

ORGANICKÉ KYSELINY S NÍZKOU MOLEKULOVOU HMOTNOSŤOU V PÔDNOM PROSTREDÍ

FILIP POLÁK, MARTIN URÍK a PETER MATÚŠ

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedská fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
filip.a.polak@gmail.com

Došlo 24.9.18, prijaté 9.11.18.

Kľúčové slová: organické kyseliny, pôda, rastliny, mikroskopické huby, baktérie

Obsah

1. Úvod
2. Zdroje organických kyselín v pôdach
 - 2.1. Biogénne zdroje organických kyselín
3. Správanie a význam organických kyselín v pôdnom prostredí
 - 3.1. Vplyv na pôdne pH
 - 3.2. Sorpcia na pôdne komponenty
 - 3.3. Rozpúšťanie pôdných minerálov
 - 3.4. Chelatácia potenciálne toxických prvkov
4. Záver

1. Úvod

V zmysle práce¹ považujeme za pôdne organické kyseliny s nízkou molekulovou hmotnosťou (ďalej len „organické kyseliny“) tie prírodné organické látky, ktorých atómová hmotnosť neprekračuje 300 Da a vo svojej molekule obsahujú maximálne tri karboxylové skupiny. Tieto látky predstavujú súčasť labilnej formy organického uhlíka pôdnej organickej hmoty a v závislosti od typu pôdy sa v literatúre môžeme stretnúť s rôznymi polčasmi rozkladu týchto látok. Napríklad Oburger a spol.² určili polčas rozkladu v štyroch poľnohospodárskych pôdach pre kyseliny šťaveľovú, malónovú, jablčnú, citrónovú, a shikimovú priemerne na 5,9 h. Jones a spol.³ uvádzajú polčas rozkladu kyseliny jablčnej pôsobením mikroorganizmov v kyslých lesných pôdach na 1,7 h. V povrchovom humusovom horizonte lesnej pôdy zasa predpokladáme polčas rozkladu kyseliny citrónovej približne 6 h (cit.⁴).

Aj vďaka ich relatívne ľahkej biodegradovateľnosti tvoria organické kyseliny v pôde len nízky podiel rozpustného organického uhlíka (DOC). Strobel a spol.⁵ zistili, že

v pôdnej vode hlinitých a piesočnatých pôd tvorí uhlík v organických kyselinách maximálne 6 % z DOC. Krzyszowska a spol.⁶ uvádzajú, že v lyzimetrickej vode z lesnej pôdy bol podiel kyseliny octovej v DOC maximálne 2 % a podiel ostatných organických kyselín (mravčia, šťaveľová, citrónová) neprekročil 0,15 %. Napriek tomu predstavuje prítomnosť organických kyselín dôležitý faktor ovplyvňujúci viaceré významné (geo)chemické a biochemické procesy v pôdach, vrátane sprístupňovania živín pre rastlinné organizmy, detoxikáciu potenciálne toxických prvkov⁷ alebo produkciu CO₂ (cit.²). Vzrastajúci záujem o tieto prírodné zlúčeniny však ukazuje, že ich význam v pôde nie je zďaleka pochopený, pretože existujú predpoklady i pre ich komplexnejšie funkcie. Kyselina malónová by napr. mohla tlmiť aktivitu niektorých mikroorganizmov⁸, jednoznačné dôkazy však chýbajú.

2. Zdroje a obsahy organických kyselín v pôdach

Zdroj organických kyselín v pôdach je primárne viazaný na biologickú (produkčnú) aktivitu rastlín a mikroorganizmov. Z globálneho hľadiska sú ďalšie zdroje organických kyselín v pôdach zanedbateľné, aj keď lokálne môžu zohrávať určitý význam. Ich zdrojom však môže byť aj výluh z opadanky. Tomu by nasvedčovala pozitívna, štatisticky významná korelácia obsahu organických kyselín v opadanke a vrchných 2 cm pôdneho profilu, ktorú uvádzajú Dormaar a Willms⁹. Intenzívna mineralizácia počas rozkladu organickej hmoty môže však minimalizovať význam tohto zdroja. Pohlman a McColl¹⁰ stanovili v extraktoch z vrchnej vrstvy čerstvej opadanky rôznych rastlinných druhov až do 342 μmol l⁻¹ kyseliny šťaveľovej a 150 μmol l⁻¹ kyseliny jablčnej. V nižšej, čiastočne rozloženej vrstve však boli obsahy spomínaných organických kyselín extrahovateľných roztokom HNO₃ bezvýznamné.

Do pôd sa organické kyseliny môžu rovnako dostávať vlhkou depozíciou z dažďovej vody alebo vzdušnými aerosólmi. Hmla v urbánnej oblasti môže obsahovať kyseliny mravčiu a octovú až v koncentráciách približne 1,1 a 1,5 mmol l⁻¹ (cit.¹¹).

