

# Studium degradačních změn PCB v závislosti na vnějších podmínkách

Vlasta Dudková, Stanislava Šolcová a Kateřina Demnerová



*VŠCHT Praha, Ústav biochemie a mikrobiologie, Technická 3,  
Praha 6, 166 28*

**Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi**

Žďár nad Sázavou

8. - 9. 10. 2008

# Osnova

- Problematika PCB
- Cíle
- Naměřená data
- Závěr

# Úvod - PCB

- Chlorace bifenyly

(209 kongenerů)

- Syntetický charakter

- Charakteristiky

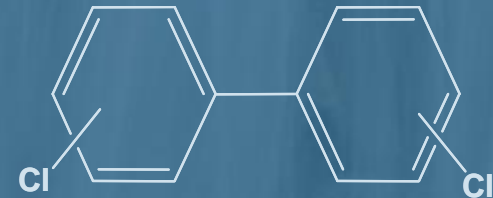
(nehořlavé, nerozpustné v vodě, stabilní, odolné proti vysokým teplotám a elektrickému napětí, dlouhověkost)

- Průmyslové použití

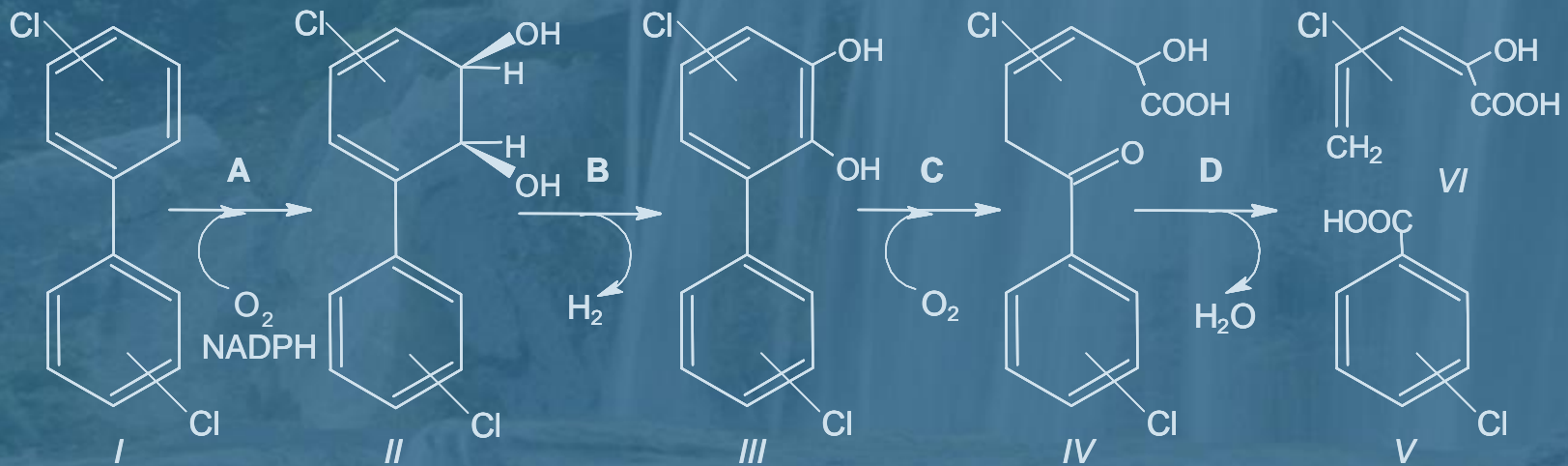
(elektrická zařízení, teplotní výměníky, hydraulické systémy a další specializované aplikace)

- Toxický efekt

(bioakumulace v potravním řetězci)



# Degradace PCB za aerobních podmínek



A: bifenyl-2,3-dioxygenasa (*bphA*)

B: bifenyldihydrogendioldehydrogenasa (*bphB*)

C: 2,3-dihydroxybifenyl-1,2-dioxygenasa (*bphC*)

D: 2-hydroxy-6-oxo-6-fenylhexa-2,4-dienoáhydrolasa (*bphD*)

