ПЕРЕТВОРЕННЯ МІКРООРГАНІЗМАМИ СПОЛУК ФОСФОРУ, СІРКИ І ЗАЛІЗА
План

1. Роль мікроорганізмів в утворені і перетворені сполук сірки і заліза.

2. Перетворення мікроорганізмами сполук фосфору

3. Перетворення сполук сірки мікроорганізмами

4. Перетворення мікроорганізмами сполук заліза.

1. Роль мікроорганізмів в утворені і перетворені сполук сірки і заліза.

Завдяки дуже високій каталітичній активності мікроорганізми відіграють основну роль в геохімічних перетвореннях в природі. Через свої невеликі розміри бактерії та інші мікроорганізми мають порівняно з вищими рослинами і тваринами високе співвідношення поверхні і об'єму. Це приводить до швидкого обміну субстратів і продуктів виділення між клітиною і зовнішнім середовищем.

Висока інтенсивність дихання аеробів і велика швидкість розмноження, дивовижна здатність розщеплювати найрізноманітніші сполуки зумовлюють важливість ролі, яку мікроорганізми відіграють у природі. Циклічні перетворення елементів, з яких побудовані живі організми, в сукупності становлять кругообіг речовин. На різних етапах циклів у них беруть участь різні організми, однак вклад мікроорганізмів особливо важливий як у кількісному, так і в якісному відношенні. Мікроорганізми «... виконують у біосфері величезну геохімічну роботу, як розкладаючи ці сполуки, так і створюючи, в результаті цього розкладу, нові синтези, їхня роль значна в історії вуглецю, сірки, азоту, заліза, марганцю і багатьох інших елементів нашої планети», — писав перший президент НАН України академік В. І. Вернадський. Ідеї В.І.Вернадського про те, що мікроорганізми є могутнім агентом у трансформації різних речовин, а також у концентрації окремих елементів із розсіяного стану, одержали повне визнання. Добре відомо, що в біологічний кругообіг утягнуті всі хімічні елементи, які входять до складу живих організмів. Важливо розглянути не тільки перетворення мікробами сполук вуглецю й азоту, але й фосфору, сірки і заліза.

2. Перетворення мікроорганізмами сполук фосфору

По значенню для рослин фосфор займає друге місце після азоту. Він є в грунті, рослинах та та мікроорганізмах у органічних та неорганічних сполуках.

З хімічної точки зору кругообіг фосфору є досить простим, оскільки цей елемент трапляється в живих організмах тільки в п'ятивалентному стані у вигляді вільних фосфатних іонів (PO_{3-4}) або у вигляді органічних фосфатних компонентів клітини. Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, нуклеотидів, фосфопротеїнів, АТФ, лецитину, фітину, сполук гумусу тощо. Отже, фосфор перебуває в неорганічній і органічній формах у ґрунті, рослинах і мікробах.

У ґрунті фосфор може бути в різних формах:

1) він входить у структуру первинних мінералів і зустрічається у формі фосфатів кальцію (апатити, оксиапатити, фторапатити, фосфорити), фосфатів або оксифосфатів заліза (вівіаніт);

2) від 25 до 85% загального фосфору в різних ґрунтах перебуває в органічній формі. Органічний фосфор становить від 0,5 до 2% кількості органічної речовини ґрунту. Фосфор входить до складу фітину й інших інозитфосфатів, нуклеїнових кислот і нуклеотидів, лецитину й гумусових сполук.

У ґрунт сполуки фосфору надходять із рослинними й тваринними залишками, а також з мінеральними добривами.

Сільськогосподарські рослини містять у своїх тканинах від 0,05 до 0,5% фосфору. У рослин (як і у тварин) цей елемент перебуває у формі органічних сполук (фітин, фосфоліпіди, нуклеїнові кислоти і т.д.). Фосфор (неорганічний ортофосфат) може також бути присутнім у клітинних вакуолях у якості внутрішнього буфера.

На противагу азоту й сірці, які в тканинах перебувають у відновленій формі, фосфор входить в органічні сполуки в окисненій формі у вигляді фосфату.

Перетворення органічних сполук фосфору. Фосфор, який міститься в органічних речовинах ґрунту, не засвоюється вищими рослинами. Складні органічні сполуки фосфору перетворюються мікроорганізмами на доступні для засвоєння рослинами солі ортофосфорної кислоти, що сприяє розчиненню важкорозчинних мінеральних фосфорних сполук у ґрунті. Органічні сполуки фосфору розкладаються мікробами з різною швидкістю. Так, нуклеїнові кислоти дефосфорилюються легше, фітин — важче. Швидко мінералізується фосфор органічних сполук тіла мікроорганізмів.

