

BIOTRANSFORMÁCIA MANGÁNU MIKROORGANIZMAMI

BENCE FARKAS, MARTIN URÍK a PETER MATÚŠ

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

farkas62@uniba.sk, prif.ulg@uniba.sk

Došlo 11.4.20, prepracované 30.9.20, prijaté 1.10.20.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Kľúčové slová: pôda, oxidy mangánu, mikroskopické vláknité huby, baktérie, biotransformácia

Obsah

1. Úvod
2. Biologická transformácia mangánu
 - 2.1. Mikrobiálna redukcia mangánu
 - 2.2. Mikrobiálna oxidácia mangánu
3. Environmentálne dôsledky redoxnej (bio)transformácie mangánu
 - 3.1. Oxidy a (oxo)hydroxidy mangánu ako geochemická bariéra
4. Záver

1. Úvod

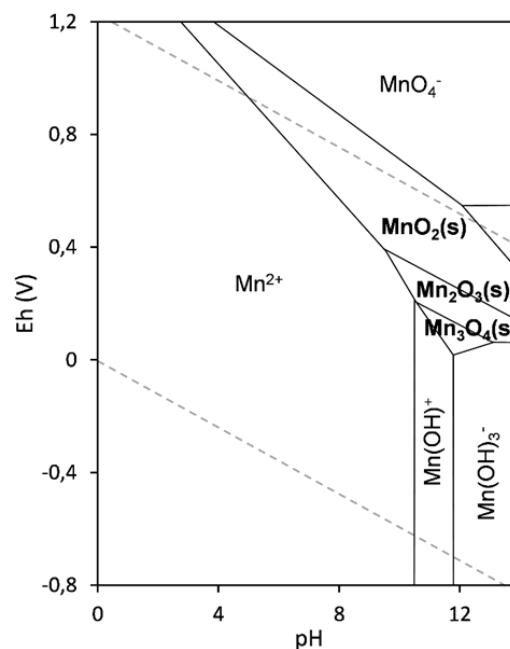
Mangán je prechodný kov, ktorý je desiatym najzastúpanejším chemickým prvkom na Zemi a tvorí 0,1 % zemskej kôry. Je štruktúrnou zložkou viac ako 250 minerálov a v prípade niekoľkých tisíc minerálov je substituentom kationov Fe^{2+} a Mg^{2+} (cit.¹). Prevládajúcim stabilným izotopom mangánu v zlúčeninách (elementárny mangán sa v bežných podmienkach nevyskytuje) je ^{55}Mn . Vystupuje v oxidačných stupňoch –III až VII, spomedzi ktorých sú v prírodných podmienkach dominujúce +II, +III a +IV.

Mangán je esenciálnym prvkom pre každý organizmus. Zabezpečuje rôznorodé bunkové funkcie počas syntézy a aktivácie enzýmov, podieľa sa na metabolizme glukózy a lipidov, urýchľuje syntézu proteínov, zúčastňuje sa syntézy vitamínu B a ako súčasť superoxiddizmutázy reguluje oxidačný stres, resp. funkciu tohto enzýmu u niektorých bakteriálnych druhov preberá Mn^{2+} (cit.²). Vo vysokých koncentráciách je však mangán pre organizmy toxický. Preto ho niektoré druhy mikroorganizmov pro-

stredníctvom rôznych mechanizmov imobilizujú alebo špecifickými transportermi vylučujú³.

V pôdnom prostredí sa mangán nachádza sčasti v rozpustenej forme, adsorbovaný na povrchu minerálnych fáz, organických zlúčenín alebo je viazaný v organizmoch. Väčšina mangánu sa však v pôde nachádza ako zložka primárnych alebo sekundárnych minerálov⁴. Oxidy a (oxo)hydroxidy mangánu patria medzi najbežnejšie sekundárne minerály mangánu v pôde (tab. I). Sú to reaktívne fázy, ktoré majú dôležitú úlohu v biogeochemických cykloch rôznych prvkov. Participujú na redoxných reakciách organických a anorganických zlúčenín, keďže sú predstaviteľmi najsilnejších oxidačných činidiel nachádzajúcich sa v životnom prostredí^{5,6}.

V redukčných podmienkach pri nízkych hodnotách pH je Mn^{2+} termodynamicky stabilný (obr. 1). Stabilita Mn^{III} a Mn^{IV} je vyššia v prítomnosti kyslíka a pri vysokých hodnotách pH. Mn^{II} je imobilizovaný vo fosfátoch (MnHPO_4), resp. karbonátoch (MnCO_3) (cit.⁷). Aktivačná energia pre oxidáciu Mn^{2+} je relatívne vysoká, preto sa táto špecie vyskytuje v prírodných vodách a v pôdnych roztokoch v nízkych koncentráciách v rozmedzí 10 až 10 000 $\mu\text{g l}^{-1}$, ale v prítomnosti kyslíka bežne nedosahuje koncentráciu 200 $\mu\text{g l}^{-1}$ (cit.⁸). Mn^{III} je termodynamicky nestabilný (vo vodných roztokoch samovoľne disproportionuje na Mn^{II} a Mn^{IV}) a nevyskytuje sa v rozpustnej forme s výnimkou