I: chlorbifenyľ

II: *cis*-2,3-dihydro-2,3-dihydroxychlorbifenyľ

III: 2,3-dihydroxychlorbifenyľ

IV: 2-hydroxychlor-6-oxo-6-fenylhexa-2,4-dienová kyselina

V: chlorbenzoová kyselina

VI: 2-hydroxychlor-2,4-pentadienová kyselina

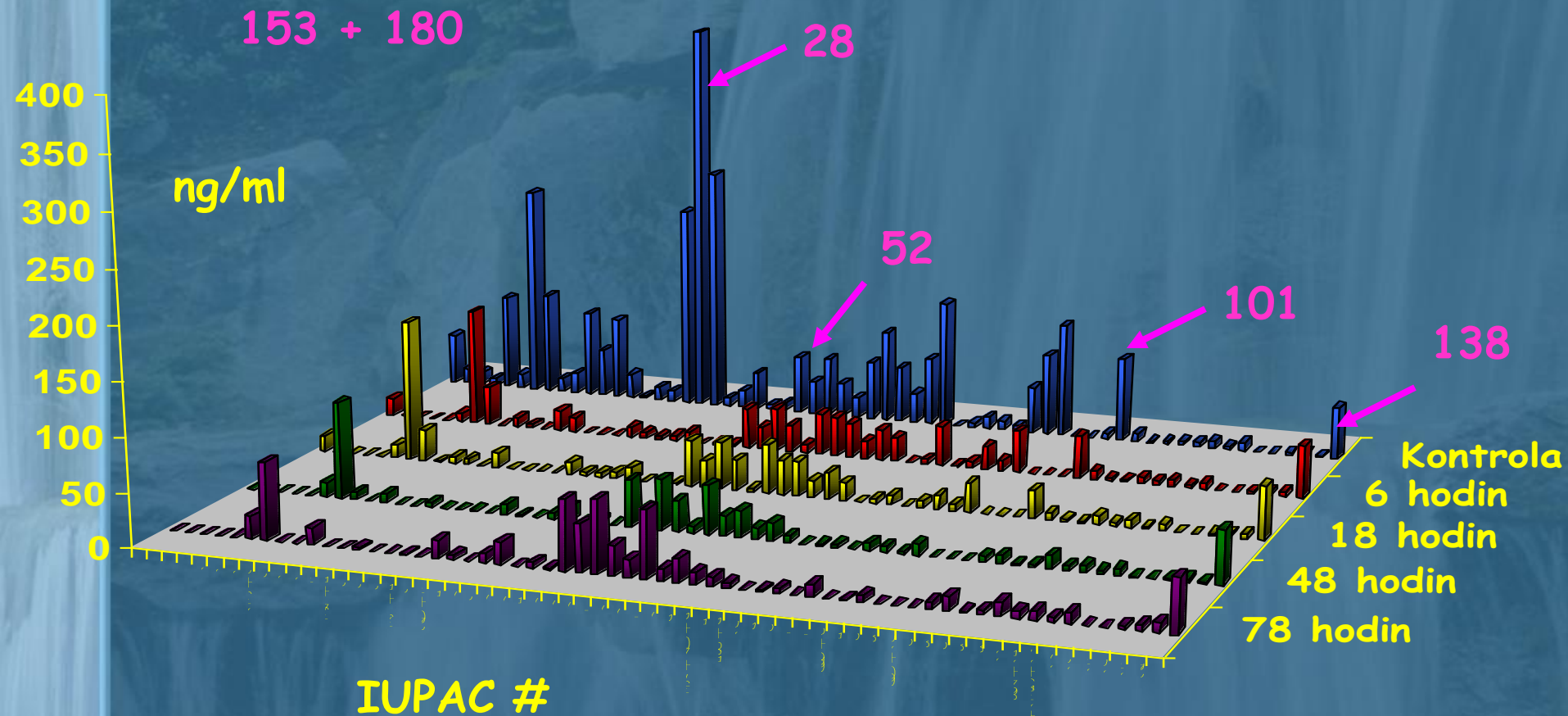
# Popis testování degradačních změn

- Indukovaná bakteriální kultura o  $T_{600} = 10^{-2}$
- Delor 103 ( $2 \mu\text{g/ml}$ ) + ISTD (PCB 209 -  $0,3 \mu\text{g/ml}$ )
- 48 hod inkubace
- Extrakce PCB - diethylether (6 hod)
- GC- $\mu$ ECD (DB-XLB;  $30 \times 0,25 \times 0,25$ )
- Statistická analýza dat (Dixonův test; ANOVA)

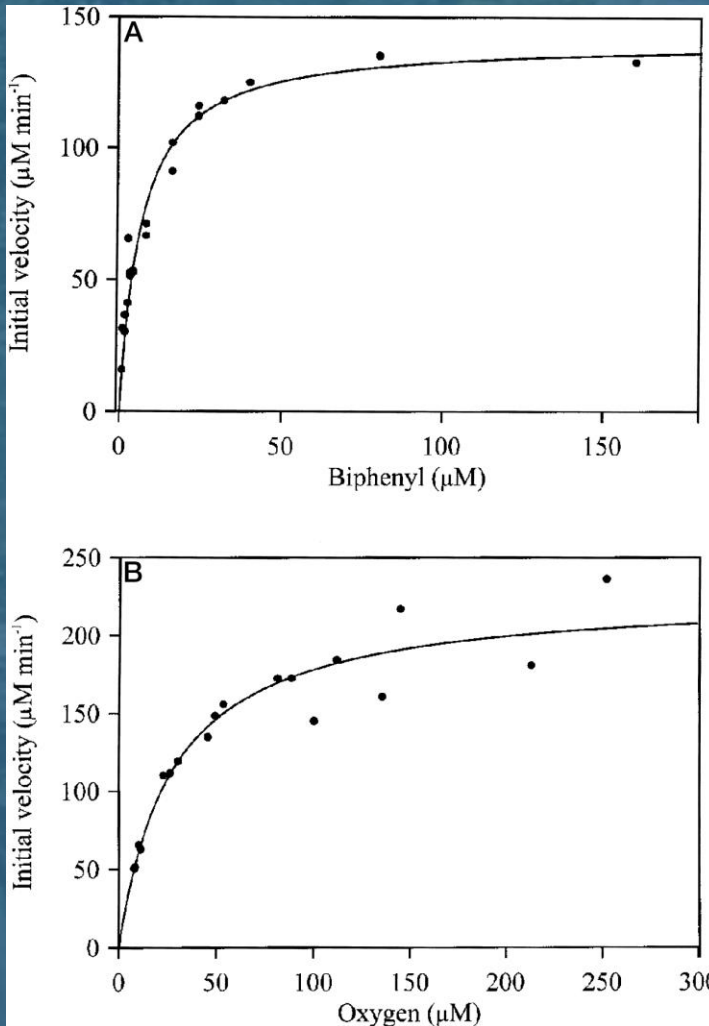
Frame, G. M. (1997): A collaborative study of 209 PCB congeners and Aroclors on 20 different HRGC columns - 1. Retention and coelution database. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 357: 701-713

Frame, G. M. (1997): A collaborative study of 209 PCB congeners and Aroclors on 20 different HRGC columns - 2. Semi-quantitative Aroclor congener distribution. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 357: 714-722