Ako sme už skôr uviedli, dominantnými zdrojmi organických kyselín v pôdach sú najmä koreňové exudáty, produkty mikrobiálneho rozkladu, mikrobiálne metabolity a tiež bunkový materiál, ktorý sa do prostredia pôd vylieva po lýze buniek¹². Z týchto dôvodov je najvyššia koncentrácia organických kyselín v pôdach lokalizovaná najmä v oblasti rizosféry rastlín¹³, resp. v najbližšom okolí koreňových vláskov rastlín, hýf húb alebo bakteriálnych buniek¹⁴. Na základe matematických simulácií odhadli

Jones a spol.¹⁵ koncentráciu organických kyselín vo vzdialenosti do 1 mm od koreňa v priemere na $0,07 \mu\text{mol cm}^{-3}$ pôdy. Obsah vyšší než $1,2 \mu\text{mol cm}^{-3}$ pravdepodobne signalizuje prítomnosť fyziologického stresora, napríklad obmedzenú dostupnosť živín (najmä P), resp. prítomnosť potenciálne toxického prvku¹⁵. Na obsah organických kyselín v pôdach ďalej vplyva fyzikálno-chemická charakteristika pôd, ročné obdobie odberu a druhové zloženie mikrobiocenózy či fytoocenózy¹⁶. Na ilustráciu uvádzame v tab. I kvantitatívne a kvalitatívne údaje o organických kyselinách v rizosfére rôznych druhov rastlín.

Značné variability v obsahoch organických kyselín boli stanovené aj v pôdnom roztoku. Kým viacerí autori^{5,6} uvádzajú, že koncentrácie di- a trikarboxylových kyselín dosahujú v pôdnom roztoku maximálne hodnoty $50 \mu\text{mol l}^{-1}$, môže v niektorých prípadoch byť ich obsah významne vyšší. Van Hees a spol.¹⁷ stanovili v pôdnom roztoku $0,37 \text{ mmol l}^{-1}$ kyseliny citrónovej a až $6,7 \text{ mmol l}^{-1}$ kyseliny jantárovej. Monokarboxylové kyseliny majú v pôdnych roztokoch zvyčajne vyššie obsahy, napr. kyselina mravčia $98\text{--}415 \mu\text{mol l}^{-1}$, kyselina octová $93\text{--}1664 \mu\text{mol l}^{-1}$ (cit.¹⁸).

Variabilita obsahov organických kyselín v pôdach (tab. II) je podmienená aj vlastnosťami použitého extrakčného činidla alebo techniky na separáciu organických kyselín. Kým extrakciou organických kyselín destilovanou vodou získame len „mobilnú“ frakciu organických kyselín, kyslou extrakciou, napr. pomocou NaH_2PO_4 , získame aj organické kyseliny sorbované na pôdne zložky¹⁴. Pretrepávaním vzorky môže navyše dochádzať ku kontaminácii organickými kyselinami z poškodených buniek mikroorganizmov a rastlinných zvyškov¹³. Preto by sme mali informácie o koncentrácii organických kyselín v pôdnej vzorke chápať ako sumu frakcií. Totálna koncentrácia by mala pozostávať z (1) frakcie voľných organických kyselín v pôdnom roztoku, (2) naviazanej frakcie, napr. na minerálne fázy alebo sorbovanú na pôdne zložky v dôsledku povrchovej komplexácie a z (3) frakcie organických kyselín vo vnútri organizmov.

2.1. Biogénne zdroje organických kyselín

Pôdne organické kyseliny lokalizované v rizosfére pochádzajú v značnej miere z koreňových exudátov¹⁹. Typicky sú to kyseliny mravčia, octová, šťaveľová, citrónová, mliečna, jablčná a fumarová (tab. III). Zastúpenie organických kyselín v koreňových exudátoch je druhovo špecifické, ale mení sa aj v závislosti od času a rastového štádia rastliny. Zároveň môžu organické kyseliny predstavovať odpoveď na prítomnosť fyziologického stresora, akým je napr. nedostatok živín^{20,21}. Rizosféra rastlín zároveň predstavuje časť pôdneho prostredia s vysokou mikrobiálnou aktivitou, kde gram pôdy môže obsahovať aj viac ako 10^{12} bakteriálnych buniek²². Z bakteriálnych kmeňov bola pozorovaná schopnosť významnej produkcie kyselín šťaveľovej, glykolyvej, malónovej, jantárovej²³, octovej, mliečnej, izovalerovej a izomaslovej²⁴ rodmi *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhizobium* či *Enterobacter*. V environmentálne relevantných množstvách produkujú organické kyseliny aj mikroskopické vláknité huby, najmä rody *Aspergillus*, *Penicillium* a *Rhizopus*, vďaka čomu sú ich kmene využívané i v priemyselnej produkcii²⁵. Napríklad celosvetovú produkciu kyseliny citrónovej zaisťujú skoro výlučne kmene druhu *Aspergillus niger*, za rok 2007 to predstavovalo približne $1,6 \cdot 10^6 \text{ t}$ (cit.²⁶). U kmeňov tohto druhu bola pozorovaná schopnosť produkovať okrem kyseliny citrónovej i kyselinu mravčiu, octovú, šťaveľovú, propiónovú, malónovú, mliečnu, maslovú, izomaslovú, jablčnú, fumarovú, itakónovú, vinnu, jantárovú, glukónovú a askorbovú²⁷.

Mikroorganizmy zaisťujú prísun organických kyselín do pôdneho prostredia priamo, prostredníctvom svojej metabolickej aktivity, alebo nepriamo, vylučovaním enzýmov uľahčujúcich proces rozkladu biopolymérov rastlinného pôvodu²⁸. Napr. kyselina šťaveľová predstavuje dôležitý faktor pri získavaní živín (napr. P a Fe), rovnako sa podieľa na procesoch vzniku voľných radikálov, precipitácie Ca a Mn, hydrolýzy pektínu alebo iných rastlinných polymérov²⁹. Jej komplexný význam je najvýraznejší pri

Tabuľka I
Koncentrácie aniónov organických kyselín izolovaných z rizosféry rôznych druhov rastlín