Obr. 1. Eh-pH diagram systému Mn-O-H pri teplote 298,15 K a tlaku 10^5 Pa, upravené podľa cit.³⁰

Tabuľka I
Minerály oxidov mangánu a ich sumárne vzorce (cit.¹¹)

Minerál	Vzorec
Birnessit	$\text{Na}_7\text{Ca}_3\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$
Bixbyit ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$)	Mn_2O_3
Burel (pyroluzit) ($\beta\text{-MnO}_2$)	MnO_2
Coronadit	$\text{Pb}_x(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}})_8\text{O}_{16}$ ($x = 1-1,4$)
Feitknechtit	MnOOH
Groutit ($\alpha\text{-MnOOH}$)	MnOOH
Hausmannit	$\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$
Hollandit ($\alpha\text{-MnO}_2$)	$\text{Ba}_x(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}})_8\text{O}_{16}$ ($x < 1$)
Chalkofanit	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kryptomelán	$\text{K}_x(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}})_8\text{O}_{16}$ ($x = 1,3-1,5$)
Litioforit	$\text{LiAl}_2(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}})_3\text{O}_6(\text{OH})_6$
Manganit ($\gamma\text{-MnOH}$)	MnOOH
Manganozit	MnO
Manjiroit	$\text{Na}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ($x = ??$)
Nsutit ($\gamma\text{-MnO}_2$)	MnO_2
Pyrochroit	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
Ramsdellit	MnO_2
Romanèchit	$\text{Ba}_{0,66}(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}})_5\text{O}_{10} \cdot 1,34\text{H}_2\text{O}$
Todorokit	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{0,3-0,5}(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}})_6\text{O}_{12} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
Vernadit ($\delta\text{-MnO}_2$)	MnO_2

prítomnosti komplexotvorných organických molekúl, napríklad humínových kyselín⁹. Mn^{III} a Mn^{IV} tvoria najmä nerozpustné oxidy a (oxo)hydroxidy (obr. 1), kým Mn^{II} vystupuje vo forme rozpustných hydratovaných komplexov $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ a len zriedka sa viaže ako minerál jeho oxidu¹⁰. Hydratované formy Mn^{2+} v alkalickom prostredí vodných roztokov v prítomnosti kyslíka (abioticky) oxidujú podľa reakcie (1):



Tento dej by mal v prevzdušených pôdnych horizontoch prebiehať už pri pH vyššom ako 4, ale laboratórne experimenty potvrdili, že Mn^{2+} je aj v týchto podmienkach stabilný¹. Proces oxidácie je však do významnej miery regulovaný aktivitou mikroorganizmov^{11,12}, vďaka ktorým vznikajú biogénne fázy oxidov mangánu v pôdach aj v týchto podmienkach. Preto je cieľom tejto práce zdôrazniť vplyv prirodzene prebiehajúcich mikrobiálnych (redoxných) transformačných procesov na vystupovanie mangánu v prírodnom prostredí. Mikrobiálna aktivita totiž zrýchľuje oxidáciu mobilného/rozpusteného Mn^{2+} za vzniku nerozpustných oxidov mangánu, alebo práve naopak, redukčnou transformáciou sa z týchto oxidov Mn^{II} mobilizuje.

Jedným z významných environmentálnych dôsledkov biosyntézy oxidov mangánu v pôdach a sedimentoch je aj vznik geochemických bariér. Tie môžu vďaka svojej vysokej sorpčnej a redoxnej kapacite spôsobovať v prostredí anomálie v distribúcii potenciálne toxických stopových prvkov. Keďže je však stabilita týchto fáz závislá aj od mikrobiálne indukovanej chemickej biodeteriorácie, ktorá je charakteristická pre niektoré skupiny mikroorganizmov, je v týchto zložkách životného prostredia esenciálne sledovať okrem mikrobiálnej aktivity aj druhové zloženie mikrobiocenóz.

2. Biologická transformácia mangánu

Ako sme už uviedli, mikroorganizmy sú schopné transformovať mangán redoxnými procesmi alebo chelataciou, v dôsledku ktorých vznikajú aj rôzne nové biogénne fázy¹³. Mikrobiálne indukovaná redoxná transformácia môže prebiehať oboma smermi – oxidáciou rozpusteného mangánu za vzniku nerozpustných oxidov $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ alebo redukciiu nerozpustných oxidov za vzniku rozpustného Mn^{2+} (cit.^{14,15}).

