů ze semináře - aktuální ekologické otázky E'95
– *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)*. BIJO s.r.o., Praha 1995
- 99) Sborník referátů ze semináře - aktuální ekologické otázky E'96
– *Polutantů v ekosystému II*. BIJO TC a.s., Praha 1996
- 100) Sborník referátů ze semináře - aktuální ekologické otázky E'96
– *Speciální průzkumné a sanační metody*. BIJO TC a.s., Praha 1996
- 101) Kolektiv autorů : *Monitorovaná přirozená atenuace ropných uhlovodíků a chlorovaných alifatických uhlovodíků v podzemní vodě*.
Ministerstvo životního prostředí, 2001.

Seznam obrázků :

Obrázek 1 : Chování LLV (LNAPL) a LTV (DNAPL) v horninovém prostředí.....	17
Obrázek 2 : Biodegradace methanu	
Obrázek 3 : C 1 metabolická dráha	21
Obrázek 4 : Biodegradace n-oktanu	22
Obrázek 5 : biodegradace cyklohexanu.....	24
Obrázek 6 : Biodegradace propenu	26
Obrázek 7 : Biodegradace ethinu	27
Obrázek 8 : Ortho- a meta-štěpení pyrokatecholu.....	29
Obrázek 9 : Biodegradace protokatechátu.....	29
Obrázek 10 : Aerobní odbourávání derivátů aromatických uhlovodíků	30
Obrázek 11 : Aerobní odbourávání BTEX.....	31
Obrázek 12 : Anaerobní odbourávání BTEX	32
Obrázek 13 : Aerobní odbourávání toluenu	35
Obrázek 14 : Anaerobní odbourávání toluenu.....	36
Obrázek 15 : Biodegradace ethylbenzenu	38
Obrázek 16 : Biodegradace o-xylenu	40
Obrázek 17 : Biodegradace p-xylenu	40
Obrázek 18 : Biodegradace m-xylenu	41
Obrázek 19 : Biodegradace styrenu (1) Obrázek 20 : Biodegradace styrenu (2).....	43
Obrázek 21 : Aerobní biodegradace bifenyly.....	44
Obrázek 22 : Aerobní biodegradace naftalenu	49
Obrázek 23 Biodegradace 1-methylnaftalenu :	51
Obrázek 24 Biodegradace pyrenu.....	53
Obrázek 25 : Metabolická aktivace benzo(a)pyrenu	54
Obrázek 26 : Biodegradace dibenzo-p-dioxinu	56
Obrázek 27 : Biodegradace dibenzofuranu	58
Obrázek 28 : Anaerobní biodegradace fenolu	59
Obrázek 29 : Biodegradace m-kresolu	61
Obrázek 30 : Biodegradace kyseliny benzoové.....	63
Obrázek 31 : Biodegradace ftalátů	64
Obrázek 32 : Biodegradace cyklohexanolu	66
Obrázek 33 : Biodegradace dimethyletheru	67
Obrázek 34 : Biodegradace MTBE	69
Obrázek 35 : Biodegradace dichlormethanu	73
Obrázek 36 : Biodegradace tetrachlormethanu	74
Obrázek 37 : Biodegradace 1,1,1-trichlorethanu.....	75
Obrázek 38 : Biodegradace trichlorethanu za katalýzy mezhomonooxygenasou	79
Obrázek 39 : Biodegradace 1,1,2-trichlorethanu.....	79
Obrázek 40 : Biodegradace tetrachlorethanu (PCE).....	80
Obrázek 41 : Hydrolytická dehalogenace chlorarenů.....	81
Obrázek 42 : Oxygenolytické štěpení vazby C-Cl	82
Obrázek 43 : Reduktivní dehalogenace chlorarenů.....	82
Obrázek 44 : Eliminace Cl po rozštěpení aromatického kruhu	83
Obrázek 45 : Biodegradace chlorbenzenu	84
Obrázek 46 : Biodegradace 1,4-dichlorbenzenu.....	86

