

Chémia rizikových organických látok: toxicita a degradácia

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

- napriek tomu, že niektoré rizikové organické polutanty vznikajú aj bez vplyvu človeka (napr. pri požiaroch, resp. spaľovaní org. hmoty, pri vulkanickej činnosti), väčšina z organických kontaminantov, ktoré dnes v prostredí nachádzame má **antropický** pôvod → z **fosílnych zdrojov** (z priemyselného spracovania ropy)
- pred tým ako človek začal spracovávať fosílnu surovinu bol environmentálny význam a rozsah organického znečistenia vody, pôdy, sedimentov zanedbateľný
- pri **sanácii** / **odbúravaní** organického znečistenia hrajú dôležitú úlohu **mikroorganizmy** → vďaka enzýmom sú schopné štiepiť toxické org. látky
- pestrosť organických látok je obrovská (> 1 000 000 org. látok)
- bolo syntetizované množstvo zlúčenín, ktoré sú pre organizmy nové – cudzie, nikdy sa v rámci evolúcie pred tým s nimi nestretli; **xenobiotikum** – cudzorodá potenciálne riziková organická látka
- v porovnaní s anorganickým znečistením má org. kontaminácia viac **rozptýlený charakter**

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Niektoré funkčné skupiny sú **reaktívne** vo vzťahu k **biomolekulám** (proteíny, DNA):
elektrofilné skupiny (reagujú s nukleofilmi v bunkách):

- Epoxidy, aziridíny
- α,β -nenасыtené karbonyly (Michaelove akceptory)
- acylchloridy (deriváty karboxylových kyselín obsahujúce skup. COCl),
- anhydridy $\rightarrow$ môžu kovalentne modifikovať proteíny/DNA $\rightarrow$ toxicita, mutagenita

Aromatické nitroskupiny ($-\text{NO}_2$): často sú spájané s mutagenitou alebo metabolickou aktiváciou reaktívnych látok.

Amíny (najmä aromatické amíny): mnohé amíny sa používajú vo farmácii, viacero drog zaradujeme medzi amíny; niektoré amíny sa aktivujú metabolicky $\rightarrow$ karcinogény.

Fenoly: môžu narušiť membrány a denaturovať proteíny

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Afinita k **tukom** – **lipofilné** (rozpustné v tukoch – lipidoch)

Lipofilné (nepolárne) zlúčeniny:

ľahko prechádzajú bunkovými membránami

akumulujú sa v tukových tkanivách

často toxické (mnohé rozpúšťadlá, napr. xylén)

Ukazovateľ lipofilnosti – rozdeľovací koeficient (logaritmická škála):

mierna hodnota $\log P$ → vyššia biologická dostupnosť → často vyššia toxicita

vysoká hodnota $\log P$ → môže sa akumulovať, ale niekedy je menej biologicky dostupný

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Stabilita vs. metabolická aktivácia

Dva protichodné mechanizmy:

a) vysoko **stabilné** zlúčeniny

- Odolávajú metabolizmu → bioakumulujú sa
- napr. halogénované aromatické zlúčeniny (napr. PCB)
- chronická toxicita

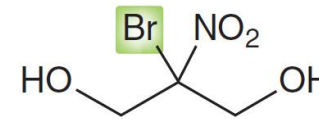
b) **metabolicky aktivované** zlúčeniny

- nie sú toxické, ale pri metabolizme z nich vznikajú toxické produkty
- napr.: benzén → metabolizovaný na reaktívne medziprodukty; niektoré polycyklické aromatické uhľovodíky → epoxidy

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

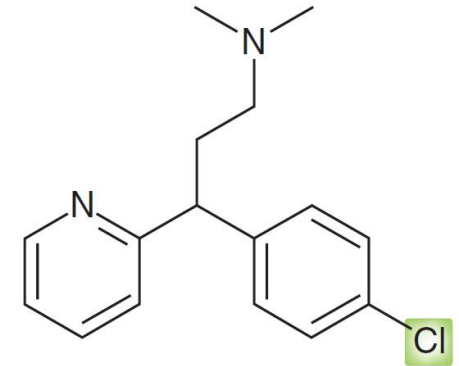
Prítomnosť určitých prvkov

- **Halogény** (Cl, Br, F): vyššia lipofilnosť a perzistencia – často vyššia toxicita, ale nie vždy (viaceré liečivá obsahujú halogény)
- **Ťažké kovy** v organokovových zlúčeninách: “varovný signal” (napr. metylortuť); neplatí to vždy, napr. činnosť niektorých enzýmov je podmienená prítomnosťou kovového kofaktora (napr. Cu, Ni, Mo,...)
- Síra a fosfor: v niektorých prípadoch → veľmi toxické (napr. organofosfáty inhibujú acetylcholinesterázu)
- nemožno to však brať ako pravidlo, napr. viacero org. látok obsahujúcich Cl sa používa, či už vo farmácii, medicíne alebo potravinárstve →



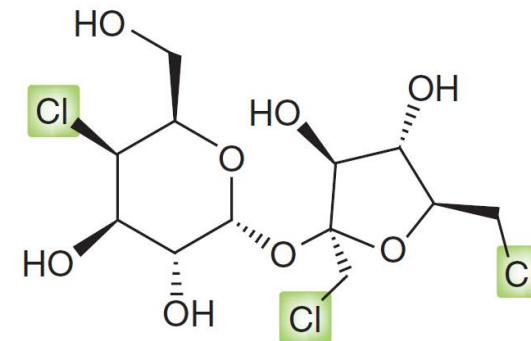
(2-Bromo-2-nitropropane-1,3-diol)

A powerful anti-microbial compound
safe enough to use in baby-wipes



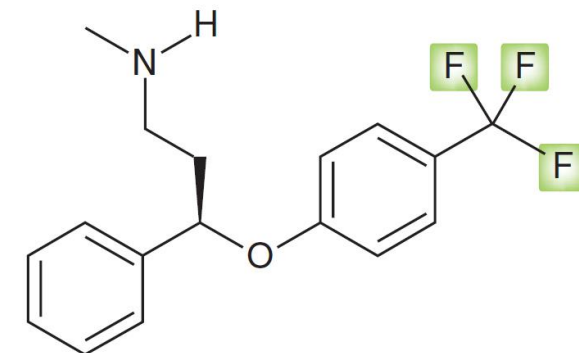
Chlorpheniramine

An antihistamine, sold under
the trade name Chlor-Trimeton



Sucralose

An artificial sweetener, sold
under the trade name Splenda



(R)-Fluoxetine

An antidepressant, sold under
the trade name Prozac

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Stopové a potenciálne rizikové prvky plnia pozitívne úlohy v biochemických procesoch, napr. ako kofaktory enzýmov →

Prvok	Funkcia v rámci bunky alebo molekuly ktorej v ktorej je viazaný
Bór (B)	súčasťou kofaktorov so signalizačnou funkciou, súčasť antibiotík
Chróm (Cr)	Cr ³⁺ hrá pozitívnu úlohu v metabolizme cicavcov tým, že zosilňuje účinok inzulínu
Kobalt (Co)	vitamín B12 je štrukturálne zložitá molekula s centrálnym kobaltovým iónom
Meď (Cu)	pôsobí ako dôležitý redoxne aktívny kofaktor v základných biologických energetických a antioxidačných dráhach
Železo (Fe)	súčasťou cytochrómov, kataláz, peroxidáz, oxygenáz, nitrogenáz a ďalších bielkovín
Mangán (Mn)	kofaktor v mnohých enzýmoch
Molybdén (Mo)	niektoré enzýmy obsahujúce flavín; niektoré nitrogenázy, nitrátreduktázy, sulfitoxidázy a reduktázy
Nikel (Ni)	väčšina hydrogenáz, coenzyme metanogénnych organizmov; dehydrogenáza CO (oxid uhoľnatý); ureáza
Selén (Se)	dehydrogenáza mravčanu; niektoré hydrogenázy; selenocysteín (aminokyselina)
Wolfrám (W)	niektoré dehydrogenázy mravčanu; oxotransferázy hypertermofilov
Vanád (V)	nitrogenáza obsahujúca V, brómoperoxidáza
Zinok (Zn)	karboanhydráza; alkohol dehydrogenáza; RNA a DNA polymerázy; veľa DNA-viažúcich proteínov

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Schopnosť napodobňovať molekuly s biologickou funkciou

- Zlúčeniny pripomínajúce prírodné substráty môžu interferovať s enzýmami alebo receptormi