Vzorka	Anióny organických kyselín	Koncentračný rozsah	Lit.
<i>Picea glauca</i> a <i>Abies lasiocarpa</i>	šťavelan, octan, mliečnan, jablčnan, mravčan	$0,1\text{--}297,2 \text{ nmol g}^{-1}$	69
<i>Glycine max</i> , <i>Vigna unguiculata</i> a <i>Zea mays</i>	citran	$4\text{--}17 \mu\text{mol g}^{-1}$	21
<i>Pinus maasoniana</i>	citran, jablčnan, mliečnan, octan, šťavelan,	$2\text{--}22 \mu\text{mol g}^{-1}$	70
<i>Cicer arietinum</i>	citran, jablčnan	do $4,7 \mu\text{mol g}^{-1}$	71
<i>Trifolium repens</i>	octan, mliečnan, jablčnan	$2,5\text{--}20,6 \mu\text{g g}^{-1}$	51
<i>Lupinus albus</i>	citran	$47 \mu\text{mol g}^{-1}$	41

Tabuľka II

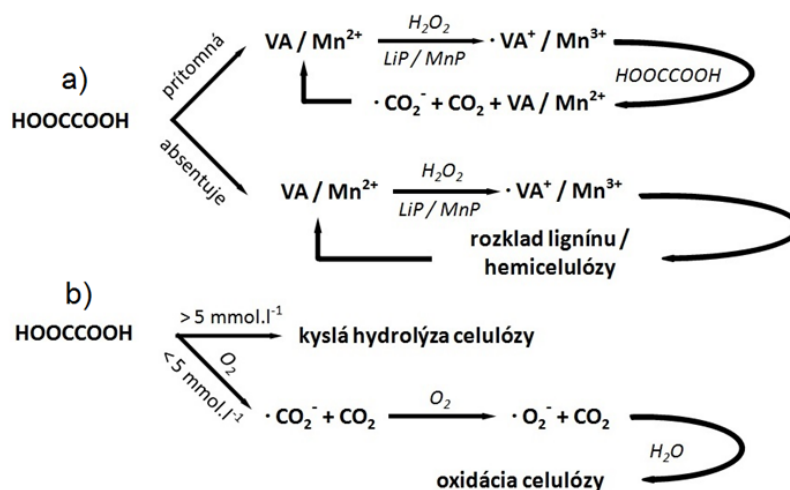
Koncentrácie organických kyselín v lesných pôdach získaných pomocou rôznych techník extrakcie ($\mu\text{mol l}^{-1}$)

Anióny organických kyselín	Waithaisong a spol. ⁷²	Ali a spol. ⁷³	Nardi a spol. ⁷⁴	Strobel a spol. ⁵	Krzyszowska a spol. ⁶
Mravčan				1,1–36	0,2–0,4
Octan				0,2–60,2	0,4–8,0
Pyrohroznan		0,6–12,9			
Mliečnan		0,3–2,0		0,9–152	
Velerát				0,9–11,7	
Šťavelan	89–121	0,08–0,6	2,6–615	0,4–11,4	0,4–6,0
Malónan	82–217	0,3–0,03			0,5–16,0
Jantaran		0,2–2,1	81–371	0,3–1,4	
Jablčnan	123–339	0,5–30,1	1,5	0,1–20,2	
Vínan		0,1	3,4–266		
Fumarát		0,3–8,8	0,02–1,8		
Citran	5,5–16,3	0,3–252,4	10,4–448	0,1–34,2	0,2–2,0
Oxoglutaran		0,1–2,3			
Izocitran		0,7–4,7			
Shikimát		20,8			
Metóda extrakcie ^a	A	B	C	D	D

^aA – alkalická extrakcia v $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH, B – trepanie v zmesi 10 mmol l^{-1} K_2HPO_4 s metanolom, C – trepanie s deionizovanou vodou s následnou centrifugáciou, D – centrifugácia

rozklade rastlinných polysacharidov obsiahnutých v dreve. Jej úlohu u húb spôsobujúcich hnilobu opisuje schéma na obr. 1. Túto dikarboxylovú kyselinu môžu drevokazné

huby získavať enzymatickým rozkladom celulózy a hemicelulózy a následne ju metabolizovať na iné substráty alebo ju využiť v rôznych extracelulárnych procesoch.



Obr. 1. Význam kyseliny šťaveľovej u drevokazných húb v (a) enzymatických (b) neenzymatických procesoch rozkladu rastlinných biopolymérov; veratrylalkohol (VA), veratrylalkoholový radikál (VA^+), lignín peroxidáza (LiP), mangán peroxidáza (MnP), mravčanový radikál (CO_2^-), superoxidový radikál (O_2^-)

Tabuľka III

Koncentrácie organických kyselín v koreni rôznych rastlinných druhov ($\mu\text{mol g}^{-1}$)

Anióny organických kyselín	Javed a spol. ⁷⁵	Dresler a spol. ⁷⁶	Nambu a spol. ⁷⁷	Neumann a Römheld ⁷⁸	Fougère a spol. ⁷⁹
Mravčan	21,7		202,5		
Octan	10,8		1185,0		
Propiónan			67,5		
Mliečnan			390,0		0,3
Šťavelan	32,7		817,5		
Malónan				6,1	4,0
Jantaran	3,4	0,05			0,7
Jablčnan	15,6	0,4	645,0	0,4–6,8	6,4
Vínan		0,2			
Fumarát			52,5	0,05	0,09
Glutamát	2,3				
Citran	4,4	0,07	885,0	0,7–2,5	11,4
Shikimát			5070,0	0,02	
Rastlinný druh	<i>Zea mays</i>	<i>Zea mays</i>	<i>Pinus sylvestris</i>	<i>Triticum aestivum</i> , <i>Lycopersicon esculentum</i> , <i>Cicer arietinum</i> , <i>Lupinus albus</i>	<i>Medicago sativa</i>

Pri ideálnej koncentráciách okolo 1 mmol l^{-1} môže vystupovať ako substrát pre vznik radikálov umožňujúcich oxidáciu celulózy alebo lignínu. Koncentrácia nad 5 mmol l^{-1} ale túto oxidáciu obmedzuje v dôsledku vychytávania radikálov šťavelanmi^{30,31}. V tomto prípade dochádza k rozkladu celulózy najmä v dôsledku kyslej hydrolyzy zapríčinennej H^+ sprostredkovaným transportom šťavelanových iónov von z hýf.