Obrázek 47: Biodegradace 1,2,4-trichlorbenzenu	87
Obrázek 48 : Biodegradace 1,2,3,4-tetrachlorbenzenu.....	88
Obrázek 49 : Biodegradace 2,4-dichlortoluenu	89
Obrázek 50 : Biodegradace PCB	91
Obrázek 51 : Biodegradace 4-chlorbifenyly	93
Obrázek 52 : Dechlorace chlorfenolů.....	97
Obrázek 53 : Dehalogenace pentachlorfenolu	99
Obrázek 54 : Biodegradace pentachlorfenolu	99
Obrázek 55 : Biodegradace 2,4-dichloranilinu	100
Obrázek 56 : Biodegradace DDT	101
Obrázek 57 : Biodegradace hexachlorcyklohexanu (HCH)	102
Obrázek 58 : Biodegradace 3-chlorakrylové kyseliny	103
Obrázek 59 : Biodegradace trifluoracetátu	104
Obrázek 60 : Biodegradace nitrobenzenu.....	106
Obrázek 61 : Biodegradace 4-nitrofenolu	107
Obrázek 62 : Biodegradace 2,4,6-trinitrotoluenu	109
Obrázek 63 : Biodegradace benzonitrilu	110
Obrázek 64 : Biodegradace akrylonitrilu	111
Obrázek 65 : Biodegradace laurylsíranu sodného (SDS)	112
Obrázek 66 : Biodegradace kaprolaktamu.....	113
Obrázek 67 : Biodegradace 2-aminobenzensulfonátu	114
Obrázek 68 : Biodegradace naftalensulfonových kyselin	115
Obrázek 69 : Biodegradace parathionu	116
Obrázek 70 : Celulosa.....	118
Obrázek 71 : Komplex lignin-xylan	122
Obrázek 72 : Biodegradace chloristanů.....	127
Obrázek 73 : Biodegradace thiokyanatanů.....	128
Obrázek 74 : Biodegradace arsonoacetátu.....	132
Obrázek 75 : Biodegradace methylarsonátu.....	133
Obrázek 76 : Biodegradace chromátu	135
Obrázek 77 : Biodegradace methylmerkurichloridu	141
Obrázek 78 : Biodegradace selenanů.....	143
Obrázek 79 : Biodegradace sloučenin uranu	143
Obrázek 80 : Sanační technologie	144
Obrázek 81 : Systém sanačních metod biosanace a vybraných fyzikálně-chemických metod	155
Obrázek 82 : Bioremediace in-situ	184
Obrázek 83 : Fáze tvorby bioplynu	216
Obrázek 84 : Cyklus tvorby methanu	223
Obrázek 85 : Reakční schéma methanogenese.....	224
Obrázek 86 : Tvorba skládkového plynu.....	230
Obrázek 87 : Schéma loužení kovů in situ	242
Tabulka 1 : Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných TOL (VOC)	17
Tabulka 2 : Typy biodegradace u vybraných chlorovaných alifatických uhlovodíků .	176
Tabulka 3 : Vybrané geochemické indikátory přirozené atenuace.....	181