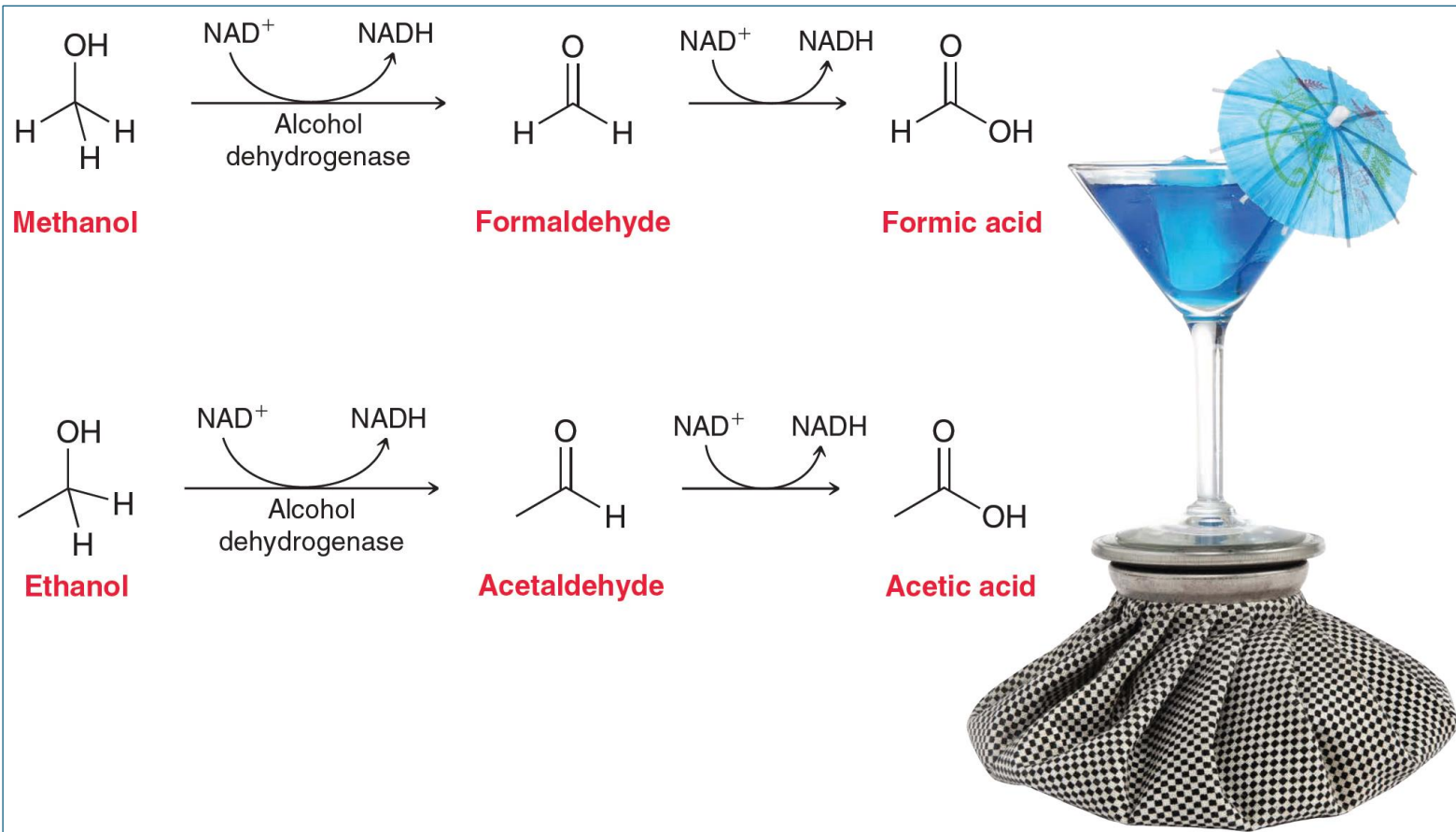
- Príklad:

Etylén glykol → metabolizovaný na kyselinu šťaveľovú

Metanol → metabolizovaný na kyselinu mravčiu → toxicita

samotný methanol nie je veľmi toxický, problém je jeho metabolit, kyselina mravčia → toxické pôsobenie na zrakový nerv, pokles pH krvi, inhibuje enzým cytochrómoxidázu - zabraňuje tkanivám využívať kyslík

metabolicky aktivované zlúčeniny



Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita (snahy o kvantifikáciu / predikciu toxického pôsobenia)

QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship): model ktorý spája molekulárnu štruktúru s biologickým účinkom ako je toxicita, inhibícia enzýmov, mutagenita.

Princíp jednoduchého QSAR modelu možno vyjadriť:

$$\text{Toxicita} = a(\text{"lipofilnosť"}) + b(\text{"distribúcia elektrónového náboja"}) + c(\text{"tvar molekuly"}) + d$$

vzťah používa číselné deskriptory – kvantitatívne vyjadrenie štruktúry.

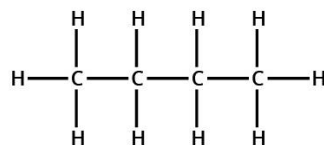
1. Deskriptor lipofility (logP): kvantifikuje priepustnosť membrány; koreluje s bioakumuláciou; často vykazuje parabolický vzťah s toxicitou (príliš nízka alebo príliš vysoká je menej účinná)
2. Elektronické deskriptory: vyjadrujú distribúciu elektrónov v molekule. Napr. parciálne atómové náboje, dipólový moment, orbitálne energie, indexy elektrofility; pre Michaelove akceptory je to kľúčové, pretože toxicita často závisí od toho, ako silno pôsobia ako elektrofil v Michaelovej adícii.
3. Deskriptory charakterizujúce veľkosť a tvar molekuly: prečo je to dôležité? objemné skupiny môžu blokovať prístup k reaktívnym centráм; ovplyvňujú väzbu na enzýmy alebo DNA

Štruktúra organických látok – izoméria

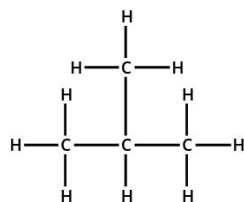
Izomér: je molekula s rovnakým molekulovým vzorcom, ale s iným štruktúrnym / priestorovým usporiadaním atómov → čo môže viesť k výrazným rozdielom v chemických alebo fyzikálnych vlastnostiach daných látok

STRUCTURAL ISOMERISM

CHAIN



BUTANE

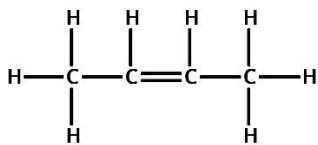


2-METHYL PROPANE

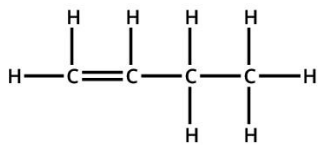
DIFFERENT ARRANGEMENT OF A MOLECULE'S CARBON SKELETON

The positions of the carbon atoms in the molecule can be rearranged to give 'branched' carbon chains coming off the main chain. The name of the molecule changes to reflect this, but the molecular formula is still the same.

POSITION



BUT-2-ENE

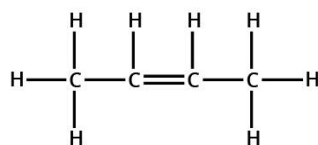


BUT-1-ENE

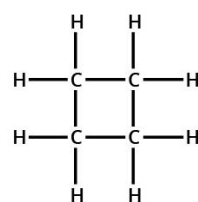
THE DIFFERING POSITION OF THE SAME FUNCTIONAL GROUP IN THE MOLECULE

The molecular formula remains the same; the type of functional group also remains the same, but its position in the molecule changes. The name of the molecule changes to reflect the new position of the functional group.

FUNCTIONAL



BUT-2-ENE



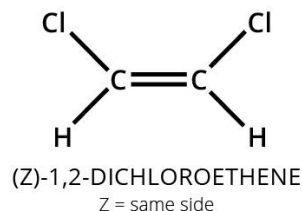
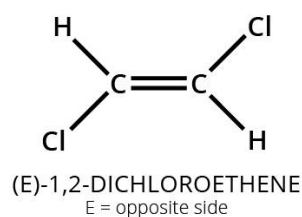
CYCLOBUTANE

DIFFERING POSITIONS OF ATOMS GIVE A DIFFERENT FUNCTIONAL GROUP

Also referred to as functional group isomerism, these isomers have the same molecular formula but the atoms are rearranged to give a different functional group. The name of the molecule changes to reflect the new functional group.

STEREOISOMERISM

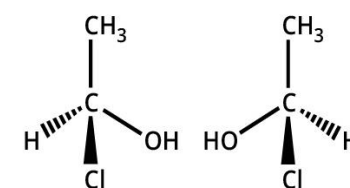
GEOMETRIC



DIFFERENT SUBSTITUENTS AROUND A BOND WITH RESTRICTED ROTATION

Commonly exhibited by alkenes, the presence of two different substituents on both carbon atoms at either end of the double bond can give rise to two different, non-superimposable isomers due to the restricted rotation of the bond.

OPTICAL



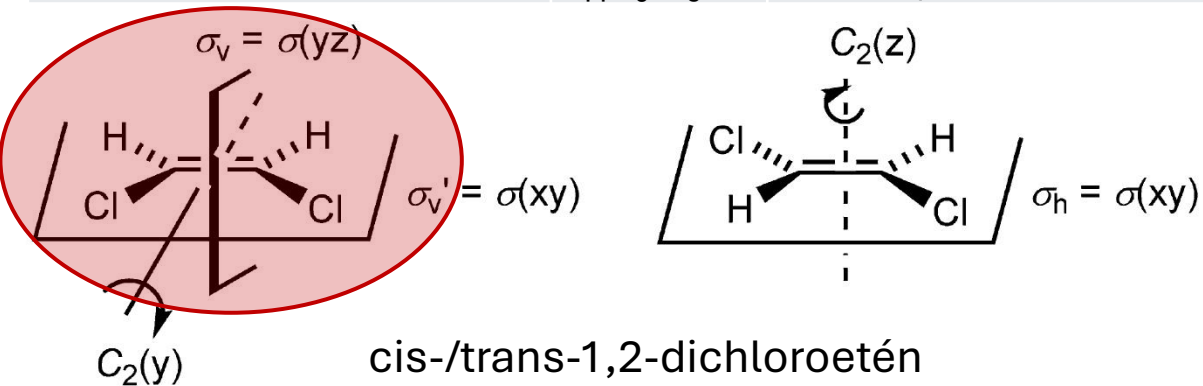
L: (S)-1-CHLOROETHANOL
R: (R)-1-CHLOROETHANOL



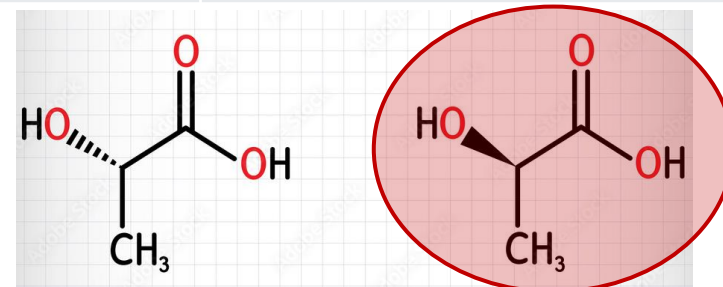
NON-SUPERIMPOSABLE MIRROR IMAGES OF THE SAME MOLECULE

Optical isomers differ by the placement of different substituents, around one or more atoms in a molecule. Different arrangements of these substituents can be impossible to superimpose - these are optical isomers.