2.1. Mikrobiálna redukcia mangánu

Schopnosť mikroorganizmov redukovať Mn^{IV} je významným geochemickým dejom, ktorý napomáha mobilite mangánu v povrchových vodách a zvodnených horizontoch^{16,17}. Redukcia oxidov mangánu mikroorganizmami prebieha buď nepriamo – bez účasti enzýmov alebo priamo – prostredníctvom vylúčených alebo na membráne viazaných reductáz. Počas nepriamej redukcie slúžia ako redukčné činidlá metabolické produkty mikroorganizmov. Medzi tie patria napríklad mravčany, pyruváty, H_2S , siričitany a oxaláty¹⁸. Mechanizmus priamej (enzymatickej) mikrobiálnej redukcie Mn^{IV} je zvyčajne považovaný za jednokrokový dej, počas ktorého dochádza k prenosu dvoch elektrónov, pričom vzniká Mn^{II} ako finálny produkt reakcie¹⁹. Ale abiotická redukcia MnO_2 prostredníctvom organických redukčných činidiel v neutrálnych podmienkach, resp. elektrochemická redukcia, potvrdzujú vznik Mn^{III} ako medzi produktu reakcie²⁰. V súčasnosti sa preto vedecká komunita skôr prikláňa k názoru, že redukcia Mn^{IV} je dvojkrokový dej, kde počas každého kroku dochádza k transferu jedného elektrónu na MnO_2 , resp. na medzi produkt Mn^{III} (cit.²¹).

Tento dej má významné postavenie aj v energetickom metabolizme niektorých mikroorganizmov (napr. *Alteromonas putrefaciens* MR-1), ktoré využívajú Mn^{IV} ako terminálny akceptor²². Keďže sa však v bežných neutrálnych podmienkach pôd vyskytuje Mn^{IV} v amorfných a kryštalických oxidoch a (oxo)hydroxidoch, je pre mikroorganizmy relatívne komplikované využiť priamu redukciu týchto fáz²³. Preto mikroorganizmy, ktoré sú schopné transformácie biodostupného Mn^{IV} , využívajú rôzne extracelulárne produkty charakteru ligandov, ktoré sú schopné extrahovať mangán komplexolýzou. Vzniknutý organokovový komplex je po bioakumulácii transformovaný reductázami, napr. v periplazmatickom priestore baktérií²⁴.

Odlíšnou stratégiou je využitie elektrónového prenosu prostredníctvom endogénnej alebo exogénnej zlúčeniny, ktorá je najskôr enzymaticky redukovaná. Tá sa použije ako redukčné činidlo v ďalšom kroku (abiotickej) redoxnej transformácie substrátu s Mn^{IV} (cit.²⁵).

2.2. Mikrobiálna oxidácia mangánu

Sumárne prebieha mikrobiálna oxidácia v prítomnosti kyslíka zhodne s abiotickým procesom podľa rovnice (1). Avšak abiotická oxidácia Mn^{II} je oveľa pomalší proces v porovnaní s biologicky indukovanou oxidáciou. Oxidácia Mn^{II} na Mn^{III} alebo na Mn^{IV} je síce termodynamicky zvýhodnená pri pH a parciálnych tlakoch O_2 , ktoré sú špecifické pre povrchové vody (pH 6,5 až 8,5; $pO_2 \sim 21$ kPa), avšak kinetika tejto reakcie je extrémne pomalá²⁶.

Obmedzenie abiotickej oxidácie Mn^{2+} je pravdepodobne spôsobené stabilitou elektrónovej konfigurácie Mn^{2+} $[Ar] 4s^0 3d^5$ (cit.²⁷). Adsorpcia Mn^{2+} na minerálny povrch alebo väzba so silným komplexotvorným činidlom však spôsobuje deštrukciu symetrie tejto konfigurácie a reakcia je rýchlejšia^{14,28}. Preto, kým abiotická oxidácia Mn^{2+} z homogénnych roztokov môže trvať niekoľko rokov, autokatalýza už na vyzrážaných fázach $MnCO_3$ a $Mn(OH)_2$ môže tento proces urýchliť²⁹. Podobne aj sorpcia na povrch iných minerálov urýchľuje oxidáciu v poradí lepidokrokit > goethit > SiO_2 > Al_2O_3 (cit.³⁰). Až 50 % z počiatočnej koncentrácie $7,5 \mu mol\ l^{-1}$ Mn^{2+} sa abioticky oxiduje v rozsahu 200 až 300 dní pri 20 °C v prítomnosti minerálnych fáz, ale do 69 dní mikrobiálnou oxidáciou^{14,31}. Táto schopnosť oxidovať Mn^{II} cez Mn^{III} a následne na Mn^{IV} je charakteristická pre rôzne fylogenetické skupiny baktérií (biogénne oxidov mangánu hubami nie je dostatočne preskúmaným problémom), napr. druhy a izoláty patriace k Firmicutes (*Bacillus subtilis*, *Bacillus* sp. MB-11), Actinobacteria (*Arthrobacter globiformis*), Proteobacteria (*Leptothrix discophora*, *Erythrobacter* sp.) a iné³². Tieto mikroorganizmy oxidujúce mangán sú v prírode bežne zastúpené a kolonizujú rôzne typy habitatov, kde do veľkej miery zrýchľujú prirodzenú, abiotickú oxidáciu mangánu³³. Avšak len časť z nich má charakterizovaný enzým, ktorý je za tento dej zodpovedný.