# Proč *Pseudomonas pseudoalcaligenes* JAB-1?



# Bifenyl v médiu ??

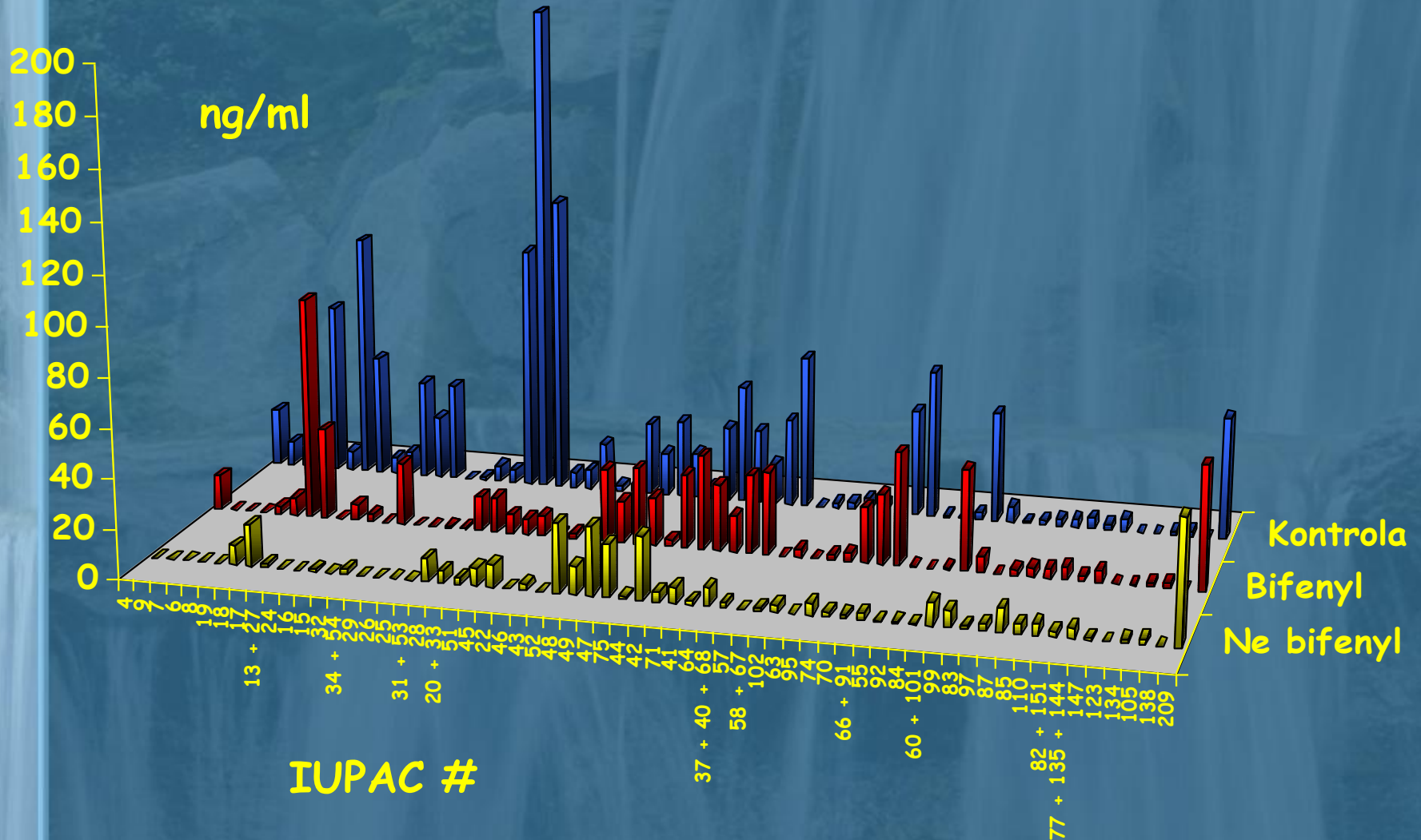


Induktor

Kompetitivní inhibitor

Postupné využívání  
substrátů

# Bifenyl v médiu



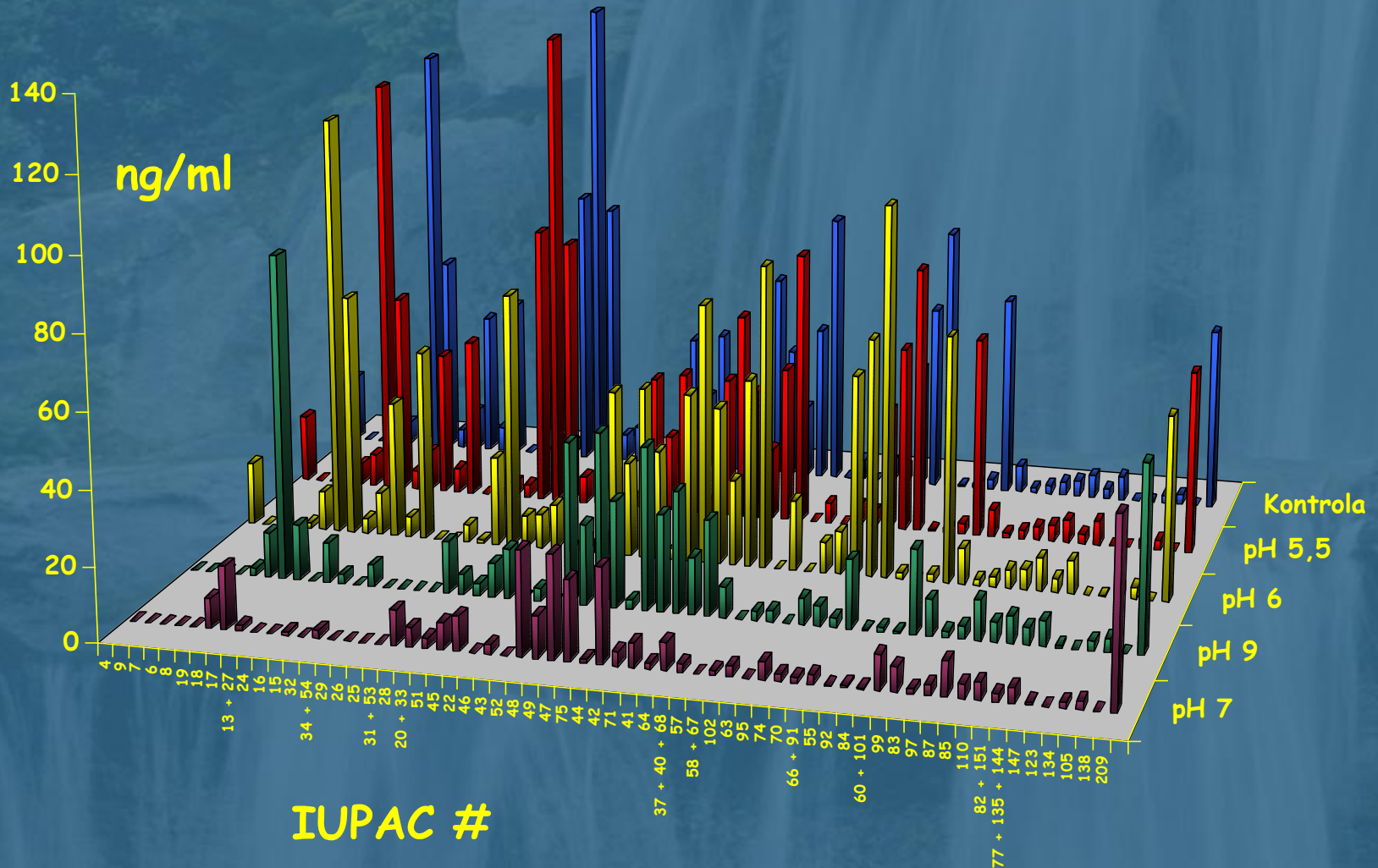


# Závislost na pH

Jak se změní spektrum degradovatelných

kongenerů v závislosti na pH?