Rejstřík

- 1,1,1-trichlorethan*, 66
1,2,4-Trichlorbenzen, 77
1,2-dihydroxynaftalen, 47
1,4-dichlorbenzen, 76, 77
1-methylnaftalen, 45
2,4,6-trinitrotoluen, 95, 110
2,4-Dichlortoluen, 79
2-aminobenzensulfonát, 100
3- chlorakrylová kyselina, 91
3-ethylcatechol., 30
3-hydroxytoluen, 53
3-methylcatechol, 30, 35, 53
4-hydroxy-2-oxo-valerát, 28
4-methylcatechol, 36
4-nitrofenol, 94, 95
8 4-chlorbifenylyl, 82
acetyl-CoA, 18, 22, 27, 28, 31, 99, 199
acidogeneze, 152, 198, 201, 209, 210
aerobní, 45, 51, 59
aerobní biodegradace, 30, 32, 34, 35, 38, 39, 43, 45, 53, 66, 68, 76, 77, 78, 81, 84, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 97, 98, 102, 105, 153, 175
aerobní bioegradace, 27
air sparging, 134, 135, 167, 170
akrolein, 12
Akrylonitril, 97
aktivovaný kal, 190, 192
Alifatické halogenderiváty, 61
anaerobní, 150
anaerobní biodegradace, 30, 32, 34, 52, 55, 60, 65, 68, 70, 79, 82, 86, 91, 92, 93, 94, 96, 106, 153, 176
Anaerobní degradace, 34, 176
anaerobní respirace, 73, 150
Arsen, 116, 218
Arsonoacetát, 117
Arthrobacter, 60, 72, 82, 86, 95
Atenuace, 144, 152, 154, 158
ATP, 64, 87, 207, 224
Benzen, 30, 32
Benzo(a)pyren, 43, 49
Benzoáty, 55
Benzonitril, 97
benzoyl-CoA, 31, 52, 55
Benzoyl-CoA, 31, 32
Bifenylyl, 39
bioakumulace, 9, 77, 213, 216, 217
Bioakumulace, 216
bioaugmentace, 140, 164
biodegradace, 17, 20, 22, 24, 27, 31, 40, 41, 43, 46, 47, 48, 52, 55, 57, 60, 62, 64, 66, 67, 68
Biodegradace alkanů, 17
Biodegradace alkenů, 24
Biodegradace alkinů, 25
Biodegradace arenů, 27
Biodegradace cykloalkanů, 22
Biodegradace kalů, 182
Biodegradace methanu, 19, 20
Biodegradace n-oktanu, 20
Biofilm, 191, 206
biofiltrace, 135, 182, 189, 190, 191
bioinkapsulace, 144
Bioinkapsulace, 132
Biomasa, 191, 193, 215
biometalurgie, 9, 220, 221
Bioplyn, 195
bioprecipitace, 213, 217, 218
bioremediace, 9, 164
Bioremediace, 165
biosanace, 136, 143, 163, 181, 182
Biosanace, 136, 181
bioslurping, 171, 172
biosorpce, 9, 131, 135, 213, 214, 217
biostimulace, 140
Biotechnologie, 9, 12
biotransformace, 9, 132, 141, 160
bioventování, 127, 131, 132, 135, 168, 169, 172
BTEX, 12, 29, 30, 62, 153, 158, 175, 178, 180, 183
Candida tropicalis, 18
Celulosa, 105
cyklohexan, 22
Čistírenská biotechnologie, 189
DDT, 89, 90, 104, 110, 112
Dekontaminační techniky, 132
dibenzofuran, 13, 51
Dibenzofuran, 51

- Dibenzo-p-dioxin, 50
 dichlorethan, 12, 66
 dichlorethen, 12, 62, 67, 155
Dichlormethan, 61, 64
dichlormethan-dehalogenasa, 64
Dimethylether, 59
 dimethylftalát, 13
diterminální oxidace, 18
 Elektrokinetická extrakce, 177
epoxidkarboxylasa, 24
EPS, 206, 207
Ethery, 59
 Ethin, 25
Ethylbenzen, 30, 34
 ethylether, 12
ex situ, 60, 131, 132, 133, 134, 135, 164, 170, 177, 178, 180, 181, 182, 183, 187, 221
Exopolysacharidy, 207
Fenanthren, 47
fenol-2-monooxygenasa, 68, 69
 fenoly, 13, 27, 87, 89, 119, 175, 178, 194
Fenoly, 27, 52
fermentace, 9, 106, 152, 156, 158
formaldehyd, 19, 43, 59, 64, 212
 Ftaláty, 57
fyto degradace, 179
fytoextrakce, 178, 179
fytochelatiny, 216
fyto remediace, 179, 180
fyto sanace, 15, 131, 135, 180
fyto stabilizace, 179
fyto transformace, 178
Halomethany, 64
halo respirace, 62, 63, 155, 158
Hemicelulosa, 106
Henryho konstanta, 14, 148, 149, 170
HCH, 91
homoacetogenní mikroorganismy, 199
Hydrogenolýza, 150
hydroxylasový systém, 18
 chlorareny, 72
Chlorbenzen, 74
Chlorbenzoát, 84
Chlorbenzoáty, 83
Chlorfenoly, 84, 85
Chloristany, 113
 Chlorované etheny, 67
Chrom, 119
 in situ, 67, 132, 133, 134, 135, 163, 170, 172, 173, 174, 177, 178, 180, 181, 221, 223
Iontová výměna, 186
Kadmium, 120, 217
kometabolická biodegradace, 135, 156
kometabolismus, 137, 156
kompostování, 134, 135, 181, 187, 188
Kompostování, 186, 188
 kyanidy, 13, 173, 175, 177, 185, 186, 219
kyselina benzoová, 55
 landfarming, 135, 163, 189
Laurylsírán sodný, 98
Lignin, 109, 110, 111
lignin peroxidasa, 111
 Lignocelulosa, 105, 109
mangan peroxidasa, 111
Mannan, 107
Měď, 120
Meta-štěpení, 44
metalo thioneiny, 216
meta-štěpení, 28, 82, 86
Methan, 19, 194
methanogenese, 19, 205
Methylarsonát, 118
Methylococcus, 11, 43, 114, 212
Methylomonas, 212
 mineralizace, 13, 32, 137, 139
m-kresol, 53
 Mobilizace kontaminantu, 130
MTBE, 59, 60, 61
m-xylen, 30, 31, 36
NADH₂, 64
Naftalen, 44
naftalen-dioxygenasa, 34, 45
Naftalensulfonová kyselina, 101
 nitroanilin, 13
Nitrobenzen, 94
Nitroderiváty, 93
Nitroderiváty uhlovodíků, 93
Olovo, 121