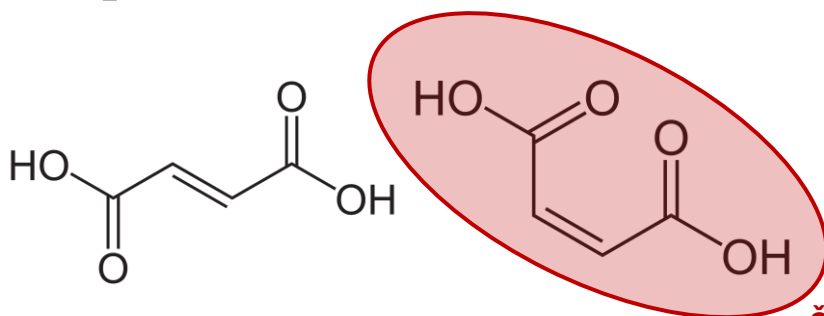
Izomér	vzorec	Typ of izomérie	Vplyv na vlastnosti
cis-/trans-1,2-dichloroetén	$C_2H_2Cl_2$	cis/trans (geometrické)	rozdielna polarita a biodegradácia
o-, m-, p-xylén	C_8H_{10}	pozičné (štruktúrne - konštitučné)	rozdiel v (bio)degradácii a toxicite
kys. maleínová vs. fumarová	$C_4H_4O_4$	cis/trans (geometrické)	rozdielna kyslosť a metabolizmus
pentán vs. izopentán	C_5H_{12}	reťazové (štruktúrne - konštitučné)	rozdiely vo volatilite / spaľovaní
L- vs D-kyselina mliečna	$C_3H_6O_3$	optické (stereoizoméry, podskupina enantiomérov)	rozdielny metabolizmus
enantioméry talidomitu	$C_{13}H_{10}N_2O_4$	optické (stereoizoméry, podskupina enantiomérov)	terapeutický vs. teratogénny efekt
α - vs β -hexachlórcyklohexán	$C_6H_6Cl_6$	diastereoizoméry (priestorové izoméry)	rozdiel v (bio)degradácii a toxicite
pyrén vs fluorantén	$C_{16}H_{10}$	štruktúrne - konštitučné	rôzna miera karcinogénneho účinku
PCB-77 vs PCB-81	$C_{12}H_6Cl_4$	pozičné (štruktúrne - konštitučné)	rozdielna miera väzby na AhR
o,p'-DDT vs p,p'-DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	pozičné (štruktúrne - konštitučné)	rozdielny vplyv na endokrinný systém



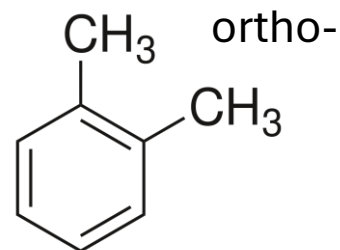
cis-/trans-1,2-dichloroetén



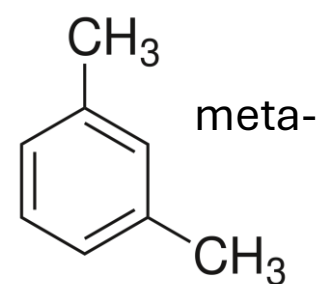
L- vs D-kyselina mliečna



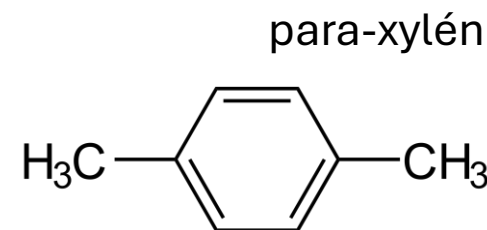
kys. fumarová vs. maleínová



ortho-

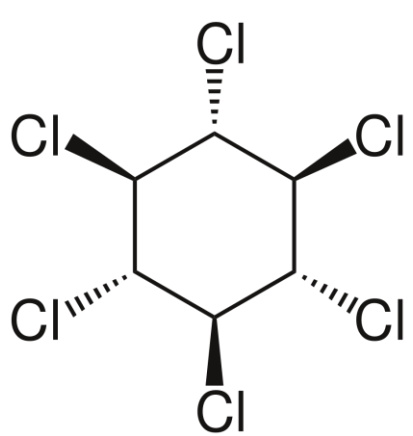


meta-

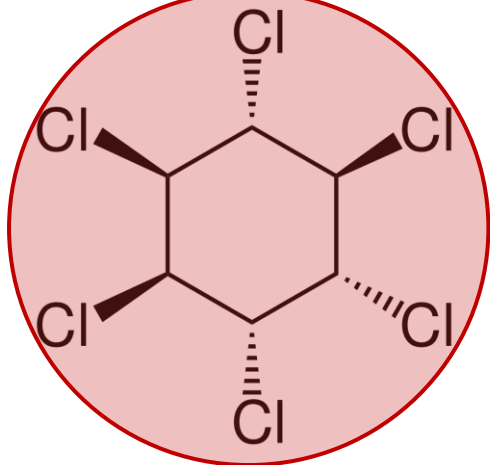


para-xylén

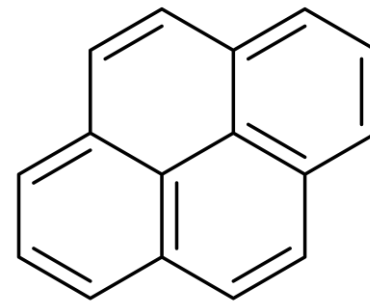
červenou sú označené izoméry, s ktorými sa spája väčšie environmentálne riziko, nemusí to však znamenať, že druhý izomér je bez rizika; v prípade ortho-, meta- a paraxylénu platí, že všetky tri formy sú toxické, avšak údaje o ich toxicite naznačujú, že existujú rozdiely v mechanizme ich toxického pôsobenia, súvisiace so štruktúrou



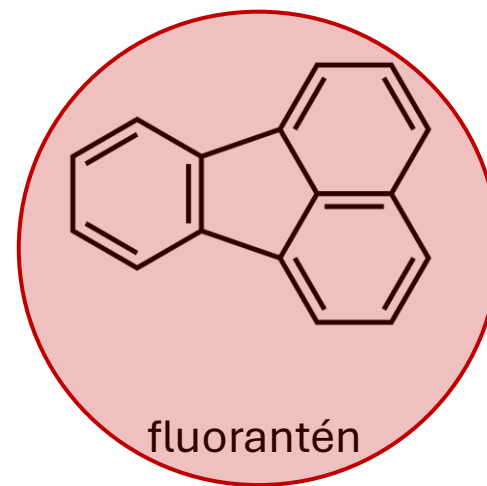
β-hexachlorcyklohexán



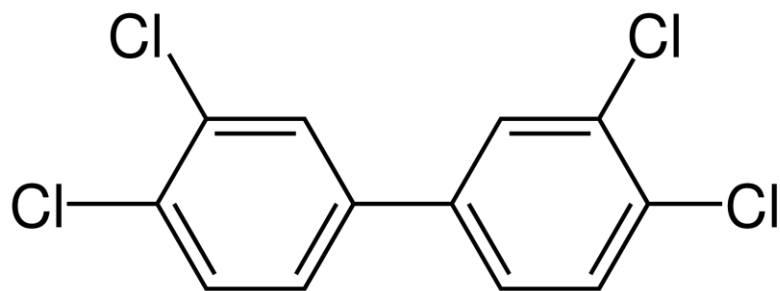
α-hexachlorcyklohexán



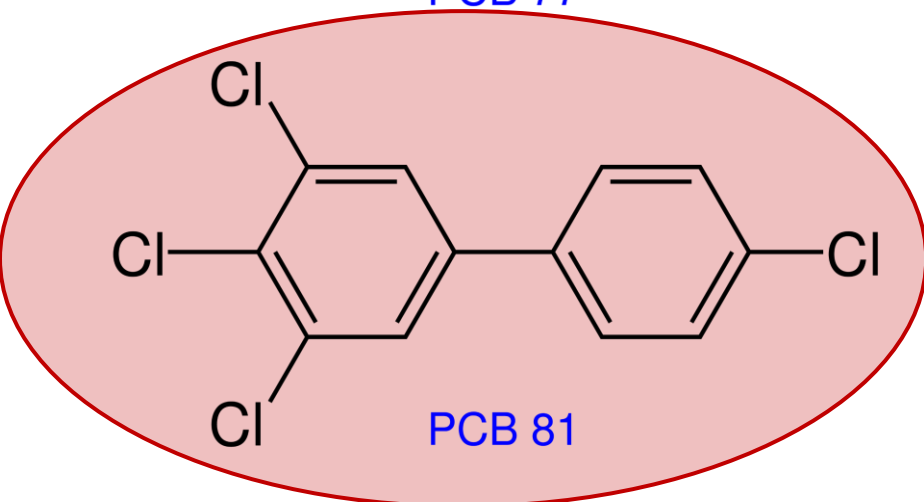
pyrén



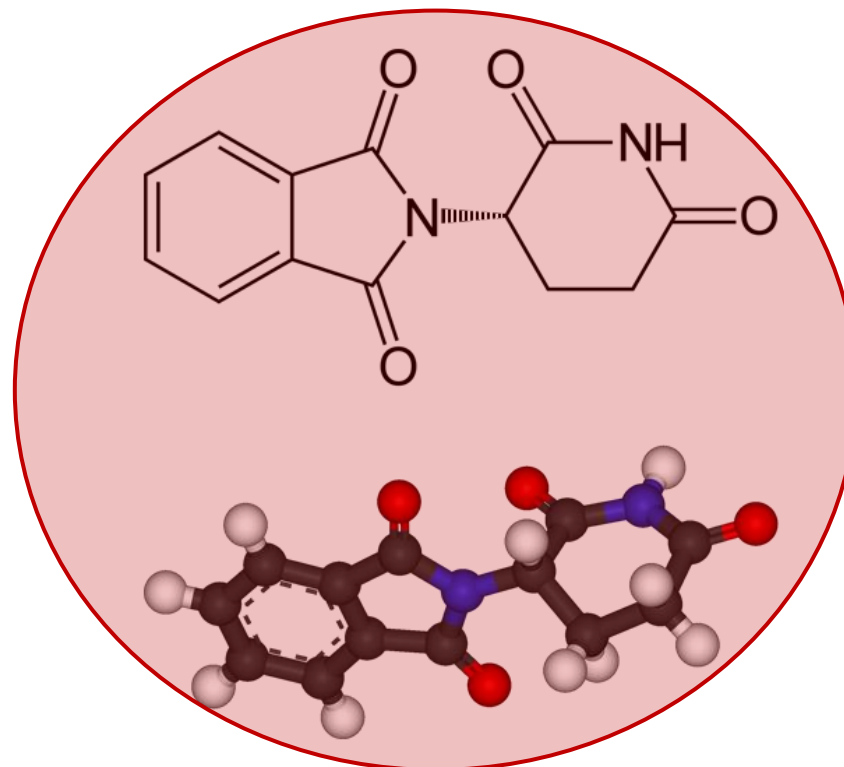
fluorantén



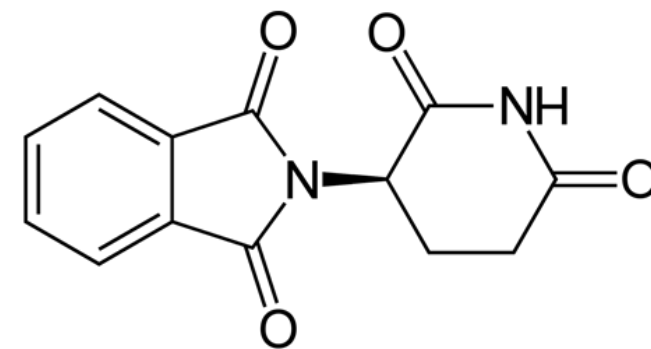
PCB 77



PCB 81



(S)-talidomid → teratogén



(R)-talidomid → sedatívum

Dôležité fyzikálno-chemické parametre (rizikových) organických látok :