Medzi najlepšie preskúmaný systém bakteriálnej oxidácie mangánu patrí morský kmeň gram-pozitívnej baktérie *Bacillus* sp. SG-1, ktorý je modelovým organizmom pre výskum oxidácie Mn^{II} (cit.³⁴). V prípade tohto bakteriálneho druhu prebieha oxidácia prostredníctvom Mn^{2+} -oxidoreduktázy MnxG lokalizovanej v exospóriu³⁵, ktorá patrí do skupiny oxidoreduktáz umožňujúcich výmenu elektrónu vďaka redoxnej transformácii Cu^{II}/Cu^I a účinne regulujúcich homeostázu rôznych iných kovov³⁶. Dôsledkom oxidácie Mn^{2+} týmto enzýmom je vznik nerozpustnej vrstvy oxidov Mn^{IV} , ktorými sú spóry baktérii obalené³⁷. Okrem mangánu ovplyvňuje vznik tejto biogénnej fázy aj biogeochemické cykly rôznych iných prvkov v prostredí³⁸.

Oxidácia Mn^{II} na Mn^{IV} však vyžaduje dvojelektrónový transfer, kým skupina enzýmov, ku ktorým

patrí aj Mn^{2+} -oxidoreduktáza MnxG, katalyzujú transfer len jedného elektrónu. Preto sa predpokladalo, že MnxG katalyzuje buď tvorbu Mn^{III} z Mn^{II} alebo Mn^{IV} z Mn^{III} . Experimentálne dôkazy však poukazujú na to, že počas bakteriálnej oxidácie Mn^{II} dôjde k tvorbe metastabilného Mn^{III} medziproduktu, ktorý sa oxiduje na Mn^{IV} (cit.³⁹), pričom každý jeden krok je biokatalyzovaný. Vznikajúci Mn^{III} stabilizujú mikroorganizmy prostredníctvom extracelulárnych komplexotvorných činidiel na dostatočne dlhú dobu, aby mohol byť oxidovaný^{40,41}. Preto sa v experimentoch štúdie kinetiky oxidácie využíva pyrofosfát ($P_2O_7^{4-}$), ktorý je schopný stabilizovať Mn^{3+} v roztoku a vzniknutý komplex je stanoviteľný UV-Vis spektrometriou⁴². V prípade, že počiatočný substrát je pyrofosfátový komplex, rýchlosť vzniku MnO_2 je rovnaká ako v prípade, keď je Mn^{2+} východiskovým substrátom³⁹.

Vznik komplexov Mn^{III} počas bakteriálnej oxidácie má významný vplyv na získavanie železa. Deficit železa pri kmeňoch *Pseudomonas putida* MnB1 a GB-1 vedie k produkcii fluorescenčných pyoverdínov, ktoré komplexujú Fe^{III} . Bakteriálne pyoverdíny však viažu Mn^{III} účinnejšie ako Fe^{III} . Tento konkurenčný vzťah tak zabraňuje ako tvorbe oxidov Mn, tak obmedzuje dostupnosť Fe (cit.^{43,44}).

Siderofóry zároveň podporujú oxidáciu Mn^{II} nepriamo – poskytnutím negatívneho náboja ligandu na Mn^{II} , čo zníži aktivačnú energiu oxidácie a podporuje elektrónový transfer z Mn^{II} na O_2 (cit.^{14,45}). Vzhľadom na to, že biogénne siderofóry sú bežne rozšírené v povrchových vodách^{46,47} a v pôdach⁴⁸, je možné, že ich podiel na oxidácii Mn^{2+} v životnom prostredí je relevantný.

Ďalším nepriamym, mikrobiálne indukovaným mechanizmom oxidácie Mn^{2+} je produkcia oxidačného činidla. Druh *Leptothrix pseudoochraceae* pri aeróbnom raste metabolizáciou glukózy a iných organických substrátov produkuje H_2O_2 . Ten uľahčuje oxidáciu Mn^{2+} za vzniku MnO_2 . Táto reakcia nie je z hľadiska energetického metabolizmu dôležitá, ale umožňuje zníženie koncentrácie pre bunky toxického H_2O_2 (cit.⁴⁹).

3. Environmentálne dôsledky redoxnej (bio)transformácie mangánu

Oxidácia Mn^{II} na Mn^{III} má dôležitý význam v prírode. Mn^{III} je významným oxidantom v prostredí, a je napr. súčasťou čiastkových reakcií fotosyntézy pri oxidácii vody na kyslík⁵⁰. Má tiež nezastupiteľnú funkciu pri degradácii lignínu a polysacharidov drevokaznými mikroorganizmami⁵¹.

Okrem iného získavajú mikroorganizmy prostredníctvom oxidácie rozpustného Mn^{2+} na nerozpustné oxidy Mn^{III} , IV fyzickú bariéru (napr. voči predátorom), zvýšenú toleranciu proti toxickým prvkom, znižuje sa ich expozícia H_2O_2 a niektoré druhy sú schopné oxidáciu využiť aj ako zdroj energie pre svoj metabolizmus⁵². Vďaka zachovaniu redoxných vlastností sú oxidy schopné rozkladať v prírode sa nachádzajúce organické látky a tým zvýšiť prístupnosť uhlíka, z ktorého profitujú aj pôdne mikroorganizmy⁵³. Amorfné a kryštalické formy oxidov mangánu

v anaeróbných podmienkach umožňujú v prítomnosti mikroorganizmov účinnú degradáciu toluénu⁵⁴. Zaujímavé je, že oxidácia toluénu (za súčasnej redukcie Mn^{IV} a produkcie CO₂) bola v prítomnosti kryštalických foriem oxidov mangánu pomalšia. Deteriorácia oxidov komplexolýzou prostredníctvom kyseliny oxálovej alebo nitril-oxetovej taktiež urýchlila oxidáciu toluénu.