Органічні сполуки фосфору розкладають бактеріями родів Pseudomonas, Bacillus (Bac. megaterium, Bac. mesentericus), грибами з родів Penicillium, Aspergillus, Rhizopus, Trichothecium. Alternaria, деякими актиноміцетами й іншими мікроорганізмами. Розкладання зазначених сполук також здійснюють дріжджі (Rhodotorula, Saccharomyces, Candida, Hansenula і ін.).

При розкладанні органічних речовин мікроорганізмами останні фіксують у своїх клітинах певну кількість фосфору, що містять ці речовини. Тому внесення в ґрунт органічних сполук, занадто бідних фосфором, наприклад соломи, може викликати біологічне закріплення фосфатів і пов'язане з ним фосфорне голодування рослин.

Перетворення неорганічних фосфатів. Ряд неорганічних форм фосфору в ґрунті представлений нерозчинними фосфатами кальцію (наприклад, апатитами, оксиапатитами, фосфоритами), які містяться переважно в нейтральних і лужних ґрунтах (у кислих ґрунтах переважають солі заліза й алюмінію). Ці сполуки фосфору, що входять до складу мінералів, недоступні або слабко доступні для рослин. Однак багато мікроорганізмів можуть перетворювати нерозчинні з'єднання фосфорної кислоти в розчинний стан. До них відносяться представники бактерій, актиноміцетів, грибів і інших груп мікроорганізмів (роди ***Pseudomonas. Bacillus, Micrococcus, Mycobacterium, Pŭnicillium, Aspergillus*** і т.д.). Розчинення фосфатів у ґрунті відбувається в результаті утворення вуглекислого газу або різних кислот.

Вуглекислий газ, що утворюється під час руйнування органічної речовини, у присутності води перетворюється до вуглекислоти, яка більш-менш швидко розчиняє нерозчинний фосфат:

$Ca_3(PO_4)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaHPO_4 + Ca(HCO_3)_2$

Мобілізація нерозчинних з'єднань фосфору відбувається також завдяки утворення мікроорганізмами органічних кислот і кетокислот при неповному окисненні вуглеводів або їх зброджуванні.

У деяких випадках нерозчинні форми фосфорних сполук можуть перетворюватися на розчинні за дії HNO_3, яка утворюється нітрифікуючими бактеріями:

$Ca_3(PO_4)_2 + 2HNO_3 \rightarrow 2CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2$;

$Ca_3(PO_4)_2 + 4HNO_3 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(NO_3)_2$.

Аналогічний процес може відбуватися і під впливом сірчаної кислоти, яка утворюється при окисленні сірки сіркобактеріями:

$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2CaHPO_4 + CaSO_4$.

Отже, біологічний цикл перетворення фосфору полягає у зворотному переході його із органічних сполук у неорганічні, з нерозчинного стану— в розчинний.

3. Перетворення сполук сірки мікроорганізмами

Сірка – необхідний елемент живлення для мікроорганізмів. У природі постійно відбуваються процеси перетворення сірки. В ґрунті сірка перебуває у формі сульфатів, а саме у вигляді $CaSO_4$ x $2H_2O$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, сульфідів FeS_2, Na_2S, ZnS і органічних сполук. У вигляді сульфгідрильних (- SH) і дисульфідних (-S-S-) груп сірка входить до амінокислот метіоніну, цистину і цистеїну; майже всі білки містять сірковмісні амінокислоти. Сірка є також у складі багатьох вітамінів, коферментів, глютатіону та інших сполук тіла рослин, тварин і мікроорганізмів.

В Україні середній вміст сірки в ґрунті становить 0,04 %, а в окремих районах вміст її зростає до 0,3 %; 80—90 % сірки в ґрунті перебуває в органічних сполуках і 10—20 % — у мінеральних. При нестачі сірки в ґрунті ріст і розвиток рослин пригнічується і продуктивність їх зменшується.

Значна частина сірки потрапляє в ґрунт у формі органічних сполук разом з відмерлими рештками. Тут органічні і неорганічні форми сірки зазнають різноманітних перетворень у процесі життєдіяльності мікроорганізмів. Напрям цих перетворень регулюється в основному чинниками довкілля.