- ortho-štěpení**, 27, 73, 77, 85
Ortho-štěpení, 44
o-xylen, 35
Parathion, 102, 104
PAU, 12, 14, 41, 42, 43, 44, 47, 49, 110, 112, 115, 138, 154, 173, 180, 185, 190
PCB, 13, 17, 39, 41, 63, 73, 79, 80, 81, 82, 83, 110, 112, 138, 180
PCE, 62, 63, 67, 70, 71, 155
PCP, 13, 72, 87, 104
Pektiny, 108
Penicillium patulinum, 53
pentachlorfenol, 13, 104, 110
peroxidasy, 44, 111, 180
pesticidy, 13, 41, 61, 116, 139, 178, 180, 202
Pesticidy, 102
Phanerochaete chrysosporium, 47, 86, 110, 111, 112
polychlorované bifenyly, 13
Polychlorované bifenyly, 79
Produkční biotechnologie, 189
Promývání zemin, 172, 173
Propen, 24
Pseudomonas, 11, 17, 18, 20, 34, 39, 46, 52, 53, 72, 76, 78, 81, 82, 84, 86, 94, 96, 97, 99, 106, 107, 108, 112, 114, 119, 190, 203, 207, 208
p-xylen, 36
Pyren, 48, 112
reaktivní stěna, 175
reduktivní, 73
reduktivní dechlorace, 62
reduktivní dechlorace, 62, 90, 154, 155, 156
reduktivní dekarboxylace, 55
Rhizobium, 86
Rtuť, 121, 218
rubredoxin, 18, 20
sanace, 67, 125, 126, 127, 130, 132, 33, 134, 135, 144, 145, 156, 162, 166, 167, 168, 170, 173, 174, 212, 213
sanační metody, 67, 135, 136
Sanační techniky, 132, 134
Sanační technologie, 125
SDS, 98
Selen, 122
semialdehyd kyseliny, 28
sirouhlik, 12
Skládkový plyn, 208
slurping, 171
stabilizovaná methanogeneze, 201
s-triaziny, 103
stripování, 15, 127, 130, 132, 174, 184
styren, 12, 34, 38, 190
Styren, 38
subterminální oxidace, 18
TCA, 66, 158, 169
TCE, 12, 62, 67, 68, 69, 154, 155, 158, 169
terminální oxidace, 18, 19
tetrachlorbenzen, 78
Tetrachlorethen, 62, 70
Tetrachlormethan, 65
Těžké kovy, 115, 116, 218
thioesterifikace, 55
Thiokyanatany, 114
TNT, 95, 96, 110
Toluen, 30, 31, 32
toluen-dioxygenasa, 69
trans-dihydrodioly, 44, 47
Trifluoracetát, 92
trichlorethen, 12, 62, 67, 154, 155, 169
Trichlorethen, 62, 68
Uran, 123
vinylacetát, 12
vinylchlorid, 62, 67, 146, 149, 155, 156
vodní extrakce, 131, 132, 172, 173
volatilizace, 213, 218
vzdušná extrakce, 127, 130, 132, 166
Vzdušná extrakce, 166, 168, 169, 183
Xylan, 106
Xyleny, 30