Redoxne aktívny intracelulárny mangán napomáha v prípade niektorých anaeróbných druhov znižovať toxicitu kyslíka a zvyšuje rezistenciu spór voči teplu⁵⁵ a ionizujúcemu žiareniu⁵⁶. Zaujímavé je, že dostatočný prísun živín počas kultivácie heterotrofných druhov baktérií *Arthrobacter* sp., *Oceanospirillum* sp. a *Vibrio* sp. obmedzuje akumuláciu vznikajúcich oxidov do biofilmov, resp. do intracelulárnych priestorov buniek. Dochádza však k významnému zrýchleniu oxidácie a rastu feromangánov (zmes Fe₂O₃ a MnO₂) na už vyžrážaných povrchoch^{57,58}. I keď tento jav môže súvisieť s autooxidáciou na povrchoch minerálnych fáz⁵⁹, rôzne štúdie zdôrazňujú, že mikroorganizmy (napr. *Leptothrix* sp.) majú preukázateľnú úlohu pri depozícii feromangánov⁵⁸, resp. oxidov mangánu³⁷.

Vzhľadom na vysokú afinitu biogénnych nízkomolekulových organických metabolitov, vznikajú v dôsledku mikrobiálnej aktivity okrem oxidov rôzne sekundárne organokovové biominerály⁶⁰. Tento mechanizmus prebieha v dvoch krokoch – (i) prostredníctvom redoxolýzy alebo komplexolýzy dochádza k rozpúšťaniu primárnych minerálov a (ii) do roztoku uvoľnené ióny Mn následne precipitujú s vylúčenými metabolitmi mikroorganizmu⁶¹. Najčastejšie je týmto metabolitom oxalát^{62,63}.

Vznik stabilných oxalátov je vnímaný často ako mechanizmus detoxikácie, keďže imobilizované kovy v biogénnom mineráli nie sú pre organizmus dostupné. Vďaka tomu sú schopné mikroorganizmy tolerovať vysoké koncentrácie potenciálne toxických stopových prvkov⁶⁴. Napríklad intenzita produkcie oxalátu priamo koreluje s množstvom Cu²⁺ v prostredí⁶⁵ a keďže sú vysoké koncentrácie kationov Mn pre mikroorganizmy toxické⁶⁶, je pravdepodobné, že tento efekt môže byť podobný aj v prípade Mn²⁺.

Biogénne minerály mangánu (najmä slabo kryštalické fázy) však zároveň poskytujú aj rozsiahly aktívny povrch, ktorý účinne sorbuje stopové kovy, živiny a potenciálne toxické prvky v prostredí⁴⁰. Aj táto vlastnosť biogénnych minerálnych fáz umožňuje mikroorganizmom vyrovnáť sa so stresovými podmienkami prostredia a súvisí s prirodzenou vlastnosťou oxidov mangánu, vďaka ktorej vystupujú v životnom prostredí ako geochemické bariéry.

3.1. Oxidy a (oxo)hydroxidy mangánu ako geochemická bariéra

Správanie sa potenciálne toxických stopových prvkov v pôde nezávisí len od ich chemických vlastností, ale aj od organizmov žijúcich v pôde a podmienok, resp. fyzikálnych a chemických parametrov pôd, ktoré určujú rozsah a charakter transformácie prvkov pri ich vzájomnej interakcii s pôdnymi zložkami. Medzi hlavné faktory, ktoré túto transformáciu a následnú migráciu a reakcie prvkov

ovplyvňujú, patria aj oxidy mangánu⁶⁷. Tie sú mimoriadne reaktívnou zložkou pôd a patria medzi najsilnejšie oxidanty v životnom prostredí. Ich aktívny povrch reguluje sorpčné a redoxné reakcie v širokom rozmedzí pH. Tieto reakcie významne ovplyvňujú špeciáciu, mobilitu a biologickú dostupnosť rôznych esenciálnych a potenciálne toxických stopových prvkov, vrátane Ba, Co, Cu, Ni, Ag, Zn, Pb, Tl a Hg (cit.⁶⁸). Tieto vlastnosti oxidov mangánu, nachádzajúcich sa v pôde, ich predurčujú byť významnou súčasťou prírodných geochemických bariér.