# Kultivace při různém pH





# Ovlivnění ionty

- $Mg^{2+}$  - katalytické centrum - bifenyldioxygenasa
- $Ca^{2+}$  - regulace přenašečů (transport PCB do buňky)
- $Fe^{2+}$  - součást Fe-S proteinů (ferredoxin, bifenyldioxygenasa)

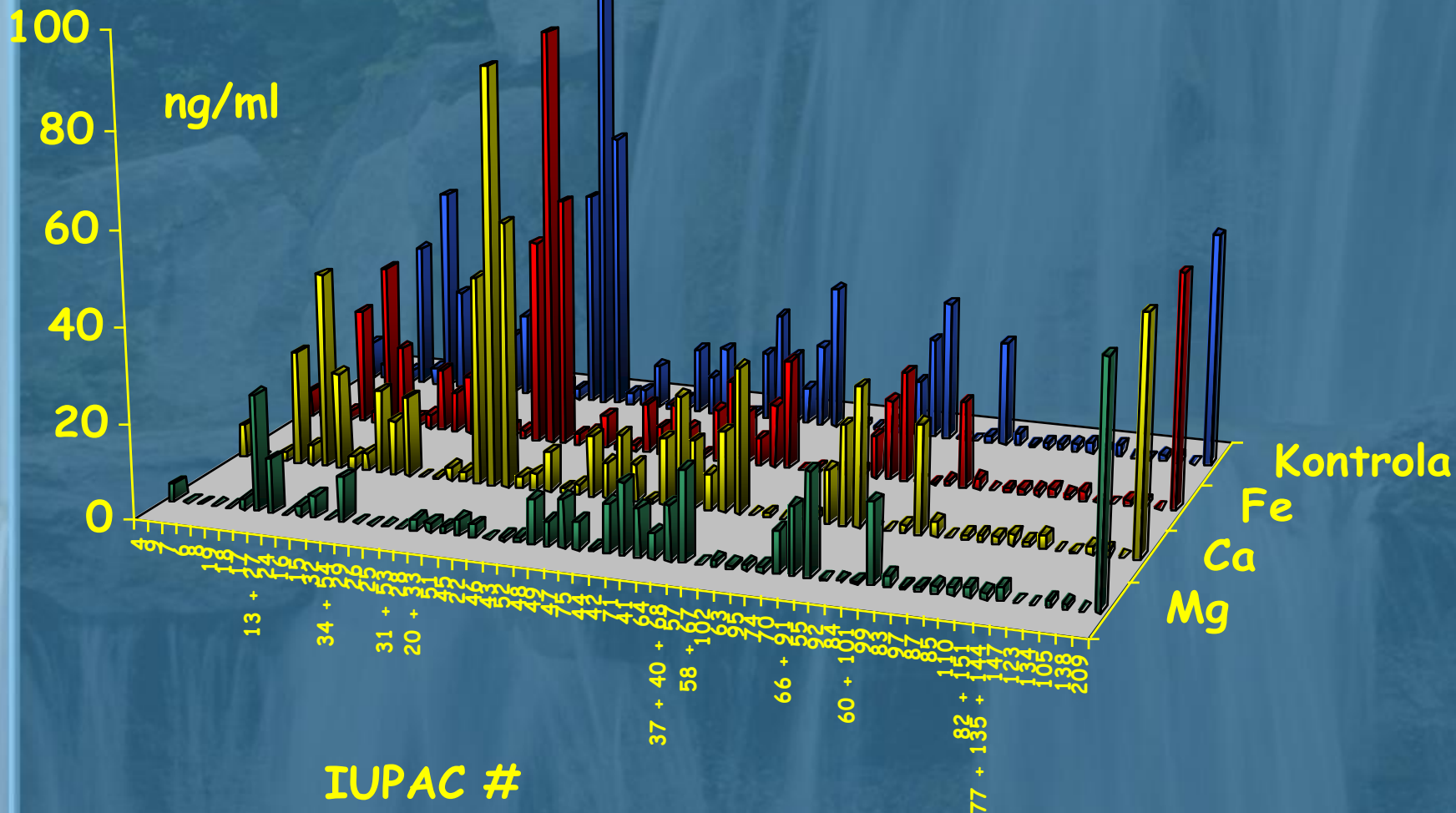
## G<sup>-</sup> bakterie

- $Mg^{2+}$  - brání tvorbě pórů v membráně
- Divalentní ionty - redukce nábojových repulsí (vazba na LPS vnější membrány)