Hustota (ρ)

Viskozita: miera vnútorného trenia kvapaliny; vyjadruje odpor kvapaliny proti pôsobeniu šmykových (tangenciálnych) síl; dôležitá vlastnosť pre pohyb kvapalín v pórovitom prostredí; dynamická viskozita: $\eta = \tau / D$ (N s m^{-2}); τ - tangenciálne napätie; D - gradient rýchlosti v smere kolmom na smer prúdenia; kinematická viskozita: $\nu = \eta / \rho$

Povrchové napätie (γ alebo σ): sila pôsobiaca v smere fázového rozhrania, t.j. kolmo na dĺžkovú jednotku povrchu kvapaliny; sila ktorá bráni zväčšovať povrch fázového rozhrania (mN m^{-1}); príčinou povrchového napätia fázového rozhrania je rozdiel v polarite väzieb molekúl, čo má často za následok rozdiel v hustote dvoch uvažovaných fáz; napr. v sústave $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})/\text{vzduch}(\text{g})$ sú väčšie príťažlivé sily medzi molekulami vody navzájom v porovnaní s príťažlivými silami pôsobiacimi medzi vodou a vzduchom

Rozpustnosť: maximálne množstvo látky ktoré sa rozpustí v rozpúšťadle pri určitej teplote za vzniku nasýteného roztoku v ktorom budú rozpustená látka a rozpúšťadlo vo vzájomnej rovnováhe

Henryho zákon: $c = kP$; c - koncentrácia plynu v roztoku; P - tlak plynu nad roztokom; **Henryho konštanta** (k) vyjadruje tendenciu látky prechádzať do plynného skupenstva

Forma výskytu (rizikových) organických látok v prostredí:

1. **plynná** fáza - v nenasýtenej zóne pôd - typické pre VOC (prchavé)
2. **tuhá** fáza - adsorbovaná frakcia
3. kvapalná (**vodná**) fáza - rozpustené v pôdnej vode - v póroch (v závislosti od rozpustnosti danej látky), v nenasýtenej aj nasýtenej zóne pôd
4. kvapalná (**bezvodá**) fáza: kvapalná frakcia v H_2O nerozpustná a s H_2O nemiešateľná, podľa toho akú má látka hustotu v porovnaní s vodou ($\rho_{H_2O} = 998 \text{ kg m}^{-3}$)
 - a. Light Non-Aqueous Phase Liquid ($\rho < 998 \text{ kg m}^{-3}$)
 - b. Dense Non-Aqueous Phase Liquid ($\rho > 998 \text{ kg m}^{-3}$)

prečo je to dôležité ? → návrh sanačných opatrení / odhad kde a v akej forme sa znečistenie nachádza

pohyblivá bude najmä rozpustená “vodná” frakcia a frakcia v plynnom skupenstve; predvídať (vyhodnotiť) mobilitu a transport LNAPL a DNAPL frakcií v podpovrchovom prostredí môže byť náročné

Perzistentné organické polutanty, POPs (“dirty dozen”)

- termín sa začal používať na prelome 20 a 21 stor.; vyjadruje, že okrem samotnej toxicity organickej látky je podstatné aj to, ako sa jej koncentrácia v zložkách prírody (ne)mení v čase
- problémové sú tie látky, ktoré sú jednak toxické a zároveň perzistentné
- 2001 Štokholmský dohovor → cieľ: na základe medzinárodne platného dohovoru obmedziť používanie POPs; dohovor ratifikovalo množstvo krajín (nie všetky)
- v 2001 sa dohovor vzťahoval iba na 12 látok, neskôr sa zoznam rozšíril o ďalšie
- látkam boli priradené tri písmená. Látky s označením A (pesticídy) mali byť eliminované, zatiaľ čo výroba a používanie látok označených B (priemyselné chemikálie) a C (vedľajšie produkty) mali byť obmedzené

Sl. no	Chemical name	Annex
1	Aldrin	A
2	Chlordane	A
3	DDT	B
4	Dieldrin	A
5	Endrin	A
6	Heptachlor	A
7	Hexachlorobenzene (HCB)	A, C
8	Mirex	A
9	Toxaphene	A
10	Polychlorinated biphenyls (PCBs)	A, C
11	Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs)	C
12	Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)	C

Aldrin: chlórovaný cyklodién (insekticíd); rigidná “klietkovitá” bicyklická štruktúra; nenasýtený kruh; vysoko lipofilný a perzistentný; neurotoxický

Dieldrin: epoxidovaný derivát aldrinu; stabilnejší (ako aldrin), silná neurotoxicita, bioakumulácia, epoxidový kruh zvyšuje biologickú reaktivitu

Endrin: stereoizomér dieldrínu → rovnaký vzorec, iné 3D usporiadanie; oveľa vyššia akútna toxicita – silné účinky na CNS; stereochemia dramaticky mení toxicitu

PCB: dva aromatické kruhy; variabilná chlorácia; extrémne perzistentné; bioakumulatívne; štruktúra jednotlivých kongenérovo hrá významnú úlohu: koplanárna PCB → vysoko toxická; skrútená PCB → menej toxická

Chlordan: chlórovaný cyklodién; “klietkovitá” štruktúra, perzistencia v pôde; termiticíd → proti termitom; neurotoxicita

Heptachlor: chlórovaný cyklodién; podobný chlordanu; chlórovaný bicyklický systém; perzistencia v pôde; premieňa sa na epoxidový metabolit; bioakumulatívny

DDT: dva fenylové kruhy; trichlórmetylové centrum; veľmi hydrofóbny; endokrinné poruchy; biomagnifikácia → známy dôsledok: tenká škrupina vajíčok vtákov; benzylová skupina CCl_3 prispieva k perzistencii

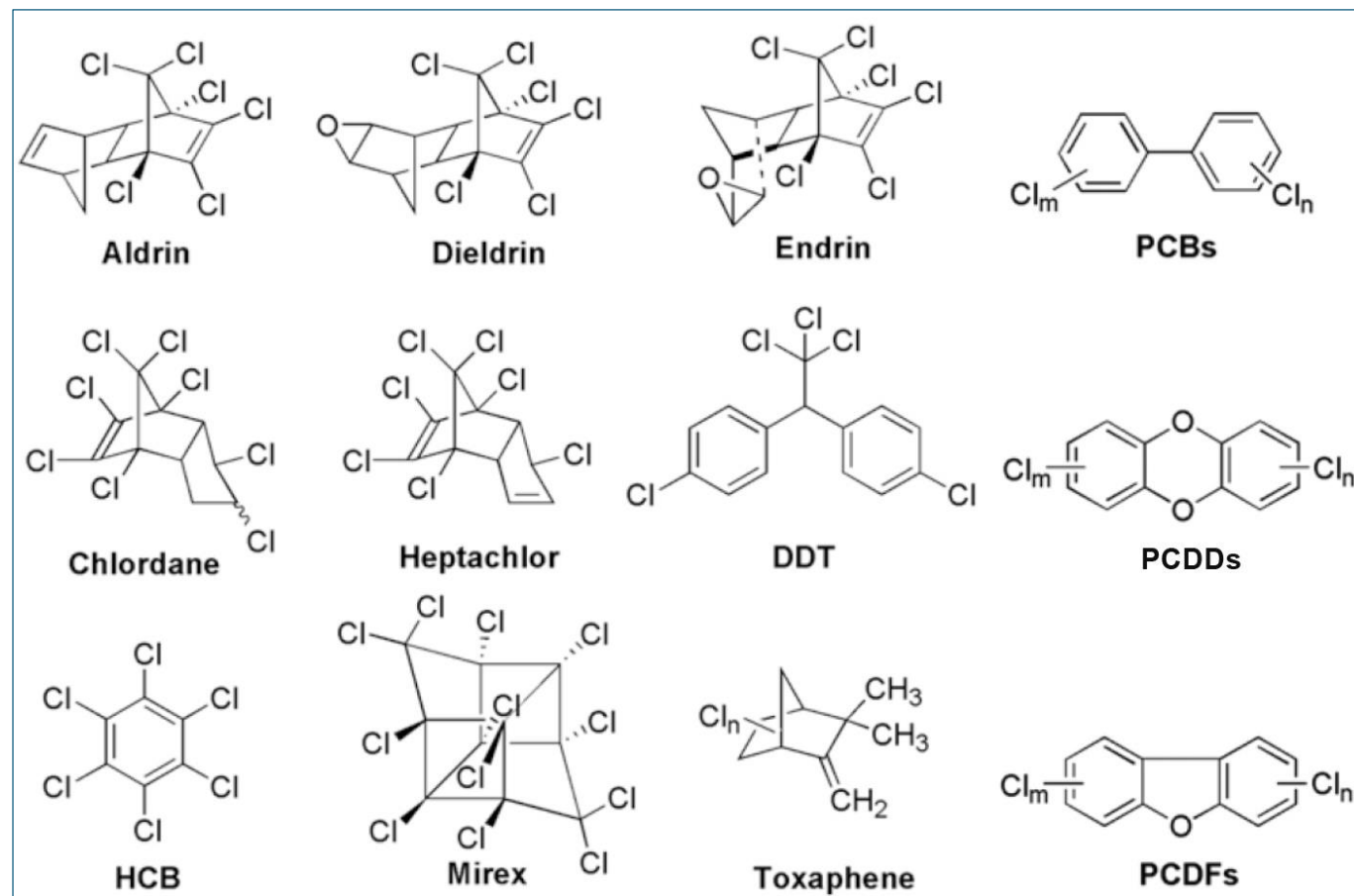
Polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDD): dva aromatické kruhy, dva O mostíky` patria k najtoxickejším antropogénnym chemikáliám; väzba na Ah receptor; extrémna perzistencia; planárnosť štruktúry je kritická pre toxicitu