Geochemická bariéra je koncept, ktorý možno definovať ako zónu, v ktorej sa podmienky migrácie prvkov drasticky zmenia, čo má za následok ich podstatnú akumuláciu v tejto špecifickej zóne⁶⁹. Vďaka svojim adsorpčným vlastnostiam súvisiacim s ich veľkým jemným povrchom, variabilitou v povrchovom náboji v závislosti od ich mineralogie a chemického zloženia, ako aj dostupnosti aktívnych sorpčných pozícií sú aj oxidy mangánu jednou z najdôležitejších bariér imobilizujúcou rozpustené stopové prvky v pôdach, sedimentoch a horninách^{70,71}. Mayanna a spol.¹⁵ uvádzajú, že dominujúcou fázou oxidov mangánu prítomných v geochemických bariérach je slabo kryštalický hexagonálny birnessit, ktorý je mineralogicky aj morfológicky podobný δ-MnO₂. Tieto fázy nachádzajúce sa v prírodnom prostredí sú väčšinou biogénneho pôvodu a vznikajú mikrobiálnou oxidáciou Mn²⁺ (cit.⁴⁰). I keď ich vzniku napomáhajú neutrálne a mierne alkalické prostredia, mikroorganizmy katalyzujú oxidáciu mangánu aj v kyslých podmienkach pôd relatívne účinne⁷².

Vďaka ich vlastnosti účinne imobilizovať ióny sa oxidy mangánu využívajú aj ako adsorbenty na odstránenie iónov potenciálne toxických stopových prvkov z odpadových vôd. Najmä biogénne oxidy mangánu majú významné sorpčné vlastnosti pre kationy kovov ako Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ a Cd²⁺ (cit.^{40,73}) a v určitých prípadoch sú dokonca účinnejšie v porovnaní s komerčne dostupnými fázami MnO₂ (cit.⁷³). V kyslých pôdach so zastúpenými fázami ferrihydritu (FeOOH) a birnessitu sa dokonca niektoré kationy kovov (napr. Ba²⁺, Co²⁺ a Cd²⁺) prednostne viažu na oxidy mangánu¹³, čo súvisí s tým, že izoelektrický bod slabo kryštalického birnessitu je okolo pH 2 (cit.⁷⁴), kým ferrihydritu v alkalickom prostredí pri pH 8 (cit.⁷⁵). Redoxne aktívne formy oxidov mangánu navyše ovplyvňujú aj mobilitu a ekotoxickú mnohých prvkov prostredníctvom zmien ich oxidačných stupňov. Sú napr. schopné v dvoch krokoch oxidovať As^{III} na As^V (cit.⁷⁶). Oxidácia As^{III} prostredníctvom redukcie biogénnych oxidov Mn bola pozorovaná v prítomnosti baktérií aj vláknitých húb⁷⁷. Ying a spol. (cit.⁷⁸) uvádzajú, že tento redoxný dej v prítomnosti birnessitu (MnO₂) bol ukončený až vyžrážaním rodochrozitu (MnCO₃) na jeho povrchu. Táto reakcia je z hľadiska životného prostredia prospešná, keďže oxidovaná forma arzenu je menej toxická a ľahšie sa viaže na reaktívnych povrchoch pôdných zložiek v porovnaní s As^{III} (cit.⁷⁹).

Keďže nadmerné koncentrácie týchto iónov v pôde a vo vodných systémoch môžu spôsobiť vážne problémy pre životné prostredie, má význam ich adsorpcie na oxidy mangánu a tiež mechanizmov ich transformácie

v prítomnosti týchto fáz zásadný význam pre zachovanie alebo zlepšenie kvality suchozemských a vodných ekosystémov⁷¹. Zároveň látky, viažuce sa reverzibilne na pôdne zložky adsorpciou, sa môžu v dôsledku zmien vlastností prostredia (vyvolaných biologickou alebo chemickou zložkou) postupne opäť uvoľňovať a stať biodostupnými⁶⁷. Výskum stability oxidov a (oxo)hydroxidov mangánu v prítomnosti mikroorganizmov, ktoré ich dokážu aktívne transformovať, je preto problémom, ktorého poznanie a porozumenie umožňuje zvoliť vhodné stratégie zásahu do životného prostredia, ktoré účinne obmedzia takéto šírenie kontaminácie.

4. Záver

Mikrobiálne indukované redoxné transformácie mangánu v životnom prostredí sú výnimočným fenoménom, ktorý je dôležitý nielen z hľadiska jeho úžitku pre živé organizmy (napr. zdroj energie), ale aj z hľadiska osudu a správania sa rôznych organických a anorganických zlúčenín; a to ako v kontexte zmien v špeciácii mangánu, ale aj s touto transformáciou asociovaných zmien v mobilite a toxicite rizikových látok, resp. ich degradácii v pôdach a sedimentoch. Uvedené len podčiarkuje, že porozumenie komplexnému vzájomnému vzťahu mikroorganizmov a mangánu, ktoré táto práca v kontexte jeho redoxnej transformácie poskytuje, má význam nie len z pohľadu environmentálnej chémie, ale aj ochrany životného prostredia.