V iných prípadoch môže šťavelan enzymatické procesy rozkladu lignínu dokonca narušovať. Uskutočňuje sa to v dôsledku premeny Mn^{3+} a veratrylalkoholového radikálu vznikajúcich enzymatickou aktivitou lignín peroxidázy a mangán peroxidázy späť na vstupný substrát Mn^{2+} a veratrylalkohol šťavelanom vyvolanou redukciou, kvôli čomu ich nie je možné využiť pri degradácii lignínu a hemicelulózy³¹. Huba preto tomuto predchádza enzymovou aktivitou, čím udržiava stabilnú koncentráciu šťavelanou³².

Takmer 60 % mikrobiálne produkovaných organických kyselín môže spätne vstupovať do respiračného cyklu³³, pričom z toho viac ako polovica je mineralizovaných a zvyšok zabudovaný do novej biomasy. Organické kyseliny sa z pôdneho roztoku môžu sorbovať na pôdne koloidy, vďaka čomu sa ich biodostupnosť obmedzuje³⁴. Mineralizácia organických kyselín prebieha oveľa rýchlejšie v organických povrchových horizontoch než v pôdach s nízkym obsahom organickej hmoty. Miera rozkladu v oblasti rizosféry je pritom až trojnásobne rýchlejšia ako mimo nej³. Rozklad pritom prebieha v dvoch fázach.

V prvej dochádza k rýchlemu rozkladu organických kyselín mikroorganizmami, zatiaľ čo v druhej fáze dochádza k jeho spomaleniu v dôsledku zakomponovania do mikrobiálnej biomasy alebo sorpcie na pôdnu fázu³⁵. Stanovenie rýchlosti rozkladu po vstupe do druhej fázy je potom veľmi problematické. Oburger a spol.² určili polčas rozkladu kyseliny šťaveľovej, malónovej, jablčnej, citrónovej a shikimovej v prvej fáze na 13; 3,3; 1,9; 7,7 a 3,6 h, kým v druhej fáze tento čas odhadujú na 7–30 h. V dôsledku týchto (biologických) faktorov by mali byť získané údaje o obsahoch organických kyselín v pôdnom prostredí interpretované s opatrnosťou. „Okamžitý“ obsah môže byť totiž vďaka mikrobiálnej resorpcii a mineralizácii v čase po odbere pôdnej vzorky významne premenlivý.

3. Význam organických kyselín v pôdnom prostredí

Organické kyseliny v pôde zastávajú viaceré funkcie. Tie vo veľkej miere súvisia so schopnosťou organických kyselín a ich aniónov tvoriť komplexy s kationmi (polo)kovov, vďaka čomu modifikujú najmä fyzikálno-chemické vlastnosti pôd a dostupnosť živín^{36,37}. Biogénne organické kyseliny uvoľnené rastlinami do rizosféry zároveň ovplyvňujú rast autochtónnych baktérií a vystupujú ako chemický atraktant pre niektoré druhy bičíkatých baktérií a vláknitých húb³⁸.

3.1. Vplyv na pôdne pH

Napriek tomu, že by sa na prvý dojem mohlo zdať, že eflux organických kyselín bude viesť k znižovaniu pH rizosféry, aj vďaka čomu by sa z pôdnych minerálnych fáz mobilizovali nedostupné prvky²⁴, je účasť organických kyselín pri acidifikácii len nepriama. Do extracelulárneho priestoru rastlinnej alebo mikrobiálnej bunky môžu byť organické kyseliny transportované buď pasívnymi transportnými mechanizmami, ktoré závisia od permeability membrány a pH cytosolu³⁹, alebo aktívnym transportom v smere elektrochemického gradientu sprostredkovaným vylučovaním H^+ cytoplazmatickými H^+ -ATP-ázami²⁰. Väčšina organizmov udržuje pH cytosolu blízko neutrálnej oblasti nezávisle od okolitého prostredia, napr. pH 7,55 v hýfách mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*⁴⁰. Preto organické kyseliny opúšťajú bunku ako disociované anióny. Za acidifikáciu bezprostredného okolia organizmu v pôde preto zodpovedá kotransport H^+ , ktorý zaisťuje spomínaný pozitívny gradient pri efluxe aniónov organických kyselín z cytosolu buniek. Korene bôbu (*Lupinus albus*) a repky (*Brassica napus*) vylučujú organické kyseliny v dostatočne veľkej miere na to, aby sprievodný eflux H^+ znížil pH zo 7,5 na 4,8 (cit.⁴¹) alebo zo 6,5 na 4,1 (cit.⁴²). Petersen a Böttger⁴³ experimentálne potvrdili, že organické kyseliny prispievajú k acidifikácii maximálne 0,3% príspevkom H^+ . Skutočnosť, že organické kyseliny opúšťajú bunku ako disociované anióny, znamená, že budú mať skôr tendenciu správať sa ako zásada a vychytávať voľne H^+ z pôdy, v dôsledku čoho bude dochádzať k zvyšovaniu pH (cit.⁴⁴). Iným spôsobom, akým organické kyseliny môžu vplývať na zmenu pôdneho pH, je mikrobiálne indukovaná dekarboxylácia organických kyselín, ktorá rovnako vedie k spotrebe H^+ . V tejto súvislosti bol pozorovaný nárast pôdneho pH o 0,85 oproti kontrole ($P < 0,001$) počas rozkladu citranu alebo jablčnanu⁴⁵. K tomuto záveru prišli aj Xu a spol.⁴⁶, ktorý tiež pozorovali zvýšenie pH počas rozkladu rastlinných zvyškov v pôde.