Разом із біологічним кругообігом сірки в атмосфері також відбуваються важливі небіологічні перетворення газоподібних форм цього елемента. Щорічно в атмосферу виділяється близько 90 млн. т сірки у вигляді H_2S, що утворюється біологічним шляхом. За цей же час при спалюванні різних викопних видів палива в атмосферу потрапляє ще 50 млн. т. сірки у формі SO_2 і близько 1 млн. т SO_2 та H_2S утворюються при виверженні вулканів. В атмосфері H_2S швидко окислюється киснем (атомарним, молекулярним) і озоном до SO_2. Останній може розчинятися у воді і утворювати H_2SO_3 або повільно окислюватися до SO_3 який, розчиняючись у воді, перетворюється на H_2SO_4. Деяка частина

сірчаної кислоти нейтралізується аміаком, що міститься в атмосфері, а переважна більшість її разом з H_2SO_3 повертається на поверхню землі.

Відомі вчені В.І. Вернадський, Б.Л. Ісаченко, М.В. Іванов, які дотримувались і плідно розвивали теорію біогенного походження сірки, вказували на надзвичайно важливу роль бактерій в утворенні й руйнуванні самородної сірки. Щодо з'ясування походження деяких родовищ сірки велике значення мали дані з розподілу стабільних ізотопів сірки і вуглецю в різних породах. Органічні сполуки сірки можуть бути розкладені мікробами до мінеральних. За певних умов відновлені неорганічні сполуки сірки окислюються мікроорганізмами, а окислені сполуки (сульфати, сульфіти та інші) можуть відновлюватися до H_2S.

Окислення неорганічних сполук сірки.

Активними окиснювачами відновлених з'єднань сірки є наступні групи мікроорганізмів:

1. тіонові бактерії, представлені чотирма родами: Thiobacillus, Thiomicrospira, Thiodendron і Sulfolobus.

2. одноклітинні й багатоклітинні (нитчасті) форми, що утворюють трихоми й належать до родів Achromatiurn, Thiobacterium, Thiospira, Beggiatoa, Thiothrix, Thioploca.

3. фотосинтезуючі пурпурні й зелені сіркобактерії, а також деякі ціанобактерії;

4. хемоорганогетеротрофні організми з родів Bacillus, Pseudomonas, актиноміцети й гриби (Penicillium, Aspergillus).

Бактерії з роду ***Thiobacillus*** поширені в ґрунтах. Нитчасті форми переважно живуть у заболочених водоймищах і затоплених ґрунтах, де є відновлені сполуки сірки, а фотосинтезуючі сіркобактерії найчастіше трапляються в ставках, озерах, морських лагунах тощо.

Представники роду ***Thiobacillus*** мають здатність окислювати тіосульфат, сірководень, сульфіди і тетратіонати. М.Бейерінк виділив ці бактерії в особливу групу з родовою назвою ***Thiobacillus***, а відомий російський мікробіолог В.Л.Омелянський запропонував називати цю групу бактерій тіоновими.

Тіонові бактерії. Рід Thiobacillus об'єднує багато видів (Thiobacillus thioparus, Th. thiooxidans, Th. denitrificans). Більшість видів роду — не спороносні, грам негативні, рухливі паличкоподібні бактерії, завдовжки від 1 до 3 мкм. Серед них є облігатні автотрофи, які використовують як джерело вуглецю CO_2, факультативні автотрофи і один вид Thiobacillus novellus, що може водночас окислювати тіосульфат і органічні речовини. Окислювальні процеси, зумовлені представниками тіонових бактерій, можна записати у вигляді таких рівнянь:

$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$;

$5Na_2S_2O_3 + 4O_2 + H_2O \rightarrow 5Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4S$;

$2Na_2 S_2O_3 + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaOH$.

Тетратіонати можуть окислюватися і далі до сірчаної кислоти:

$Na_2S_4O_6 + SO_2 + 6H \rightarrow Na_2SO_4 + 3H_2SO_4$

Тіонові бактерії — облігатні аероби, за винятком Thiobacillus denitrificans, яка в присутності нітратів росте як анаероб. Сірка із середовища надходить у вакуолю клітини тіонової бактерії завдяки дифузії і відкладається в ній про запас, а коли виникає потреба, вона може окислюватися.

Thiobacillus thioparus — невеликих розмірів неспороутворююча паличка з одним джгутиком. Розвивається в лужних і нейтральних водах і може окислювати сірководень, елементарну сірку, тіосульфат, тетратіонат.

Thiobacillus thiooxidans – розвивається у кислих водах і в ґрунті. Вона може розвиватися при pH = 0,6 ... 4,5. При оптимальному pH середовища, яке становить 2,5, може нагромаджувати в середовищі до 5—7 *%* сірчаної кислоти.