Hexachólbenzén: plne chlórovaný aromatický uhľovodík (benzén); extrémne stabilný (žiadne reaktívne vodíky); ťažko biologicky odbúrateľný; fungicíd/vedľajší produkt

Mirex: veľmi tuhá polycyklická štruktúra (“chlórovaná klietka”); veľa chlórov jeden z najodolnejších pesticídov použitie tiež aj ako spomaľovač horenia

Toxafén: zmes chlórovaných terpénov – odvodené od terpénového skeletu; variabilná chlorácia; veľmi komplexná zmes; ťažko analyzovateľná z hľadiska životného prostredia; perzistencia + bioakumulácia

Polychlórované dibenzofurány: štruktúrne podobné dioxínom; jeden kyslíkový mostík; toxicita podobná dioxínom; perzistencia; vzniká počas horenia organických látok obsahujúcich Cl



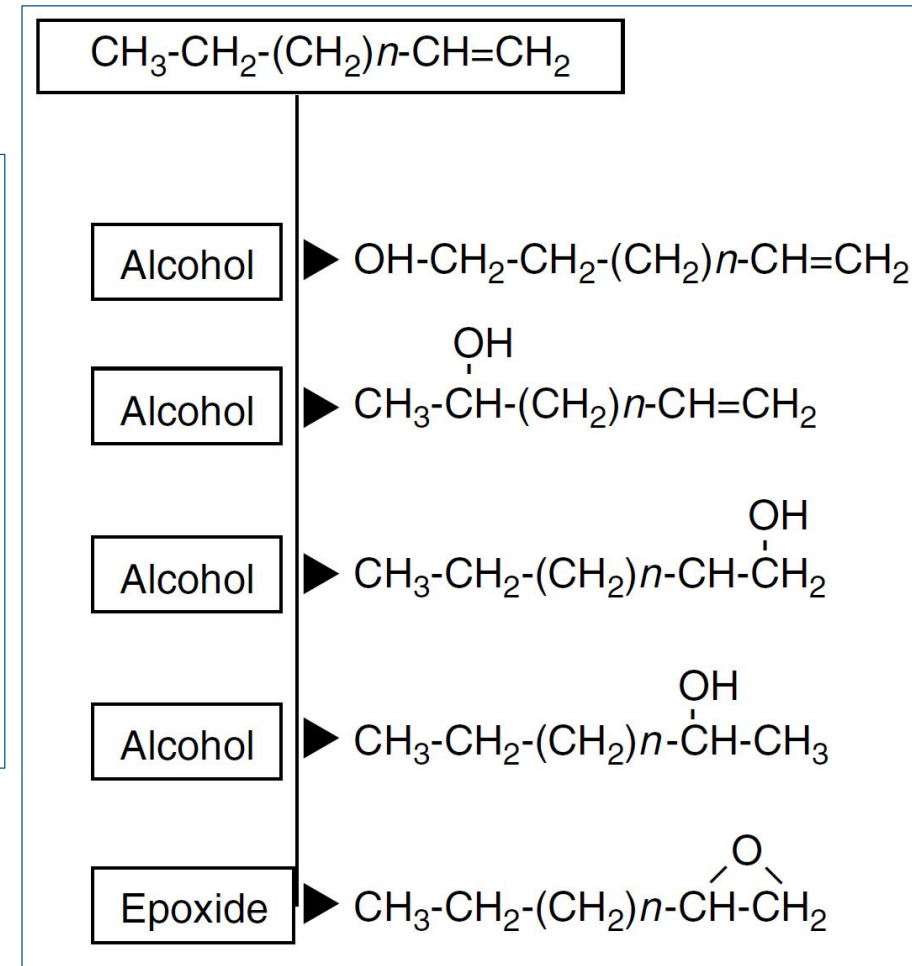
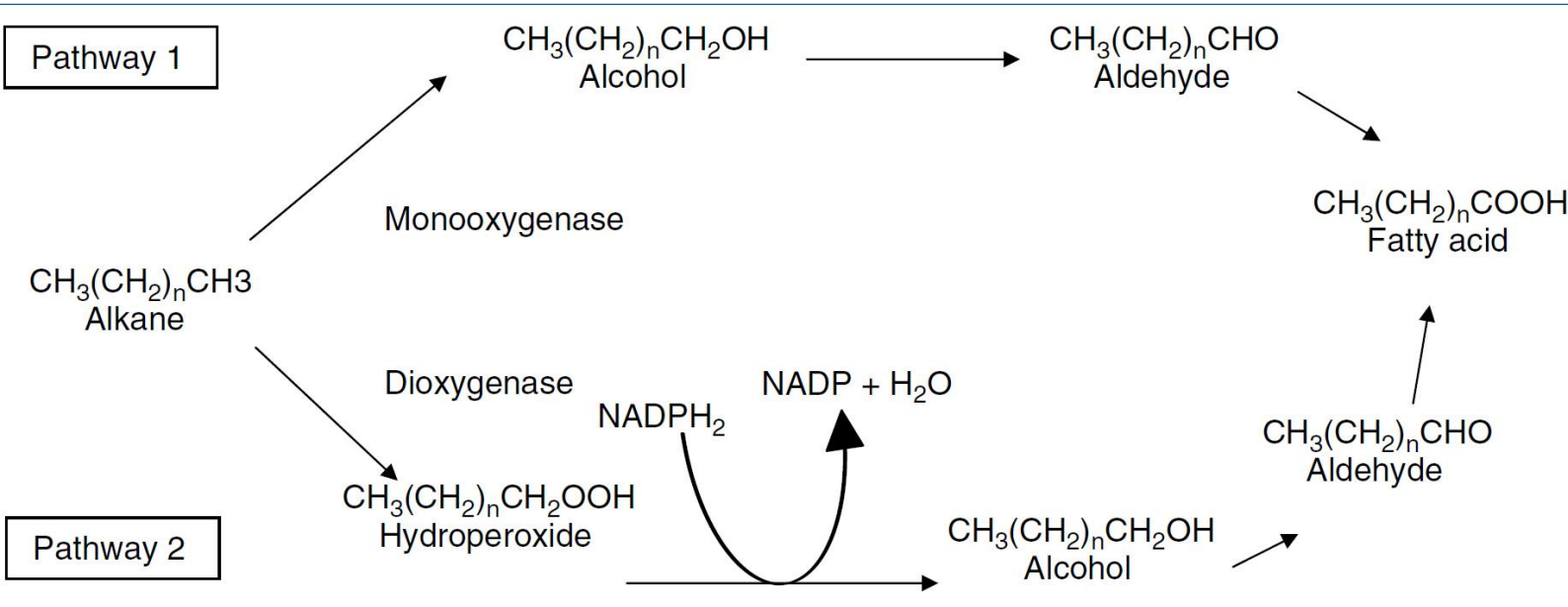
Stabilita perzistentných organických polutantov:

Degradácia POPs v prírodnom prostredí prebieha približne v súlade s reakčným mechanizmom prvého poriadku; (približné) hodnoty polčasov premeny pre 12 vybraných POPs sú nasledovné:

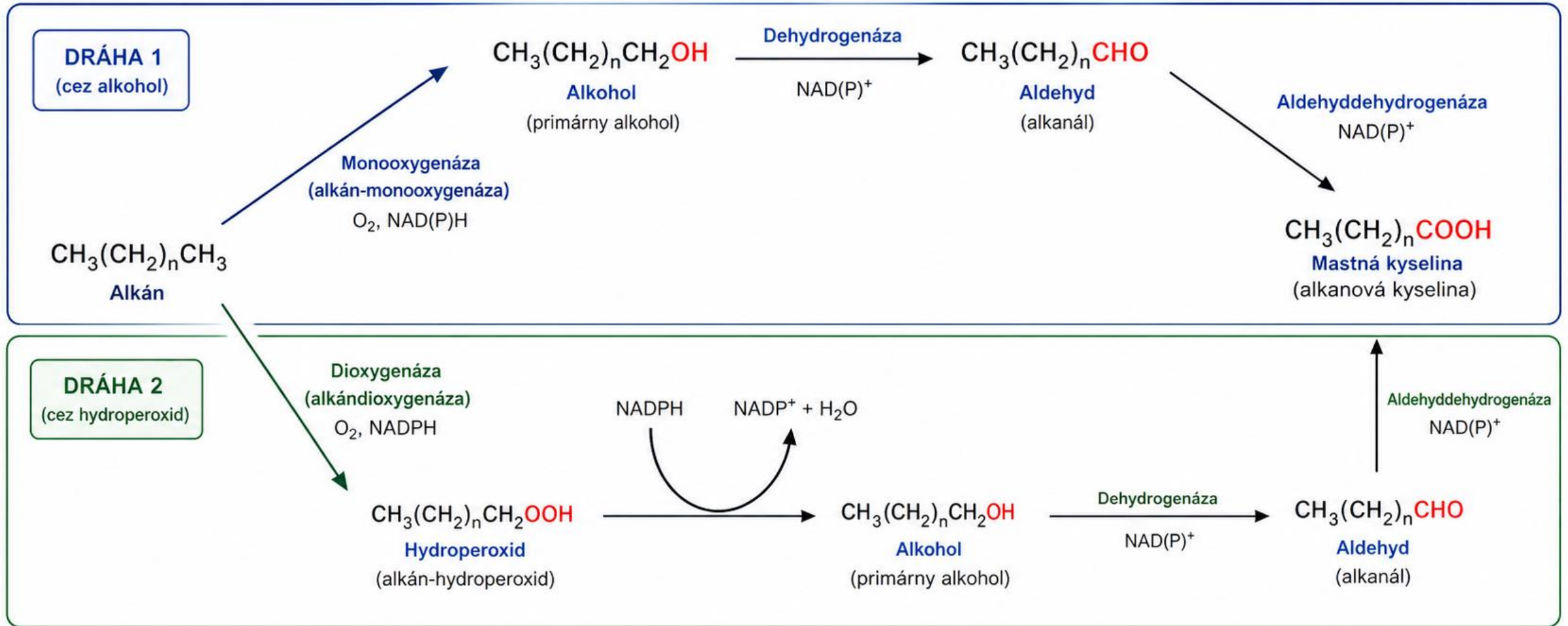
Látka	Približná hodnota polčasu
Aldrin	mesiace → roky
Dieldrin	cca 5 rokov (pôda)
Endrin	≤ 12 rokov
Chlordan	10 až 20 rokov
Heptachlor	mesiace → roky; metabolity epoxidu oveľa viac
DDT	2–30 rokov (niekedy viac)
hexachlórbenzén	niekoľko rokov → desaťročí
Mirex	≤ 10 rokov prípadne viac
Toxafen	1 až 14 rokov
polychlorované bifenyly	10 rokov → desaťročia
polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDD)	desaťročia → storočia
polychlórované dibenzofurány	desaťročia → storočia