3.2. Sorpcia na pôdne komponenty

Sorpcia organických kyselín na tuhú fázu pôd sa uskutočňuje vďaka reaktívnej karboxylovej skupine veľmi rýchlo. Jones a Brassington⁴⁷ pozorovali sorpciu viac ako 80 % organických kyselín na pôdne komponenty už počas 10 min. Preto sa dá predpokladať, že približne rovnaké množstvo uvoľnených organických kyselín z koreňa rastlín alebo mikrobiálnych buniek bude okamžite naviazaných na pôdne zložky. Sorpciu môže rovnako sprostredkovať aj hydroxylová, resp. iná funkčná skupina v reťazci.

Na sorpciu organických kyselín má významný vplyv najmä mineralogické zloženie pôd a jej chemické vlastnosti. Obsah amorfných fáz Al- alebo Fe-oxohydroxidov určili Fujii a spol.⁴⁸ ako zásadný v dôsledku významnej pozitívnej štatistickej korelácie sorpčnej kapacity citranu, šľavelanu a octanu na rôzne typy pôd ($r = 0,76$ až $0,86$; $P < 0,01$). Sorpčná kapacita rôznych typov pôd pre najbežnejšie organické kyseliny zachováva trend kyselina šľave-

lová > citrónová > jablčná >> octová (cit.^{47,49}).

Účinnosť viazania organických kyselín na pôdne zložky ovplyvňuje ich difúziu do pôdnych roztokov a migráciu v pôdnom profile. Teoretické modely preto naznačujú, že slabo viažuce kyseliny (napr. kyselina octová) môžu migrovať do vzdialenosti viac ako 5 mm od koreňov rastlín⁵⁰. Väčšina organických kyselín bude však imobilizovaná už vo vzdialenosti okolo 1 mm (cit.¹⁵). Oburger a spol.² experimentálne zistili štatisticky významné rozdiely v schopnosti organických kyselín sorbovať sa na poľnohospodárske pôdy. Z ich výsledkov vyplýva, že organické kyseliny sa zo skúmaných pôd sorbovali lepšie na podzolovú pôdu ($P < 0,05$) a andozol ($P < 0,001$), pričom priemernú sorpčnú kapacitu testovaných pôd stanovili pre šľavelan, jablčnan a citran na 2,3 ($P < 0,05$); 1,8 a 1,6 mmol kg^{-1} .

Anióny organických kyselín sú v konkurenčnom vzťahu o sorpčné miesta s inými záporne nabitými živinami v pôdnom prostredí. Preto vyvoláva vylučovanie organických kyselín v pôde desorpciu týchto živín alebo obmedzuje ich imobilizáciu v dôsledku naviazania na pôdne zložky^{47,51}. Sorpcia organických kyselín rovnako ovplyvňuje aj mieru fixácie organického uhlíka a tvorby CO_2 (cit.²), keďže významný podiel biopristupných organických kyselín v pôdach podlieha mineralizácii⁴⁸. V dôsledku sorpcie kyseliny citrónovej na povrch oxohydroxidov Fe alebo Al pozorovali Jones a Edwards⁵² len jej zanedbateľnú biodegradáciu.

3.3. Rozpúšťanie pôdnych minerálov

Syntéza a uvoľňovanie organických kyselín, resp. ich aniónov, organizmami súvisí s ich snahou sprístupniť anorganické živiny v pôdnom prostredí. Účinnosť 1 mM kyseliny šľaveľovej v extrakcii fosforečnanu z apatitu, najbežnejšieho fosforečnanového minerálu v pôde, je pri pH 4 o celý rád vyššia v porovnaní s roztokom HCl (cit.⁵³). V závislosti od koncentrácie organických kyselín sa môže účinnosť rozpúšťania fosfátov do pôdneho roztoku zvýšiť až 1000 násobne⁵⁴. Schopnosť mobilizovať živiny v pôdnom prostredí pripisujeme komplexotvorným vlastnostiam organických kyselín⁵⁵, ale aj nábojom podmieneným výmenným reakciám. Anióny organických kyselín sú totiž schopné vytláčať niektoré živiny zo sorpčných miest na pôdnych koloidoch⁵⁶. Anióny organických kyselín tak prispievajú k mobilizácii živín priamou komplexolýzou minerálnych substrátov, ale aj konkurenciou o sorpčné pozície iných aniónov. Napríklad v kyslých pôdach konkurujú anióny organických kyselín o väzbové miesta na pôdnych koloidoch fosforečnanom, čím sa ich mobilita v pôdnom prostredí zvyšuje⁷.