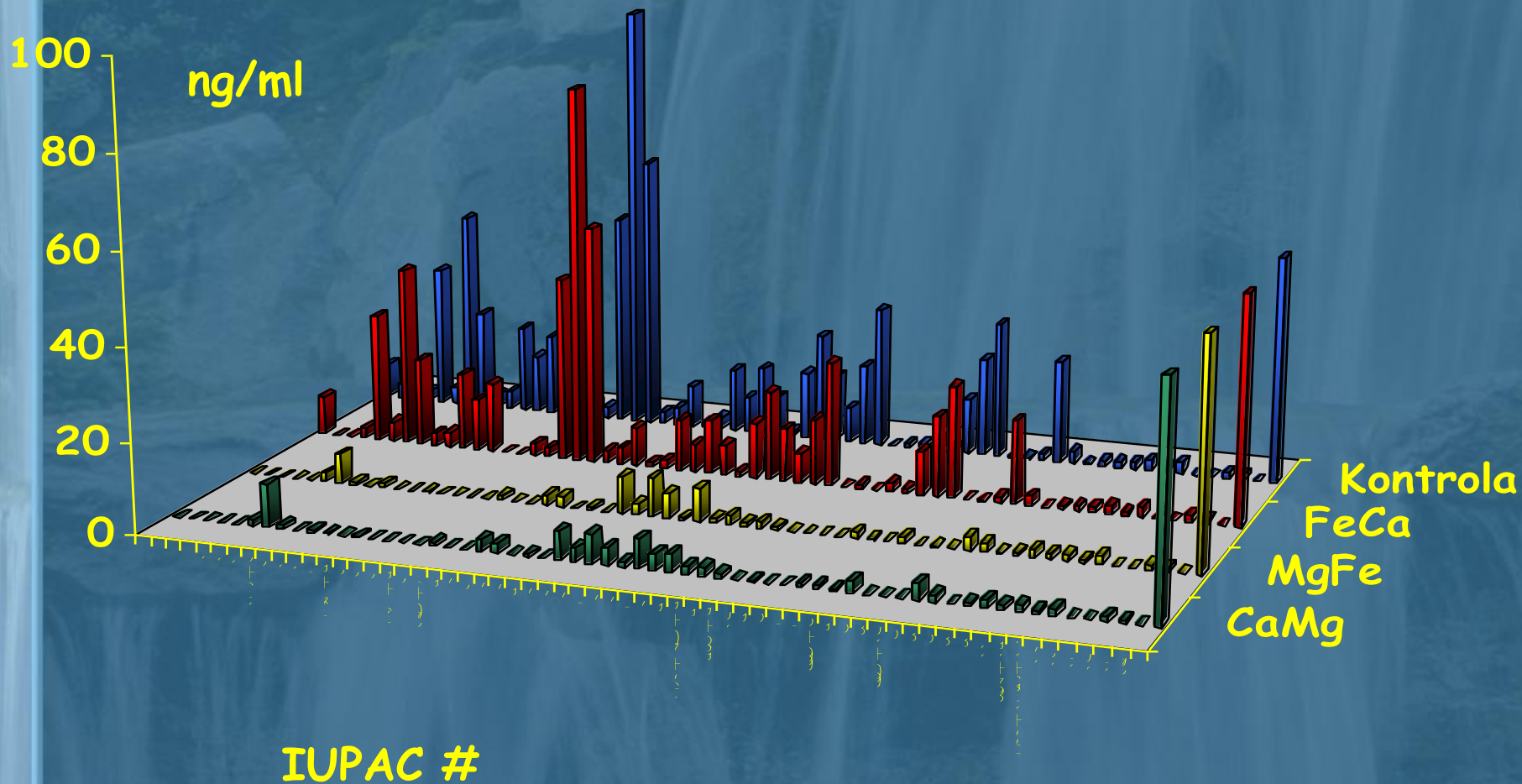
Sikkema J, de Bont J. A. M. a Poolman B. (1995): Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons. *Microbiological reviews* 59 (2): 201-222

Segura A., Duque E., Mosqueda G., Ramos J. L. a Junker F. (1999) Multiple responses of Gram-negative bacteria to organic solvent. *Environmental Microbiology* 1(3): 191-198

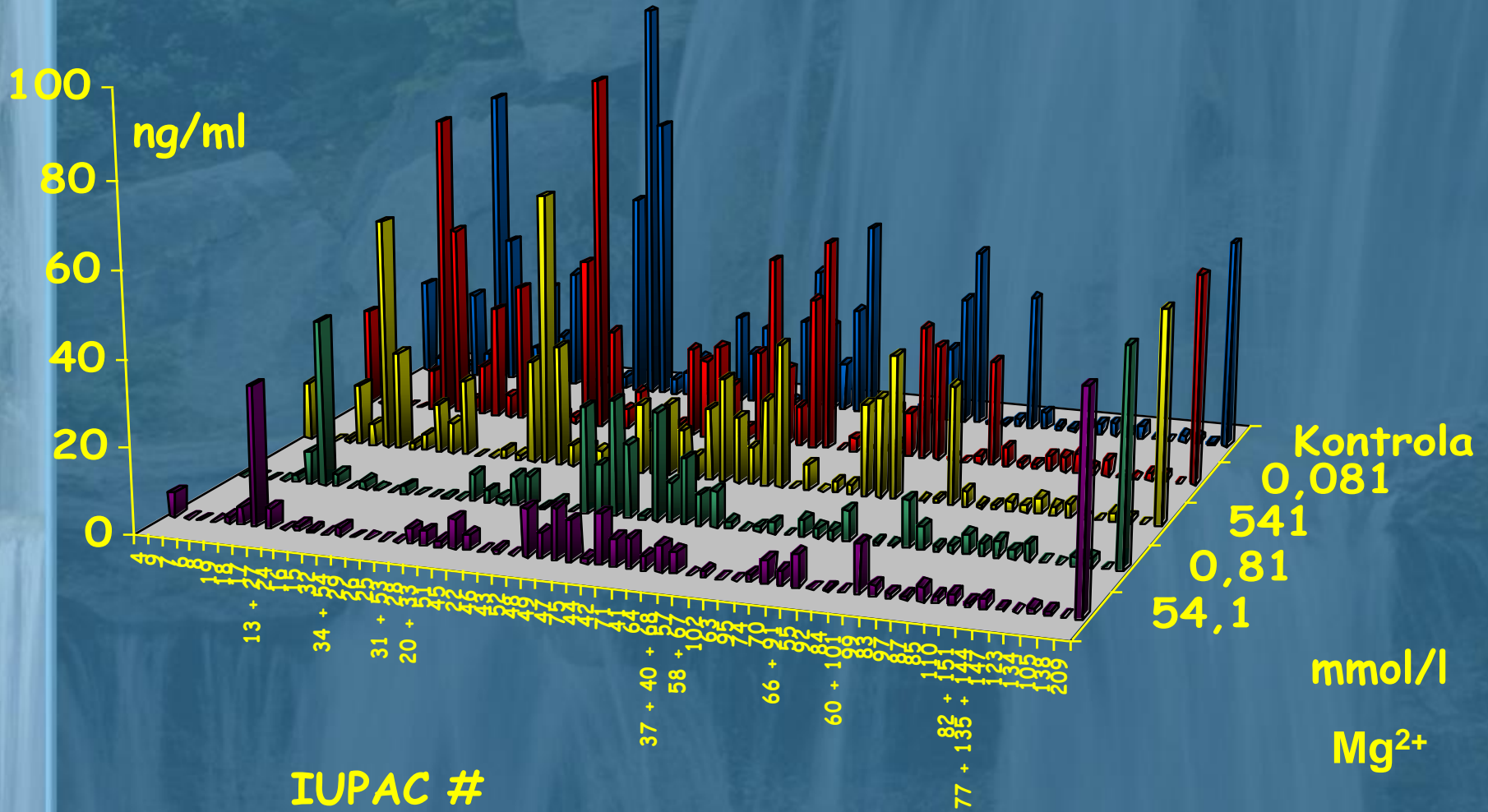
# Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup> Fe<sup>2+</sup>