LITERATÚRA

- Gilkes R. J., McKenzie R. M., v knihe: *Manganese in Soils and Plants* (Graham R. D., Hannam R. J., Uren N. C., ed.), kap. 2, str. 23. Springer Netherlands, Dordrecht 1988.
- Archibald F. S., Fridovich I.: *J. Bacteriol.* 145, 442 (1981).
- Culotta V. C., Yang M., Hall M. D.: *Eukaryotic Cell* 4, 1159 (2005).
- Robson A. D., v knihe: *Manganese in Soils and Plants* (Graham R. D., Hannam R. J., Uren N. C., ed.), kap. 21, str. 329. Springer Netherlands, Dordrecht 1988.
- Hiller E., Čerňanský S., Tatarková V.: *Sorpcia priemyselných organických látok v pôdach a sedimentoch*. UK Bratislava, Bratislava 2011.
- Remucal C. K., Ginder-Vogel M.: *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16, 1247 (2014).
- Hundal H. S., Singh K., Singh D.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 50, 627 (2019).
- Howe P. D., Malcolm H. M., Dobson S.: *Concise International Chemical Assessment Document 63*. World Health Organization, Geneva 2004.
- Keiluweit M., Nico P., Harmon M. E., Mao J., Pett-Ridge J., Kleber M.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112, E5253 (2015).
- Luther G. W.: *Geomicrobiol. J.* 22, 195 (2005).
- Ivarson K. C., Heringa P. K.: *Can. J. Soil Sci.* 52, 401 (1972).
- Tebo B. M., He L. M., v knihe: *Mineral-Water Interfacial Reactions* (Sparks D., Grondl T. J., ed.), kap. 20, str. 393. American Chemical Society, Washington, DC 1999.
- Mayanna S., Peacock C. L., Schäffner F., Grawunder A., Merten D., Kothe E., Büchel G.: *Chem. Geol.* 402, 6 (2015).
- Morgan J. J.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 35 (2005).
- Zhang H., Li Y., Wang X., Lu A., Ding H., Zeng C., Wang X., Wu X., Nie Y., Wang C.: *Geochem. Trans.* 16, 11 (2015).
- Coates J. D., Ellis D. J., Gaw C. V., Lovley D. R.: *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 49, 1615 (1999).
- Krishnan K. P., Sinha R. K., Krishna K., Nair S., Singh S. M.: *Polar Biol.* 32, 1765 (2009).
- Gadd G. M.: *Microbiology* 156, 609 (2010).
- Hartshorne R. S. a 15 spoluautorů: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 22169 (2009).
- Ruppel D. T., Dexter S. C., Luther I. G. W.: *Corros. Sci.* 57, 863 (2001).
- Lin H., Szeinbaum N. H., DiChristina T. J., Taillefert M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 99, 179 (2012).
- Myers C. R., Nealson K. H.: *Science* 240, 1319 (1988).
- DiChristina T. J., Moore C. M., Haller C. A.: *J. Bacteriol.* 184, 142 (2002).
- Taillefert M., Beckler J. S., Carey E., Burns J. L., Fennessey C. M., DiChristina T. J.: *J. Inorg. Biochem.* 101, 1760 (2007).
- Newman D. K., Kolter R.: *Nature* 405, 94 (2000).
- Saratovsky I., Wightman P. G., Pastén P. A., Gaillard J.-F., Poepelmeier K. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 11188 (2006).
- Nico P. S., Anastasio C., Zasoski R. J.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 4047 (2002).
- Ren H. T., Jia S. Y., Liu Y., Wu S. H., Han X.: *J. Hazard. Mater.* 217-218, 301 (2012).
- Diem D., Stumm W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1571 (1984).
- Davies S. H. R., Morgan J. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 129, 63 (1989).
- Wehrli B., Friedl G., Manceau A., v knihe: *Aquatic Chemistry* (Huang C. P., O'Melia C. R., Morgan J. J., ed.), kap. 5, str. 111. American Chemical Society, Washington, DC 1995.
- Tebo B. M., Bargar J. R., Clement B. G., Dick G. J., Murray K. J., Parker D., Verity R., Webb S. M.: *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 32, 287 (2004).
- Piazza A., Ciancio Casalini L., Pacini V. A., Sanguinetti G., Ottado J., Gottig N.: *Front. Microbiol.* 10, 119 (2019).
- Francis C. A., Tebo B. M.: *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* 1, 71 (1999).
- Francis C. A., Casciotti K. L., Tebo B. M.: *Arch. Microbiol.* 178, 450 (2002).
- Hoegger P. J., Kilaru S., James T. Y., Thacker J. R., Kues U.: *FEBS J.* 273, 2308 (2006).
- Emerson S., Kalthorn S., Jacobs L., Tebo B. M.,