Ak je fosforečnan viazaný na povrchu $Al(OH)_3$, môže byť nahradený aniónom organickej kyseliny na základe rôznej afinity k hliníku, no ak je viazaný na amorfný Al_2O_3 , fosforečnan bude mobilizovaný ako následok komplexácie Al^{3+} s organickou kyselinou⁵⁷.

Komplexotvorné vlastnosti organických kyselín a ich iónov sú ovplyvnené počtom karboxylových skupín

v reťazci. Kým monokarboxylové kyseliny majú veľmi slabú schopnosť stabilne viazať (polo)kovy, kyseliny s vyšším počtom skupín sú schopné s kationmi tvoriť relatívne stabilné cheláty⁵⁸. Mobilizácia iónov z minerálnych fáz a následná chelatácia organickými kyselinami je často uľahčená aktivitou H^+ , ktorých prítomnosť je spriaznená s transportom aniónov organických kyselín z organizmov.

Účinnosť uvoľňovania živín z tuhých fáz ovplyvňujú vo významnej miere aj mineralogické vlastnosti substrátov. Organické kyseliny rýchlo a účinne uvoľňujú železo viazané v $Fe(OH)_3$, zatiaľ čo z Fe_2O_3 a Fe_3O_4 ho mobilizujú len veľmi pomaly¹⁵. Z experimentálnych dát vyplýva, že 1 μmol kyseliny citrónovej mobilizuje 0,01–0,3 μmol Fe (cit.¹⁵). Jones a spol.¹⁵ v tejto súvislosti rovnako pozorovali, že z amorfného $Fe(OH)_3$ s viazaným fosforečnanom sa na približne každý 1 $\mu\text{mol l}^{-1}$ desorbovaného fosforečnanu mobilizuje 1 $\mu\text{mol l}^{-1}$ prevažne Fe^{3+} -citránu. Preto môže byť veľká časť Fe v pôdnom roztoku viazaná v komplexe s organickými kyselinami, najmä citranom alebo s jablčnanom¹⁵.

Rozpúšťanie ióny sorbujúcich pôdnych fáz, akými sú oxohydroxidy Al, Fe alebo Mn, pôsobením organických kyselín však nevyhnutne povedie aj k mobilizácii nežiaducich, potenciálne toxických prvkov, ktoré sú v týchto fázach viazané⁵⁹. Vznik nových biominerálnych fáz pritom môže mať za následok zotrvanie potenciálne toxického prvku v jeho mobilnej podobe. Formácia Fe-šľavelanu efektívne znemožňuje tvorbu nerozpustných foriem As zabránením vzniku nových Fe-oxidov, na ktorý by sa imobilizoval⁶⁰.

Táto schopnosť mikroorganizmov rozpúšťať minerály prostredníctvom svojich metabolitov rovnako predstavuje v súčasnej ére ekologicky šetrných postupov veľmi atraktívnu možnosť získavania surovín^{61–63}.

3.4. Chelatácia potenciálne toxických prvkov

V dôsledku zvýšeného obsahu rôznych potenciálne rizikových prvkov v pôdnom prostredí vyvinuli niektoré druhy organizmov rôzne mechanizmy rezistencie, ktoré im umožňujú sa adaptovať na prítomnosť týchto chemických stresorov. Medzi tieto mechanizmy patrí aj tvorba biogénnych organických molekúl schopných tvoriť komplexy s rizikovými prvkami v bunkách alebo v extracelulárnom prostredí. Vďaka tomu, že organické kyseliny vystupujú v pôde prevažne ako anióny, reagujú s kationmi kovov za vzniku organokovových komplexov s rôznou stabilitou⁶⁴. S touto vlastnosťou dávame do súvisu najmä dvojmocné a trojnocné anióny, akými sú šľavelan, jablčnan a citran^{36,56}. Kation (polo)kovu môže v dôsledku cheletácie ďalej migrovať, čo má za následok jeho redistribúciu v pôdnom profile, prípadne jeho imobilizáciu v bunke ako organokovový chelát⁶⁵.

Voči fyto toxickému pôsobeniu Al reaguje pšenica (*Triticum aestivum*) nadprodukciou kyseliny maleinovej, citrónovej a jablčnej⁶⁶. Podobný mechanizmus detoxikácie Al je realizovaný aj v mikroorganizmoch. Napríklad kmeň mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger*

v dôsledku bioextrakcie Al z prírodnej zmesi hlinitokremičitanov významne zvýšil produkciu kyseliny citrónovej⁶⁷.

Zmeny chemického vystupovania katiónu potenciálne toxického kovu vďaka komplexácii s organickou kyselinou však môžu viesť aj k zmenám účinnosti bioakumulácie nežiaduceho prvku. Han a spol.⁶⁸ uvádzajú, že množstvo prijatého Cd kukuricou (*Zea mays*) koreluje so zvyšujúcim sa obsahom chelátovaného Cd, vďaka čomu sa jeho príjem oproti kontrole približne zdvojnásobil.

4. Záver

Organické kyseliny s nízkou molekulovou hmotnosťou predstavujú prirodzenú súčasť pôd a sedimentov, kam sa dostávajú predovšetkým z biotických zdrojov, akými sú rastliny, huby, baktérie, prípadne z biologicky indukovaného rozkladu organickej hmoty. Organizmy tieto organické látky produkujú predovšetkým za účelom zvýšenia mobility makro- a mikronutrientov, no rovnako im slúžia pri rozklade organických biopolymérov alebo za účelom neutralizácie potenciálne toxických prvkov. Možnosť aplikácie biogénnych organických kyselín i mimo prostredia pôdy zároveň v súčasnej ére ekologických prístupov zvyšuje atraktivitu týchto organických látok i z priemyselného hľadiska.