Osud rizikových látok v prostredí a ich biodegradácia

mikrobiálne (enzymatické) odbúranie alkánov a alkénov



BIODEGRADÁCIA ALKÁNOV – DVE HLAVNÉ DRÁHY



LEGENDA:

- O_2 = molekulárny kyslík
 NADPH = redukovaný nikotínamid adenín dinukleotid fosfát
 NADP^+ = oxidovaný nikotínamid adenín dinukleotid fosfát
 H_2O = voda

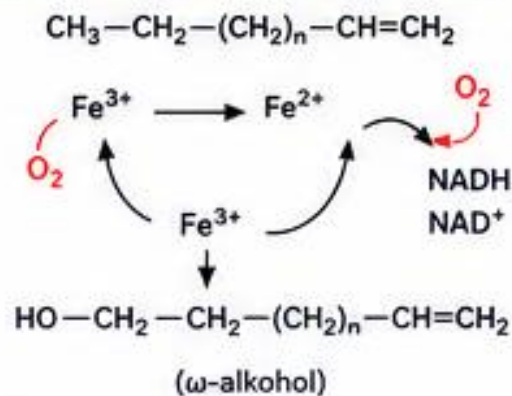
POZNÁMKY:

- Obe dráhy vedú k vytvoreniu mastných kyselín (alkanových kyselín).
- Mastné kyseliny následne vstupujú do β -oxidácie $\rightarrow$ acetyl-CoA $\rightarrow$ cyklus TCA.
- dráha 1 využíva počiatočnú hydroxyláciu (monooxygenáza),
dráha 2 využíva počiatočnú dioxygenáciu na tvorbu hydroperoxidu.

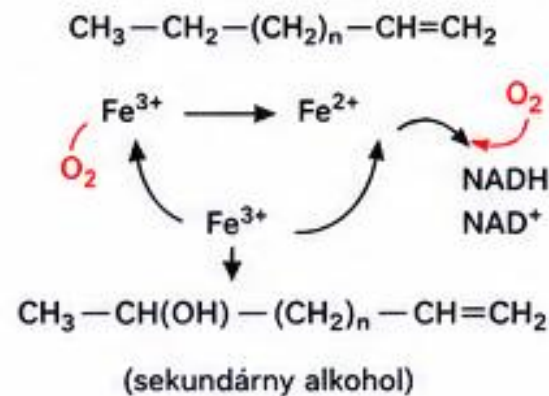
BIODEGRADÁCIA 1-ALKÉNOV ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--(CH}_2)_n\text{--CH=CH}_2$)

1. Terminálna hydroxylácia (ω -hydroxylácia)

(alkén-monooxygenáza, cytochróm P450)

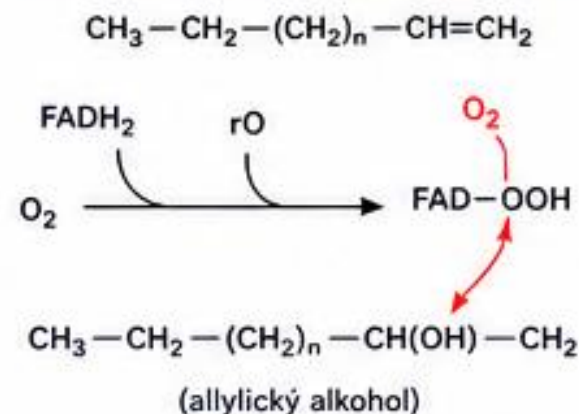


2. Vnútoraná (sekundárna) hydroxylácia (alkén-monooxygenáza, cytochróm P450)

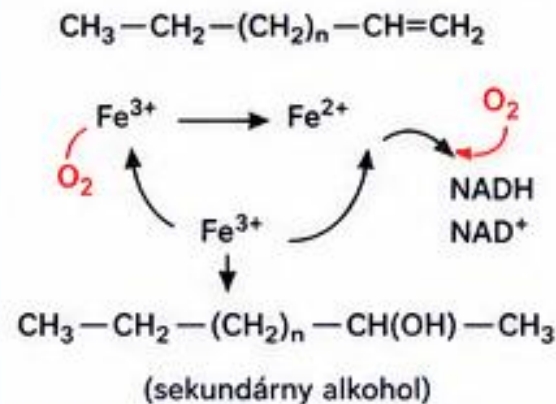


3. Allylická hydroxylácia

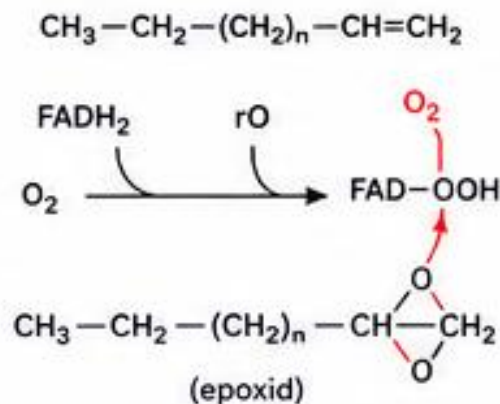
(FAD- alebo hem-dependetná monooxygenáza)



4. Hydroxylácia pri konci reťazca (alkén-monooxygenáza, cytochróm P450)



5. Epoxidácia dvojnej väzby (epoxidáza)



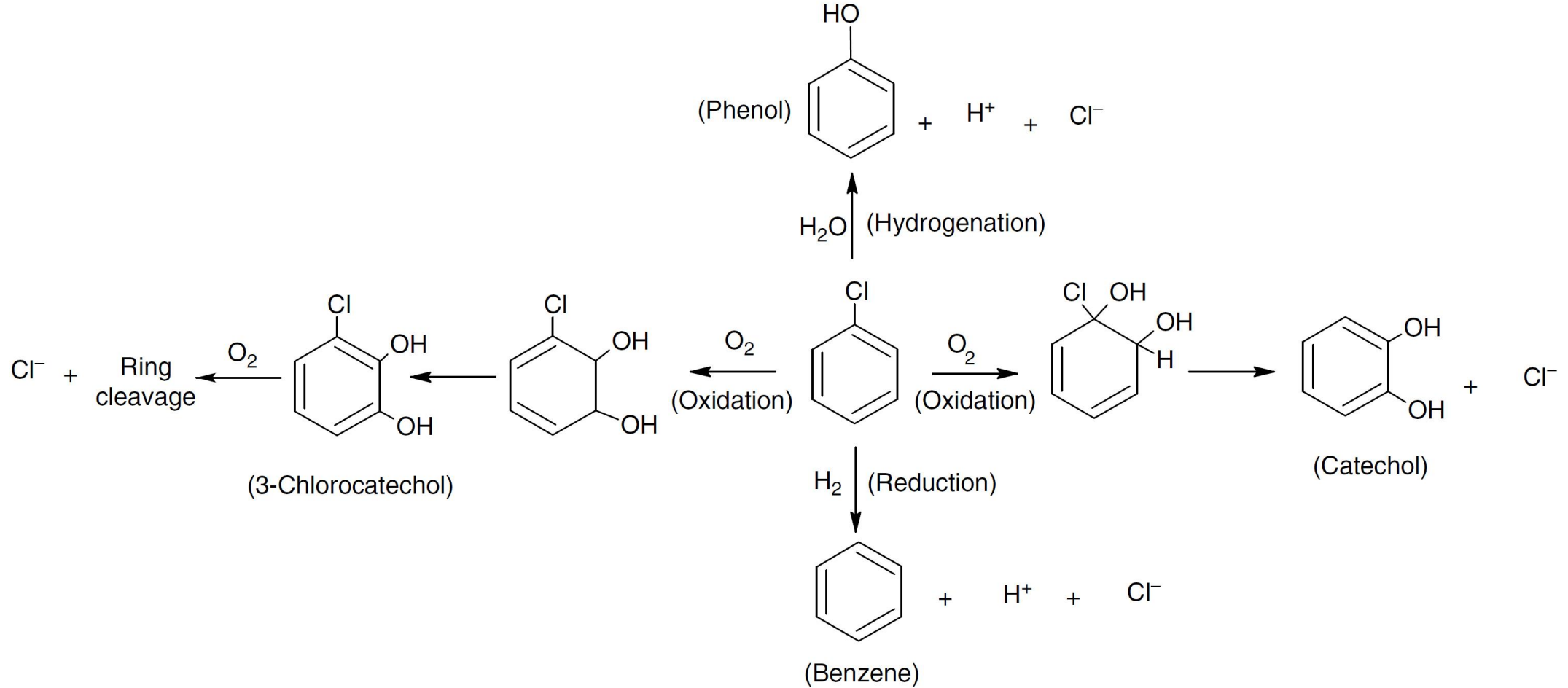
Ďalší osud produktov:

- alkoholy $\rightarrow$ oxidácia (aldehydy $\rightarrow$ kyseliny) $\rightarrow$ β -oxidácia
- epoxidy $\rightarrow$ hydrolyza (dioly) $\rightarrow$ ďalšie oxidácie $\rightarrow$ β -oxidácia

Poznámka: Všetky uvedené reakcie sú oxidačné kroky, ktoré zavádzajú kyslík do molekuly alkénu.