Thiobacillus ferrooxidans — облігатний автотроф. Оптимальний розвиток цієї бактерії відбувається при pH = 2 ... 4. Проте її можна виявити в рудах з нейтральною реакцією— там, де спостерігається мікрозональне окислення сульфідних мінералів. Характерною особливістю цих бактерій є здатність витримувати дію високих концентрацій (до 6 *%)* міді та деяких інших металів. Вони окислюють практично всі відомі сульфідні мінерали.

Ниткоподібні сіркобактерії об'єднують у роди: ***Beggiatoa,_Thiothrix,_Thiospirillopsis,_Thioploca'>Beggiatoa, Thiothrix, Thiospirillopsis, Thioploca*** та інші. На відміну від тіонових, ці бактерії при окисленні H_2S до елементарної сірки (***сульфофікація***) можуть тимчасово відкладати її всередині клітин. Досліджуючи явище хемоавтотрофії, С.М.Виноградський показав, що ці бактерії, окислюючи сірководень, спочатку перетворюють його на елементарну сірку, яка нагромаджується в клітинах, а потім окислюється до сульфату за такою схемою:

$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S$;

$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$.

Ниткоподібні сіркобактерії з роду ***Beggiatoa***, що живуть у забруднених водоймищах або сірчаних джерелах, не прикріплені до субстрату, представники роду ***Thiothrix*** — прикріплені одним кінцем до твердого субстрату. Виявлено здатність нитчастих сіркобактерій окислювати сірку і використовувати органічні речовини.

Сполуки сірки окислюються також пурпурними і зеленими сіркобактеріями. Вважають, що ці бактерії найдавніші фотосинтезуючі організми, які існують і нині. Описано понад 50 видів пурпурних і зелених бактерій. Чимало з них виділені у вигляді чистих культур.

Сірку можуть окислювати також багато видів гетеротрофних мікроорганізмів у присутності органічних речовин, наприклад, деякі види бацил (***Bacillus subtilis, B. mesentericus, B. asterosporus*** та інші), актиноміцетів і дріжджових грибів. Перетворення сірки є побічним процесом в головному метаболізмі цих мікробів.

Відновлення неорганічних сполук сірки або десульфофікація. Мікробне відновлення сульфатів, яке ще називається десульфофікацією, найбільш інтенсивно відбувається в затоплюваних ґрунтах з поганою аерацією, лиманах, деяких морях та інших водоймищах. Збудників процесу відносять до двох родів: ***Desulfovibrio*** та ***Desulfotomaculum***.

Типовим представником роду Desulfovibrio є D.desulfuricans— грам негативний, облігатно анаеробний, дуже рухливий вібріон, виявлений у морській воді, мулі, прісній воді, ґрунтах.

Характерним представником сульфатредукуючих бактерій з роду Desulfotomaculum є D. nigrificans. Це грам негативні, спороносні, облігатно анаеробні рухливі паличкоподібні бактерії, які можуть перетворювати сульфати на сульфіди при високих температурах. Десульфофікуючі бактерії є спеціалізованою групою мікроорганізмів. Вони використовують сульфат як акцептор водню в анаеробних умовах для окислення органічних сполук або водню. При окисленні органічних субстратів водень переноситься цими бактеріями на окислені сполуки сірки (сульфати, сульфіти, тіосульфати), які відновлюються до H_2S. Цей тип дихання, як уже зазначалось, дістав назву сульфатного. Процеси відновлення сірки сульфатредукуючими і гнильними мікробами мають неабияке значення для життя в ґрунтах і водоймах, бо вони супроводжуються нагромадженням великої кількості сірководню. Якщо в ґрунті або водоймищі нагромадиться значна кількість H2, то життя рослин і тварин пригнічується або зовсім припиняється. Таке явище можна спостерігати в деяких озерах, лиманах і навіть у відкритому морі на певній глибині. Так, у Чорному морі на глибинах понад 200 м нагромаджується стільки сірководню, що розвиток живих організмів там є пригніченим./

Разом із цим бактерії, що відновлюють сульфати, відіграють велику роль у геологічних процесах. Вони утворюють сірководень, який бере участь у формуванні сірчаних руд. Описано водоймища, де молекулярна сірка утворюється внаслідок окислення сірководню, який надходить в озера із сірчаних джерел.

Сульфатредукуючі бактерії беруть участь не тільки у виникненні родовищ сірки, айв утворенні сульфідних руд. Існує думка, що утворення вторинних сульфідів за участю бактерій може відбутися як в осадових, так і в гідротермальних родовищах сульфідних руд. Причому ці процеси за. сприятливих умов відбуваються і зараз. Значне поширення сульфатредукуючих бактерій як у минулому, так і тепер вказує на їхню можливу роль в утворенні вторинних сульфідів у родовищах.