Práca vznikla v rámci riešenia projektu, ktorý je finančne podporovaný grantom Vedeckej grantovej agentúry ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0146/18.

LITERATÚRA

- McFee W. W., Kelly J. M. (ed.): *Carbon forms and functions in forest soils*. Soil Science Society of America, Madison USA 1995.
- Oburger E., Kirk G. J. D., Wenzel W. W., Puschenreiter M., Jones D. L.: *Soil Biol. Biochem.* 41, 449 (2009).
- Jones D. L., Prabowo A. M., Kochian L. V.: *Plant Soil* 182, 239 (1996).
- Van Hees P. A. W., Jones D. L., Godbold D. L.: *Soil Biol. Biochem.* 34, 1261 (2002).
- Strobel B. W., Bernhoft I., Borggaard O. K.: *Plant Soil* 212, 115 (1999).
- Krzyszowska A. J., Blaylock M. J., Vance G. F., David M. B.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 1565 (1996).
- Hocking P. J.: *Adv. Agron.* 74, 63 (2001).
- Li J., Copeland L.: *Phytochemistry* 54, 585 (2000).
- Dormaar J. F., Willms W. D.: *J. Range Manage.* 45, 152 (1992).
- Pohlman A. A., McColl J. G.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 265 (1988).
- Millet M., Wortham H., Sanusi A., Mirabel P.: *Sci. Total Environ.* 206, 57 (1997).
- Dakora F. D., Phillips D. A.: *Plant Soil* 245, 35 (2002).

13. Jones D. L.: *Plant Soil* 205, 25 (1998).
14. Jones D. L., Dennis P. G., Owen A. G., Van Hees P. A. W.: *Plant Soil* 248, 31 (2003).
15. Jones D. L., Darrah P. R., Kochian L. V.: *Plant Soil* 180, 57 (1996).
16. Strobel B. W., Borggaard O. K., Hansen H. C. B., Andersen M. K., Raulund-Rasmussen K.: *Eur. J. Soil Sci.* 56, 189 (2005).
17. Van Hees P. A. W., Andersson A. M. T., Lundström U. S.: *Chemosphere* 33, 1951 (1996).
18. Strobel B. W., Hansen H. C. B., Borggaard O. K., Andersen M. K., Raulund-Rasmussen K.: *Biogeochemistry* 56, 1 (2001).
19. Shi S., Condron L., Larsen S., Richardson A. E., Jones E., Jiao J., O'Callaghan M., Stewart A.: *Environ. Exp. Bot.* 70, 131 (2011).
20. Badri D. V., Vivanco J. M.: *Plant Cell Environ.* 32, 666 (2009).
21. Nwoke O. C., Diels J., Abaidoo R., Nziguheba G., Merckx R.: *Afr. J. Biotechnol.* 7, 3620 (2008).
22. Foster R. C.: *Biol. Fertil. Soils* 6, 189 (1988).
23. Adeleke R., Cloete T. E., Khasa D. P.: *World J. Microbiol. Biotechnol.* 28, 1057 (2012).
24. Calvaruso C., Turpault M. P., Frey-Klett P.: *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1258 (2006).
25. Tkacz J. S., Lange L., (ed.): *Advances in Fungal Biotechnology for Industry, Agriculture, and Medicine*. Springer US, Boston USA 2004.
26. Berovic M., Legisa M.: *Biotechnol. Annu. Rev.* 13, 303 (2007).
27. Liaud N., Giniés C., Navarro D., Fabre N., Crapart S., Gimbert I. H., Levasseur A., Raouche S., Sigoillot J.-C.: *Fungal Biol. Biotechnol.* 1, 1 (2014).
28. Huang X. F., Chaparro J. M., Reardon K. F., Zhang R., Shen Q., Vivanco J. M.: *Botany* 92, 267 (2014).
29. Green F., Highley T. L.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 39, 113 (1997).
30. Kaneko S., Yoshitake K., Itakura S., Tanaka H., Enoki A.: *J. Wood Sci.* 51, 262 (2005).
31. Shimada M., Akamtsu Y., Tokimatsu T., Mii K., Hattori T.: *J. Biotechnol.* 53, 103 (1997).
32. Graz M., Rachwał K., Zan R., Jarosz-Wilkolażka A.: *Acta Biochim. Pol.* 63, 595 (2016).
33. Fujii K., Morioka K., Hangs R., Funakawa S., Kosaki T., Anderson D. W.: *Can. J. Soil Sci.* 93, 295 (2013).
34. Andrade F. V., Mendonça E. D. S., Silva I. R. D.: *Rev. Bras. Cienc. Solo* 37, 976 (2013).
35. Boddy E., Hill P. W., Farrar J., Jones D. L.: *Soil Biol. Biochem.* 39, 827 (2007).
36. Pohlman A. A., McColl J. G.: *J. Environ. Qual.* 15, 86 (1986).
37. Lian B., Chen Y., Zhu L., Yang R.: *Earth Sci. Front.* 15, 90 (2008).
38. Zheng X. Y., Sinclair J. B.: *Physiol. Mol. Plant P* 48, 21 (1996).
39. Casal M., Paiva S., Queirós O., Soares-Silva I.: *FEMS Microbiol. Rev.* 32, 974 (2008).
40. Bagar T., Altenbach K., Read N. D., Benčina M.: *Eukaryot. Cell* 8, 703 (2009).
41. Dinkelaker B., Römheld V., Marschner H.: *Plant Cell Environ.* 12, 285 (1989).
42. Hoffland E., Findenegg G. R., Nelemans J. A.: *Plant Soil* 113, 155 (1989).
43. Petersen W., Böttger M.: *Plant Soil* 132, 159 (1991).
44. Hinsinger P., Plassard C., Tang C., Jaillard B.: *Plant Soil* 248, 43 (2003).
45. Yan F., Schubert S., Mengel K.: *Soil Biol. Biochem.* 28, 617 (1996).
46. Xu J. M., Tang C., Chen Z. L.: *Soil Biol. Biochem.* 38, 709 (2006).
47. Jones D. L., Brassington D. S.: *Eur. J. Soil Sci.* 49, 447 (1998).
48. Fujii K., Hayakawa C., Van Hees P. A. W., Funakawa S., Kosaki T.: *Plant Soil* 334, 475 (2010).
49. Hayakawa C., Fujii K., Funakawa S., Kosaki T.: *Geoderma* 324, 109 (2018).
50. Darrah P. R.: *J. Soil Sci.* 42, 413 (1991).
51. Bolan N. S., Naidu R., Mahimairaja S., Baskaran S.: *Biol. Fertil. Soils* 18, 311 (1994).
52. Jones D. L., Edwards A. C.: *Soil Biol. Biochem.* 30, 1895 (1998).
53. Welch S. A., Taunton A. E., Banfield J. F.: *Geomicrobiol. J.* 19, 343 (2002).
54. Gerke J.: *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 157, 17 (1994).
55. Adeleke R. A., Cloete T. E., Bertrand A., Khasa D. P.: *Mycorrhiza* 22, 535 (2012).
56. Bao T., Sun T., Sun L.: *Afr. J. Biotechnol.* 10, 17180 (2011).
57. Mu L., Comerford N. B., Fox T. R.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1745 (1995).
58. Gang X., Hongbo S., Rongfu X., Nie Y., Pei Y., Sun Z., Blackwell M. S. A.: *Afr. J. Microbiol. Res.* 6, 674 (2012).
59. Milová-Žiaková B., Urík M., Boriová K., Bujdoš M., Kolenčík M., Mikušová P., Takáčová A., Matuš P.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 114, 157 (2016).
60. Kim E. J., Baek K.: *J. Hazard Mater.* 284, 19 (2015).
61. Kolenčík M., Urík M., Štubňa J.: *Chem. Listy* 108, 1040 (2014).
62. Luptáková A., Mačingová E., Ubaldini S., Jenčárova J.: *Chem. Listy* 102, 409 (2008).
63. Kolenčík M., Urík M., Bujdoš M., Gardošová K., Littera P., Puškelová L., Gregor M., Matuš P.: *Chem. Listy* 107, 182 (2013).
64. Sandnes A., Eldhuset T. D., Wollebæk G.: *Soil Biol. Biochem.* 37, 259 (2005).
65. Lundström U. S.: *J. Soil Sci.* 44, 121 (1993).
66. Delhaize E., Ryan P. R., Randall P. J.: *Plant Physiol.* 103, 695 (1993).
67. Polák F., Urík M., Bujdoš M., Uhlík P., Matuš P.: *J. Inorg. Biochem.* 181, 162 (2018).
68. Han F., Shan X., Zhang S., Wen B., Owens G.: *Plant Soil* 289, 355 (2006).
69. Tuason M. M. S., Arocena J. M.: *Can. J. Soil Sci.* 89, 287 (2009).
70. Wang X., Li Q., Ding J., Luo M., Zhang T., Zhou Y.:

- Anal. Sci. 23, 539 (2007).
71. Veneklaas E. J., Stevens J., Cawthray G. R., Turner S., Grigg A. M., Lambers H.: *Plant Soil* 248, 187 (2003).
 72. Waithaisong K., Robin A., Martin A., Clairotte M., Villeneuve M., Plassard C.: *Geoderma* 257-258, 94 (2015).
 73. Ali T., Bylund D., Essén S. A., Lundström U. S.: *Soil Biol. Biochem.* 43, 2417 (2011).
 74. Nardi S., Pizzeghello D., Bragazza L., Gerdol R.: *J. Chem. Ecol.* 29, 1549 (2003).
 75. Javed M. T., Akram M. S., Tanwir K., Javed Chaudhary H., Ali Q., Stoltz E., Lindberg S.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 141, 216 (2017).
 76. Dresler S., Hanaka A., Bednarek W., Maksymiec W.: *Acta Physiol. Plant* 36, 1565 (2014).
 77. Nambu K., Van Hees P. A. W., Essén S. A., Lundström U. S.: *Geoderma* 127, 263 (2005).
 78. Neumann G., Römheld V.: *Plant Soil* 211, 121 (1999).
 79. Fougère F., Le Rudulier D., Streeter J. G.: *Plant Physiol.* 96, 1228 (1991).

F. Polák, M. Urík, and P. Matúš (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences of the Comenius University in Bratislava, Slovakia*):
Low Molecular Weight Organic Acids in Soil Environment

Low molecular weight organic acids represent an important component of soil dissolved organic carbon. They are introduced to the soil system as root exudates and microbial metabolites or via microbial induced organic matter decomposition. Due to their chemical properties, low molecular weight organic acids affect broad range of the soil processes and are responsible for changes in a number of soil factors. These naturally occurring organic substances play an important role in the solubilization and weathering of soil minerals or in the formation of various complexes with metals, influencing mobility of nutrients or even potentially toxic elements.

Keywords: organic acids, soil, plants, microscopic fungi, bacteria