= tok elektrónov $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ = železo v rôznych oxidačných stavoch FAD = flavín adenín dinukleotid FADH_2 = redukovaný FAD
 O_2 = molekulárny kyslík NADH = redukovaný nikotínamid adenín dinukleotid H_2O = voda

MECHANIZMY DECHLORINÁCIE CHLÓRBENZÉNU



LEGENDA:

O_2 = molekulárny kyslík
 H_2 = molekulárny vodík
 H_2O = voda

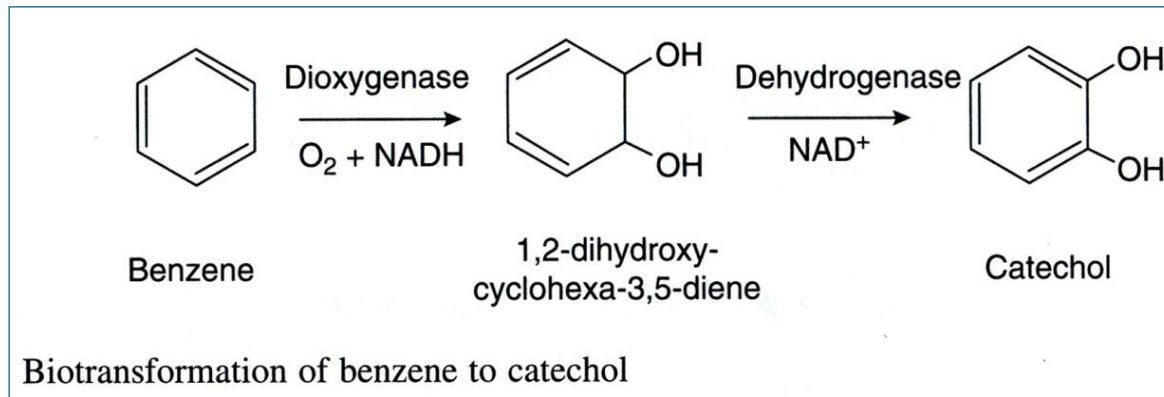
H^+ = protón
 Cl^- = chloridový ión

KONEČNÝ OSUD PRODUKTOV:

- Fenol a katechol môžu byť ďalej oxidované a vložené do centrálnych metabolických dráh.
- Úplná mineralizácia vedie k: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$

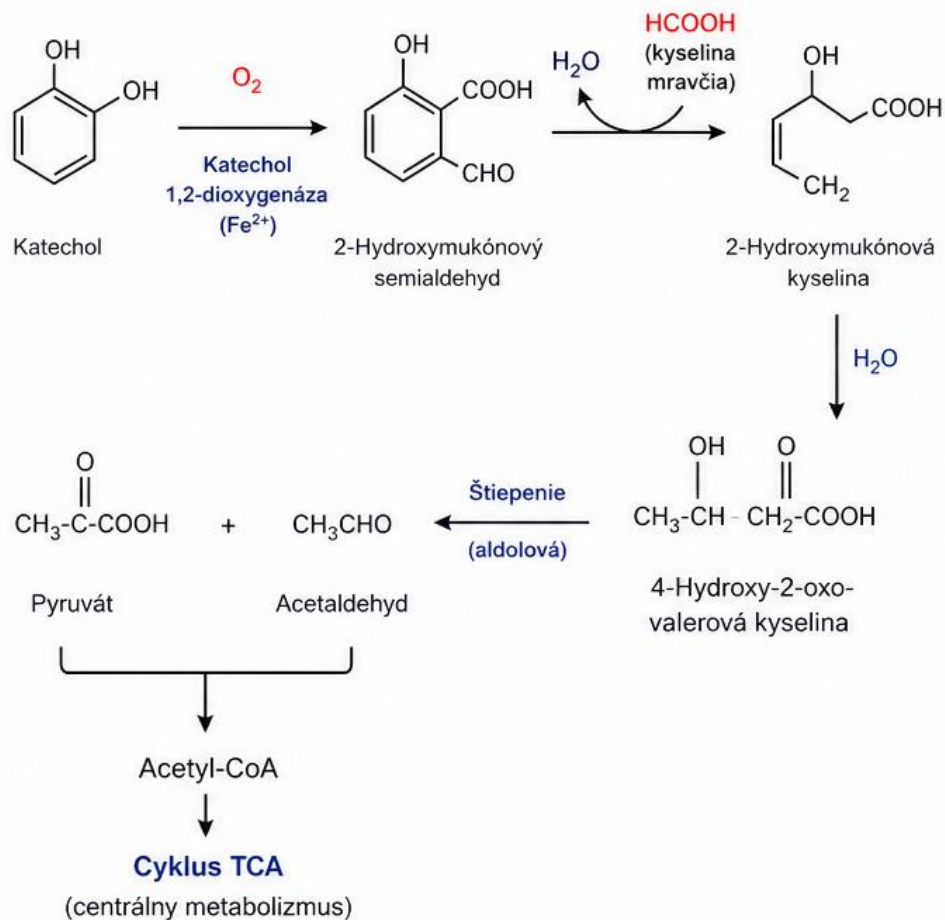
Osud rizikových látok v prostredí a ich biodegradácia

Benzén: kľúčové pri degr. aromatických zlúčenín je rozštiepenie aromatického kruhu, k tomu dochádza pomocou deoxigenáz v prítomnosti kyslíka → vzniká "benzén dihydrodiol" a následne katechol; ten je potom štiepený buď v polohe orto čo vyústi do naviazania alkoholových skupín na dva susedné atómy C; alebo prebieha štiepenie v polohe meta, pričom u dvoch susedných atómov C dôjde iba v jednom prípade k naviazaniu OH; následné produkty ako sú napr. octan, sukcinát (soľ kys. jantárovej), pyruvát (soľ kys. pyrohroznovej) al. acetaldehyd (aldehyd kys. octovej) sú následne transformované v rámci Krebsovho (citrátového) cyklu

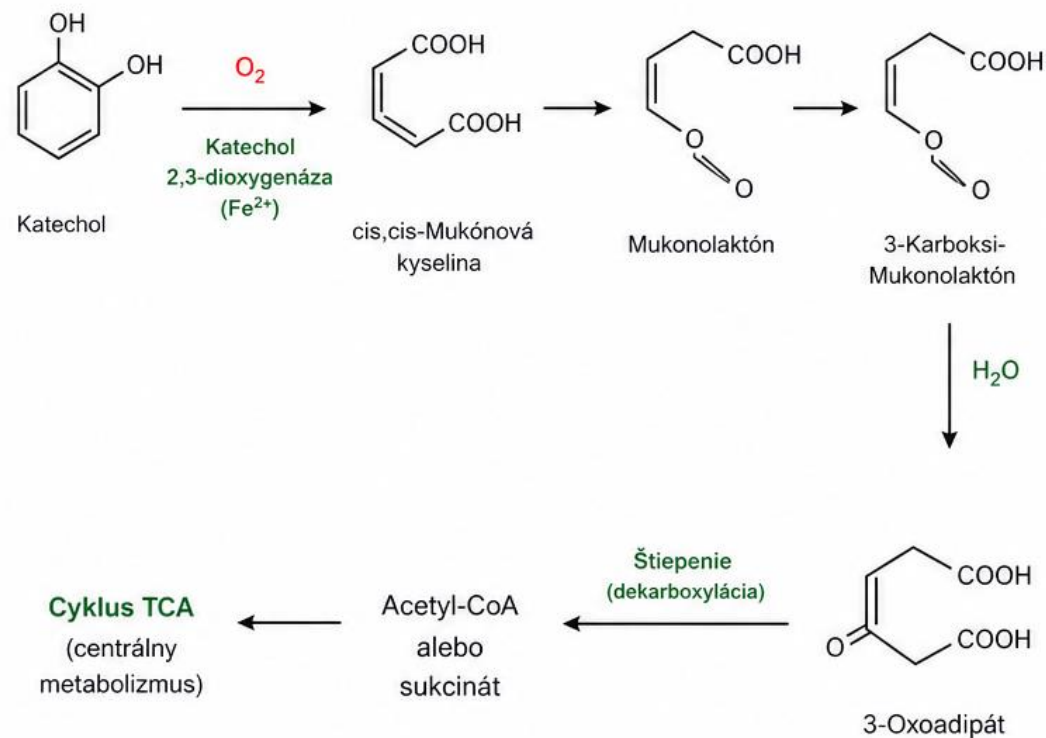


DEGRADÁCIA KATECHOLU – ORTO A META ŠTIEPENIE

1. ORTO ŠTIEPENIE (CATECHOL 1,2-DIOXYGENÁZOVÁ DRÁHA)



2. META ŠTIEPENIE (CATECHOL 2,3-DIOXYGENÁZOVÁ DRÁHA)



LEGENDA:

O_2 = molekulárny kyslík

H_2O = voda

HCOOH = kyselina mravčia (formiát)