- Nealson K. H., Rosson R. A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1073 (1982).
38. Nicholson W. L., Munakata N., Horneck G., Melosh H. J., Setlow P.: *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 64, 548 (2000).
39. Webb S. M., Dick G. J., Bargar J. R., Tebo B. M.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 5558 (2005).
40. Tebo B. M., Geszvain K., Lee S. W., v kniže: *Geomicrobiology: Molecular and Environmental Perspective* (Loy A., Mandl M., Barton L. L., ed.), kap. 13, str. 285. Springer Netherlands, Dordrecht 2010.
41. Hastings D., Emerson S.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1819 (1986).
42. Kostka J. E., Luther G. W., Nealson K. H.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 885 (1995).
43. Faulkner K. M., Stevens R. D., Fridovich I.: *Arch. Biochem. Biophys.* 310, 341 (1994).
44. Parker D., Morita T., Mozafarzadeh M. L., Verity R., McCarthy J. K., Tebo B.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5672 (2007).
45. Duckworth O. W., Sposito G.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 6037 (2005).
46. Duckworth O. W., Bargar J. R., Sposito G.: *BioMetals* 22, 605 (2009).
47. Mawji E., Gledhill M., Milton J. A., Tarran G. A., Ussher S., Thompson A., Wolff G. A., Worsfold P. J., Achterberg E. P.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 8675 (2008).
48. Holmström S. J. M., Lundström U. S., Finlay R. D., van Hees P. A. W.: *Biogeochemistry* 71, 247 (2005).
49. Dubinina G. A.: *Mikrobiologija* 47, 783 (1978).
50. Zouni A., Witt H. T., Kern J., Fromme P., Krauss N., Saenger W., Orth P.: *Nature* 409, 739 (2001).
51. Glenn J. K., Akileswaran L., Gold M. H.: *Arch. Biochem. Biophys.* 251, 688 (1986).
52. Ehrlich H. L., Salerno J. C.: *Arch. Microbiol.* 154, 12 (1990).
53. Sunda W. G., Kieber D. J.: *Nature* 367, 62 (1994).
54. Langenhoff A. A. M., Brouwers-Ceiler D. L., Engelberting J. H. L., Quist J. J., Wolkenfelt J. G. P. N., Zehnder A. J. B., Schraa G.: *FEMS Microbiol. Ecol.* 22, 119 (1997).
55. Aoki H., Slepecky R. A.: *J. Bacteriol.* 114, 137 (1973).
56. Aoki H., Slepecky R. A.: *Spore Res.* 1973, 93 (1973).
57. Ehrlich H. L.: *Appl. Microbiol.* 11, 15 (1963).
58. Ghiorse W. C.: *Annu. Rev. Microbiol.* 38, 515 (1984).
59. Emerson D., Ghiorse W. C.: *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 4001 (1992).
60. Milová-Žiaková B., Urík M., Boriová K., Bujdoš M., Kolenčík M., Mikušová P., Takáčová A., Matúš P.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 114, 157 (2016).
61. Burford E. P., Fomina M., Gadd G. M.: *Mineral. Mag.* 67, 1127 (2003).
62. Sayer J. A., Gadd G. M.: *Mycol. Res.* 101, 653 (1997).
63. Polák F., Urík M., Matúš P.: *Chem. Listy* 113, 307 (2019).
64. Fomina M., Hillier S., Charnock J. M., Melville K., Alexander I. J., Gadd G. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 371 (2005).
65. Green I. F., Clausen C. A.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 51, 145 (2003).
66. Cheung H. Y., Vitkovič L., Brown M. R. W.: *J. Gen. Microbiol.* 128, 2395 (1982).
67. Čurlík J., Jurkovič E.: *Pedogeochémia*. UK Bratislava, Bratislava 2012.
68. Post J. E.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 96, 3447 (1999).
69. Perel'man A. I.: *Sov. Geogr.* 2, 63 (1961).
70. Coughlin B. R., Stone A. T.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 2445 (1995).
71. Zou W., Zhang J., Li K., Han P., Han R.: *Adsorpt. Sci. Technol.* 27, 549 (2009).
72. Akob D. M., Bohu T., Beyer A., Schäffner F., Händel M., Johnson C. A., Merten D., Büchel G., Totsche K. U., Küsel K.: *Appl. Environ. Microbiol.* 80, 5086 (2014).
73. Nelson Y. M., Lion L. W., Ghiorse W. C., Shuler M. L.: *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 175 (1999).
74. Catts J. G., Langmuir D.: *Appl. Geochem.* 1, 255 (1986).
75. Moon E. M., Peacock C. L.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 104, 148 (2013).
76. Zhang G., Liu F., Liu H., Qu J., Liu R.: *Environ. Sci. Technol.* 48, 10316 (2014).
77. Ozaki T., Wang X., Ohnuki T.: *Geomicrobiol. J.* 30, 559 (2013).
78. Ying S. C., Kocar B. D., Griffis S. D., Fendorf S.: *Environ. Sci. Technol.* 45, 5572 (2011).
79. Ferguson J. F., Gavis J.: *Water Res.* 6, 1259 (1972).
80. Takeno N.: *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tokyo 2005.

B. Farkas, M. Urík, and P. Matúš (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava*): **Manganese Biotransformation by Microorganisms**

The interaction between manganese and microorganisms is a very complex phenomenon which results in changes of manganese (geo)chemical, as well as biological properties. Direct or indirect biological transformation is a physiologically important process, which plays a significant role in the energetic metabolism of some microorganisms as well as in their protection against environmental risk factors. Thus, this work highlights, besides the chemical aspects, also the environmental consequences of the mutual interaction of manganese and microorganisms. This includes the impact of changes in manganese speciation during redox biotransformation on the distribution of its dominant form in the environment, as well as impact on the availability and mobility of other elements.

Keywords: soil, manganese oxides, microscopic filamentous fungi, bacteria, biotransformation