# Kombinace $\text{Ca}^{2+}$ $\text{Mg}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+}$



# Různé koncentrace $Mg^{2+}$



# Závěry a diskuse

- pH: optimální 7
- Degradace jen v přítomnosti  $Mg^{2+}$  iontů
- Koncentrace  $Mg^{2+}$ : optimální 1 - 50 mmol/l

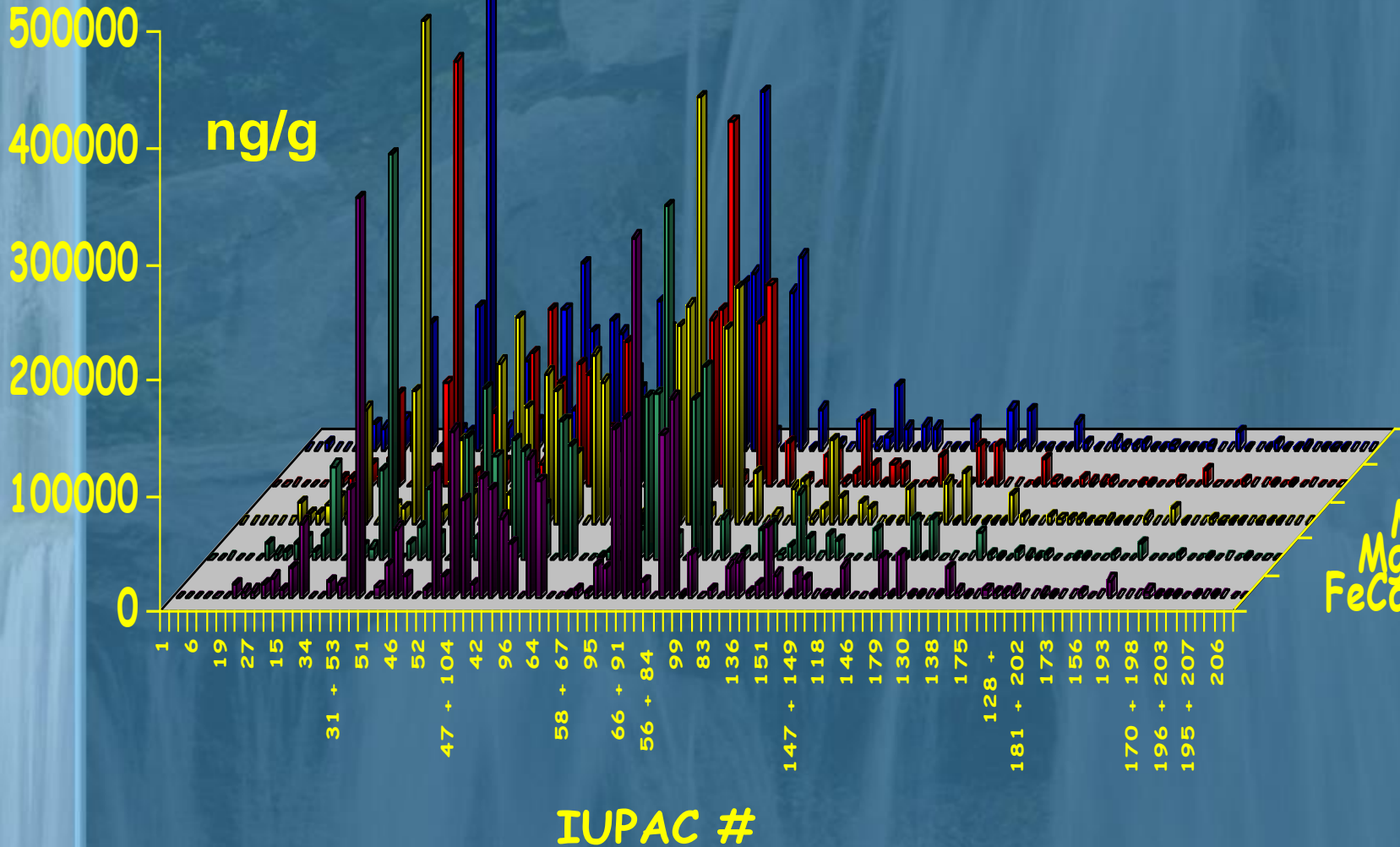
# Reálná půda

- Skládky Lhenice
- Půda větraná a zaléváná každých 14 dní
- Doba ošetřování: 150 dní

	$\mu\text{mol/l}$		$\mu\text{mol/l}$
$\text{NO}_3^-$	25	$\text{NH}_4^+$	1 500
$\text{SO}_4^-$	850	$\text{Na}^+$	3 500
$\text{PO}_4^{3-}$	5 000	$\text{Ca}^{2+}$	12
$\text{HPO}_4^-$	3 500	$\text{K}^+$	2 000
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2 000	$\text{Mg}^{2+}$	80
		$\text{Fe}^{2+}$	4