Fe^{2+} = dvojmocné železo

COOH = karboxylová skupina

CHO = aldehydová skupina

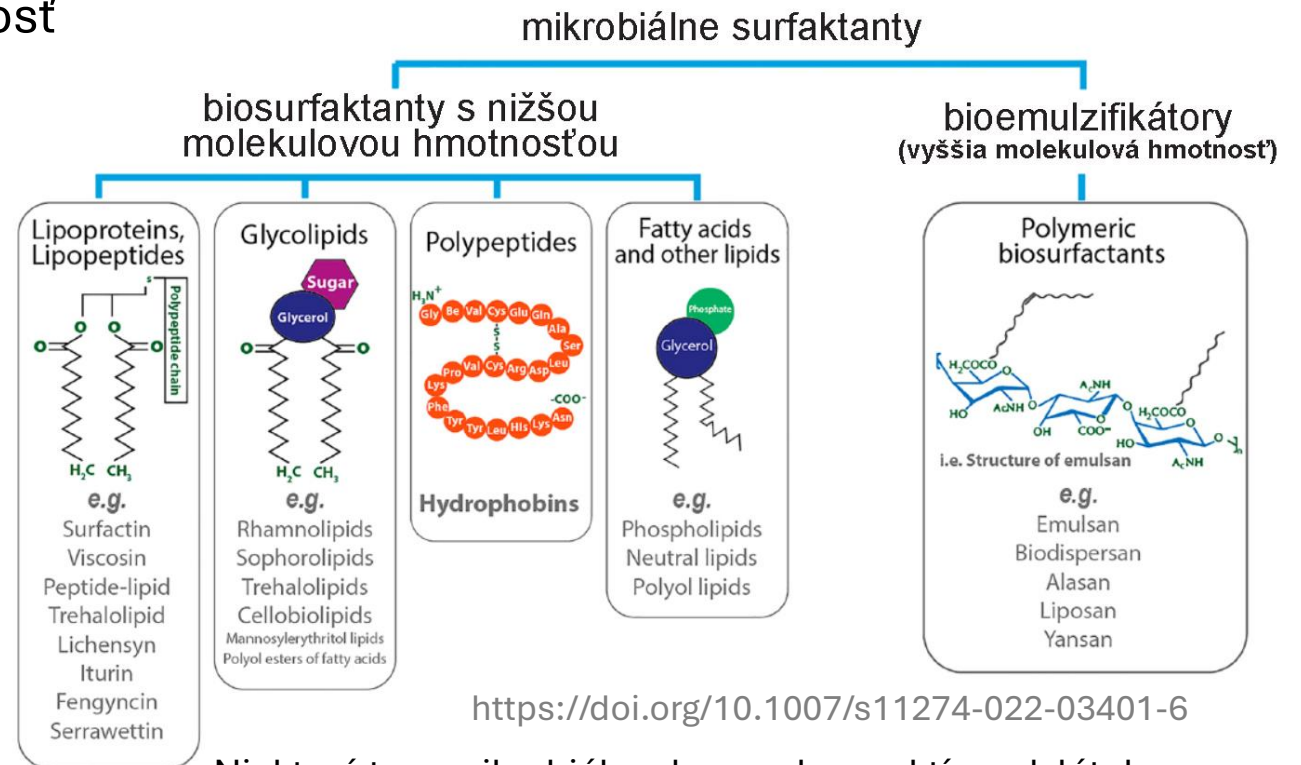
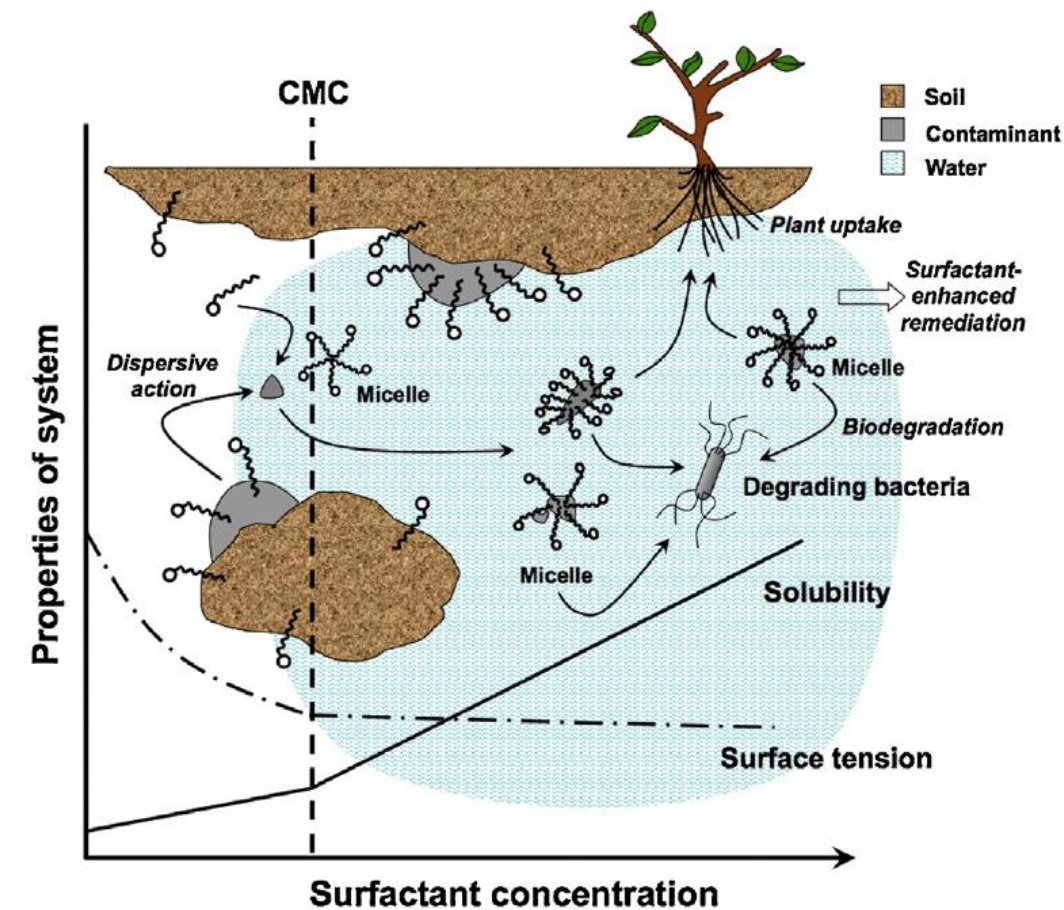
ZHRNUTIE

- **Orto štiepenie** (1,2-dioxygenáza) $\rightarrow$ tvorba 2-hydroxymukónového semialdehydu $\rightarrow$ 4-hydroxy-2-oxo-valerová kyselina $\rightarrow$ štiepenie na pyruvát a acetaldehyd $\rightarrow$ Acetyl-CoA $\rightarrow$ cyklus TCA.
- **Meta štiepenie** (2,3-dioxygenáza) $\rightarrow$ cis,cis-mukónová kyselina $\rightarrow$ mukonolaktón $\rightarrow$ 3-karboxy-mukonolaktón $\rightarrow$ 3-oxoadipát $\rightarrow$ Acetyl-CoA alebo sukcinát $\rightarrow$ cyklus TCA.

Poznámka: Obe dráhy vedú k tvorbe medziproduktov, ktoré sa napájajú do centrálneho metabolizmu bunky (cyklus TCA).

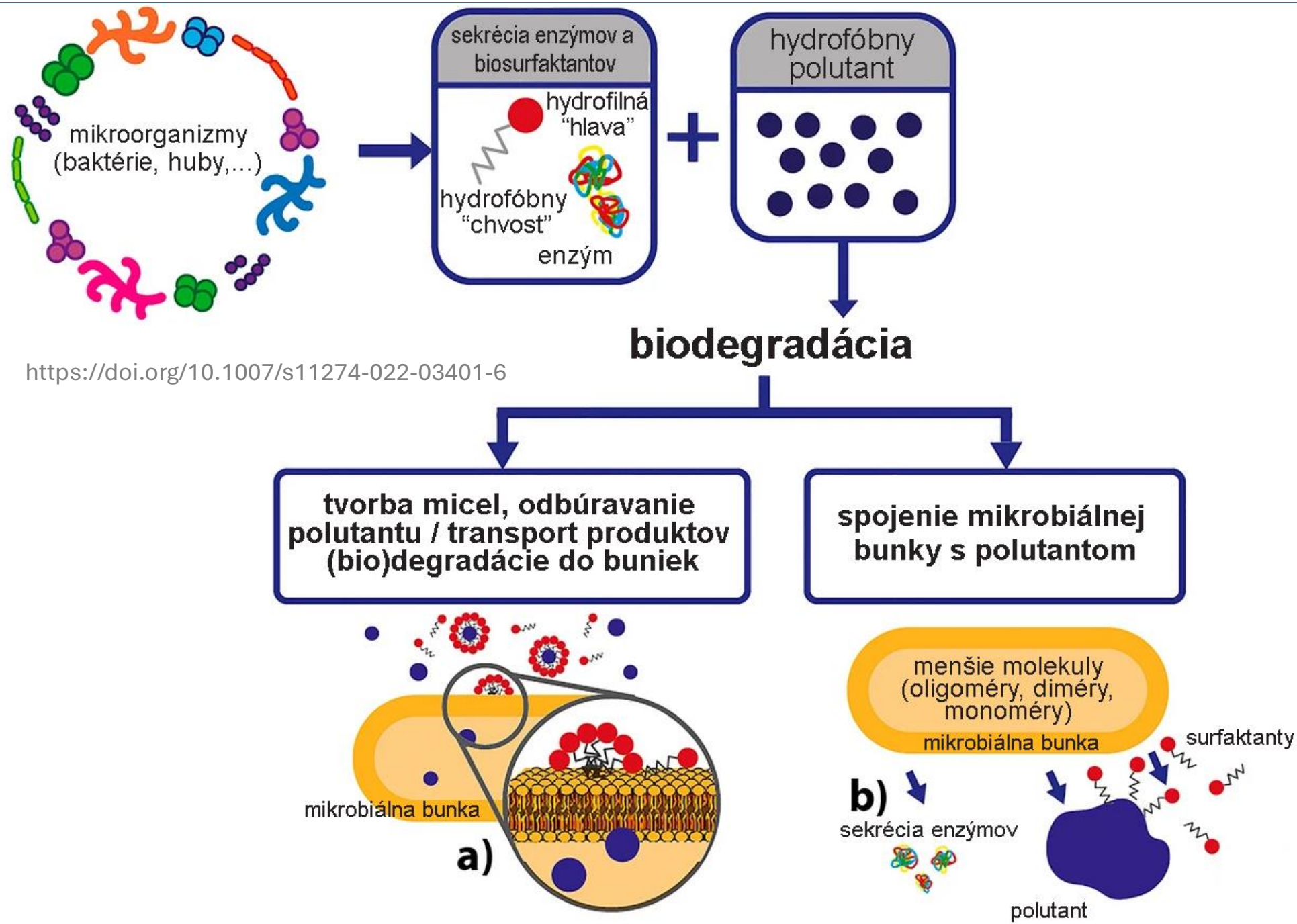
Stimulácia biodegradačného procesu (surfaktanty – povrchovo aktívne látky)

surfaktanty (v prírodnom prostredí: voda, pôda, sedimenty) znižujú povrchové napätie na fázových rozhraniach, čo zabezpečí lepší kontakt medzi org. substrátom a enzýmom, čím sa zvýši rozpustnosť, reaktivita a odbúrateľnosť



Niektoré typy mikrobiálnych povrchovo aktívnych látok:

1. zlúčeniny s nízkou molekulovou hmotnosťou, napr. glykolipidy, lipopeptidy, menšie proteíny
2. zlúčeniny s vysokou molekulovou hmotnosťou (bioemulzifikátory): polyméry lipopolysacharidových proteínov alebo lipoproteínov a polysacharidov



Biodegradačná dráha polyaromatických uhľovodíkov (PAH) podporenej aktivitou extracelulárnych enzýmov →