Сульфатредукуючі мікроби також можуть приносити шкоду, руйнуючи нестійкі до сірководню матеріали. Їх діяльність – одна з причин корозії металевого обладнання в анаеробній зоні. Сірководень токсичний, при накопиченні його у грунті рослинність швидко гине. При накопиченні його у водоймах швидко гинуть тварини і рослини, що там живуть. В дечких озерах, лиманах і навіть відкритому морі (чорне море на глибині 200 м) сірководень накопичується в таких кількостях, що життя там неможливе.

4. Перетворення сполук заліза.

Біологічна роль заліза зумовлена головним чином тим, що воно входить до складу гемоглобіну, міоглобіну, ферментів — катал ази, пероксидази, а також цитохромів, фередоксину тощо. В ґрунті залізо міститься у вигляді органічних і неорганічних сполук.

Загальний вміст заліза в ґрунтах становить 0,5—5 %, а тому абсолютна нестача його в ґрунті не спостерігається. Важливу роль у трансформації сполук заліза в ґрунтах, зокрема в переведенні нерозчинних сполук у розчинні і навпаки, відіграють мікроби. Мінералізацію органічних сполук, що містять залізо, можуть здійснювати різні гетеротрофні організми (бактерії, гриби, актиноміцети та ін.).

При цьому залізо найчастіше звільняється в аеробних умовах і осідає у вигляді гідроксиду заліза.

У біосфері поряд з окисленням і осіданням заліза відбуваються і прямо протилежні процеси відновлення і розчинення його сполук. Сукупність цих процесів становить кругообіг заліза в природі. Циклічний характер перетворення сполук заліза за участю мікроорганізмів. Роль мікроорганізмів, якщо брати цей кругообіг у планетарному масштабі, досить значна.

Окислення і відновлення сполук заліза. Чимало мікробів безпосередньо або посередньо беруть участь в окисленні заліза. Серед гетеротрофних представників є мікроорганізми, які окислюють комплексні органічні сполуки заліза. Гідроксид заліза, що утворюється при цьому, відкладається на поверхні клітин мікроорганізмів. Такі мікроби поширені в ґрунтах (наприклад, бактерії з родів Hyphomicrobium, Seliberia та інші), водоймищах (бактерії з родів Blastocaulis, Siderocapsa).

С.М.Виноградським було відкрито, а М.Г.Холодним ґрунтовно вивчено також різноманітні за морфологією мікроорганізми, які мають здатність окислювати неорганічні сполуки заліза в болотах, залізистих джерелах, в озерах, дренажних трубах тощо з утворенням охристих осадів. Ці бактерії дістали назву залізобактерій. До них належать нитчасті форми бактерій Leptothrix, Grenothrix і бактерії з родів Gallionella, Metallogenium та інші.

Ступінь автотрофності залізобактерій є різним: одні види є типовими автотрофами та існують переважно за рахунок енергії, що утворюється при окисленні оксиду (II) заліза або марганцю в оксид (III), інші здатні також окислювати органічні сполуки.

Рід Leptothrix об’єднує залізобактерії, що утворюють ланцюжки клітин. Їхня бічна поверхня виділяє гідрат окису заліза, який утворює циліндричний чохол, що покриває весь ланцюжок. У міру потовщення чохла обмежується доступ до клітин закисного заліза, кисню й CO_2. Внаслідок цього бактеріальні клітини скидають старі чохли, повільно виходячи назовні, і потім утворюють новими чохли. Порожні чохли, накопичуючись, утворюють осад охри у водоймах.

Leptothrix окислює двовалентне залізо ($FeCO_3$) до тривалентного $Fe_2(CO_3)_3$ із наступним гідролізом до $Fe(OH)_3$:

$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 \rightarrow 4\ Fe(OH)_3 + 4CO_2$$

Рід Gallionella. Типовий представник цього роду Gallionella ferruginea має паличко або бобовинні клітини із джгутиками. Клітини розташовані на довгій плоскій, спірально-перекрученій стеблинці. Одна сторона клітини ввігнута, інша — опукла. Остання виділяє назовні відкладення колоїдного гідрату окису заліза, з якого поступово утворюється стеблинка.

Відомі й справжні хемолітоавтотрофні бактерії, що мають здатність отримувати енергію в результаті окислення закисного заліза й використовувати вуглець із вуглекислоти. До цих бактерій відноситься ***Thiobacillus ferrooxidans***.

Окиснення закисного заліза дає малий вихід енергії, і для підтримки росту бактерії витрачають велику кількість заліза. Так, для утвору 1 г сирої біомаси клітин бактерії повинні окиснити близько 500 г сірчанокислого заліза.