# Reálná půda

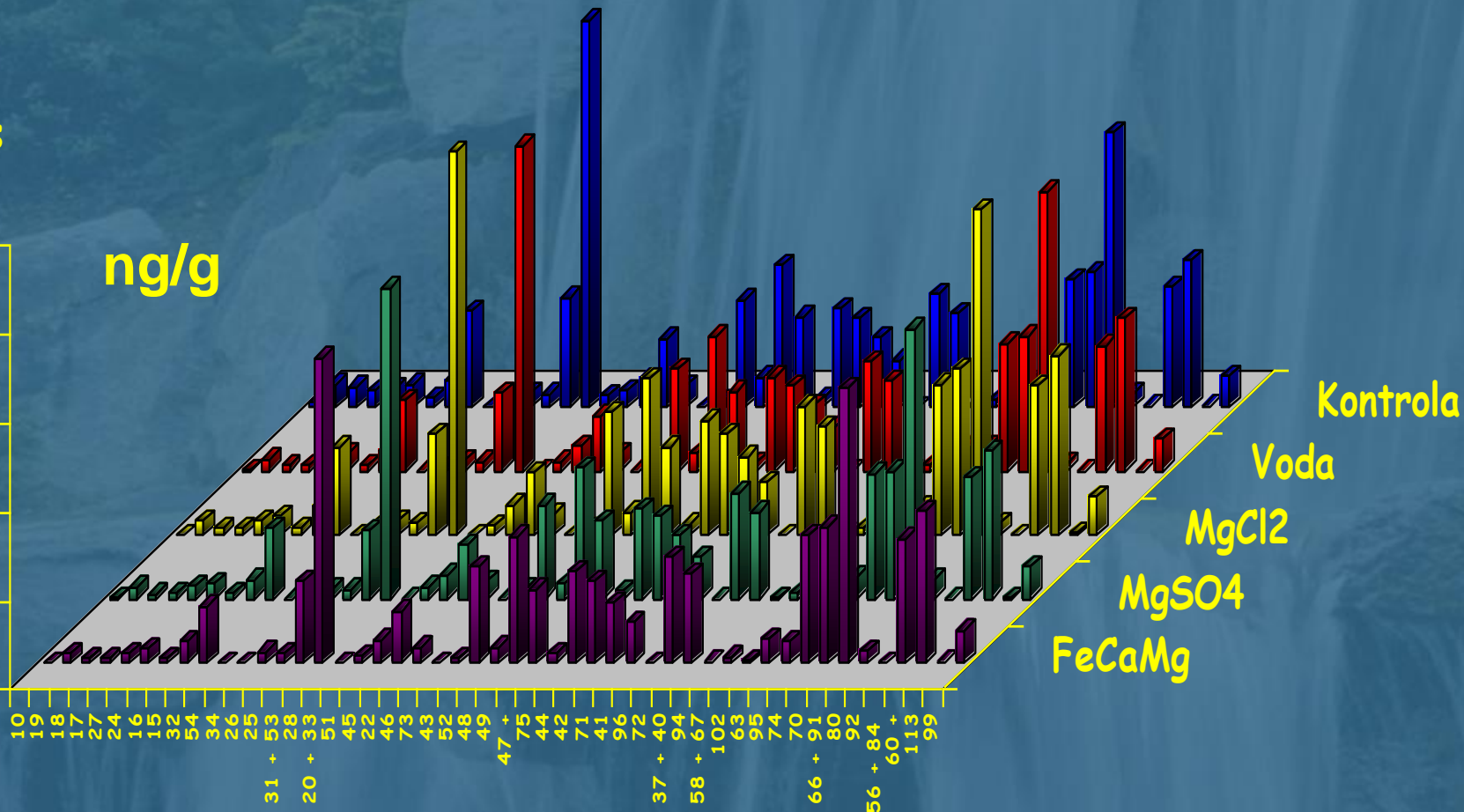


# Reálná pôda

Thousands

ng/g

500  
400  
300  
200  
100  
0



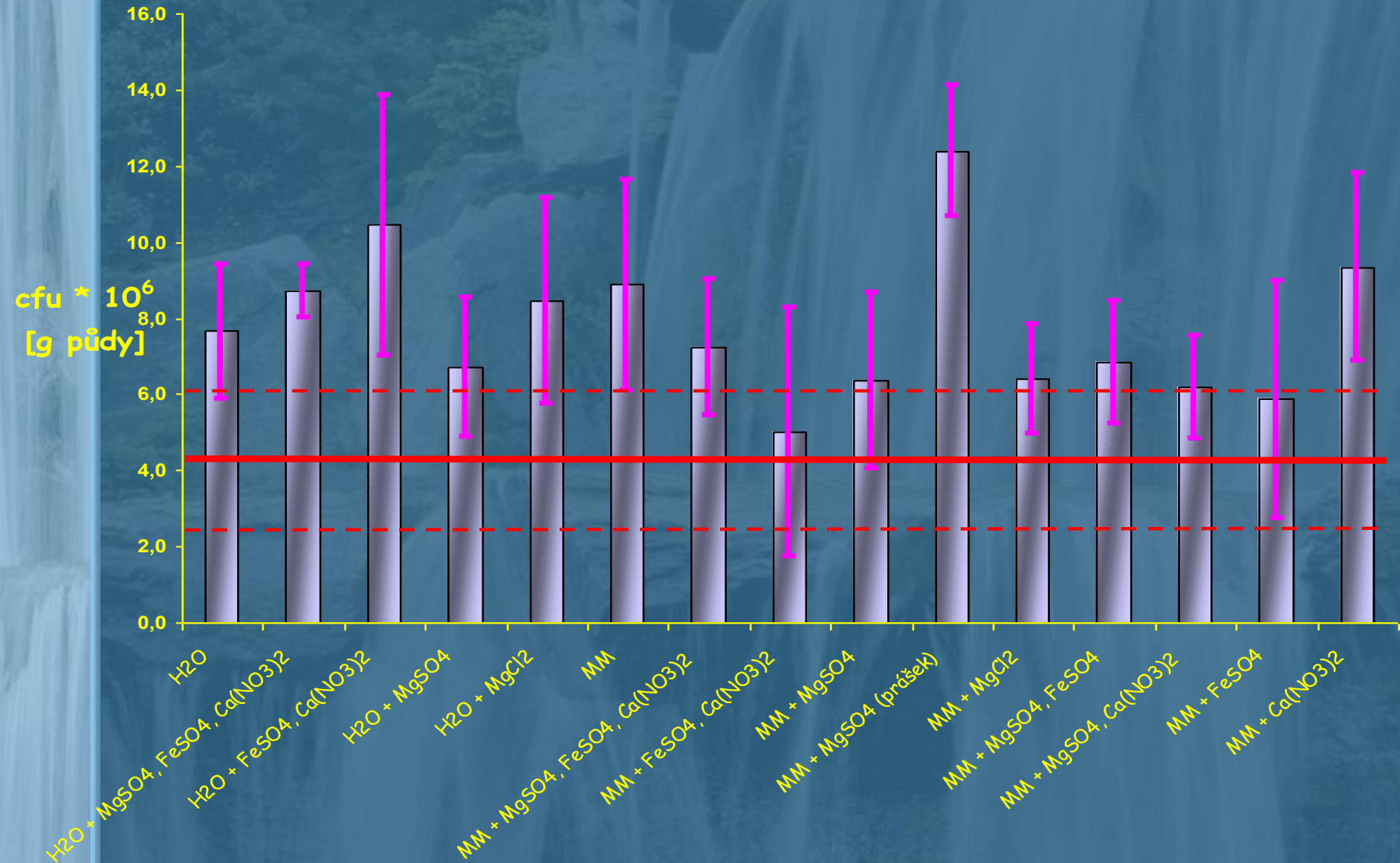
10  
19  
18  
17  
27  
24  
16  
15  
32  
54  
34  
26  
25  
53  
28  
33  
51  
45  
22  
46  
73  
43  
52  
48  
49  
47 +  
75  
44  
42  
71  
41  
96  
72  
37 +  
40  
94  
58 +  
67  
102  
63  
95  
74  
70  
66 +  
91  
80  
92  
56 +  
84  
60 +  
113  
99

IUPAC #

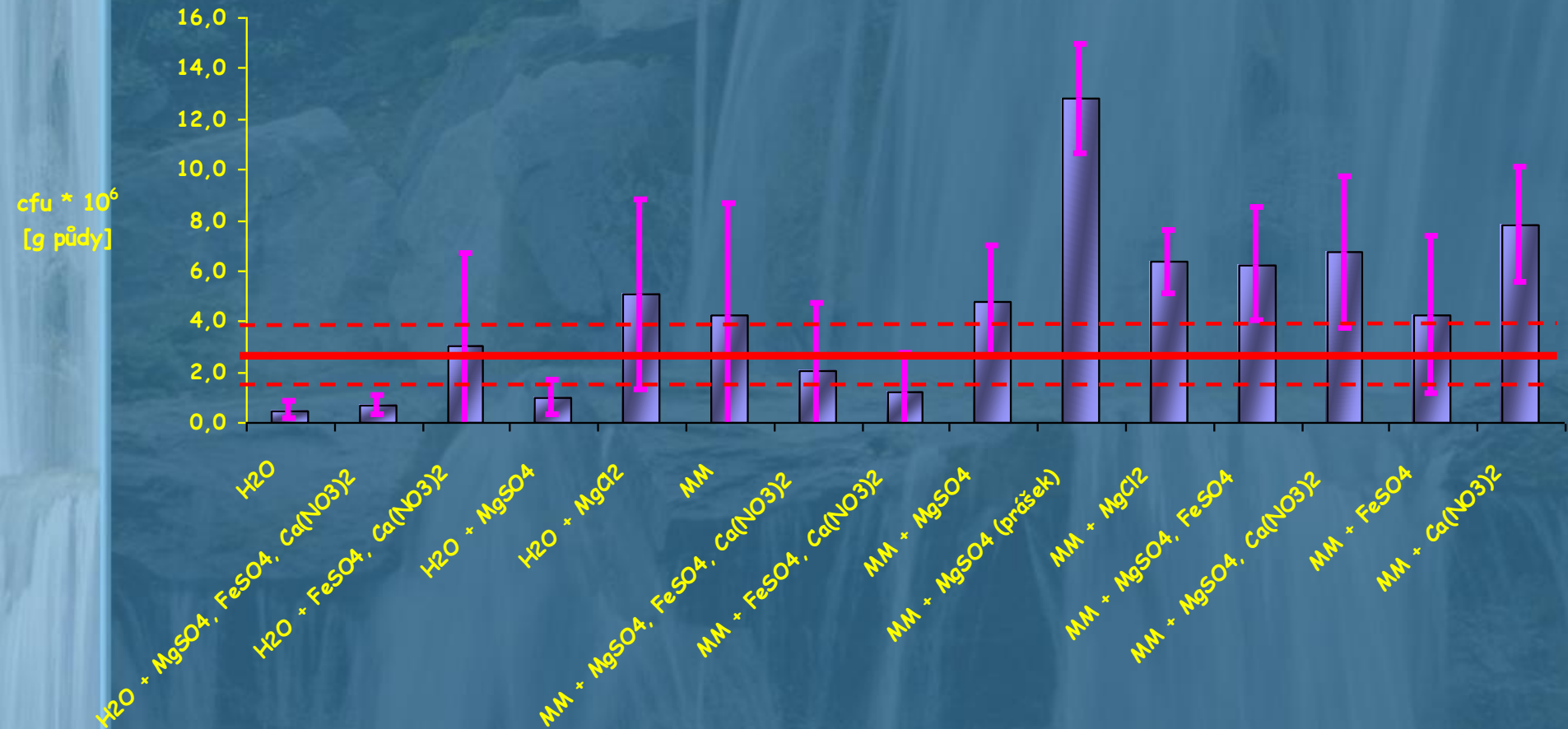
**Děkuji za pozornost**

Tato práce byla financována z výzkumných projektů  
Centrum 1M06011 a NPV II 2B06151

# Celkové počty MO na PCA



# Celkové počty MO na MM



# Analytické stanovení PCB pomocí GC/ $\mu$ -ECD

- Agilent 6890N
- DB-XLB (30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu$ m)
- N<sub>2</sub> (inlet - 45,1 ml/min; detektor 60 ml/min)
- Splitless (1  $\mu$ l vzorku)
- Isobaricky (0,993 bar)
- Teplota: inlet - 250 °C

pec: 50 °C (30 °C/min) 160 °C (2,5 °C/min) 300 °C  
detektor - 340 °C

