

Wykład 5 – 05/11/2010 – ver. 1 (08/12/2010)

Temat: Rozkład tego i owego

Spis treści:

Obieg pierwiastków

Rozkład celulozy

Rozkład materii (innej?)

Obieg materii

Obieg pierwiastków – to cykliczne krążenie pierwiastków w biosferze:

- w postaci związków nieorganicznych w glebie, wodzie i powietrzu,
- w postaci związków organicznych występujących w łańcuchu pokarmowym ekosystemu,

Każdy pierwiastek krąży w cyklu własnym szlakiem i z charakterystyczną prędkością.

Pewna ilość pierwiastka może być wyłączana z obiegu i gromadzona w litosferze przez długi czas albo przeciwnie – uruchamiana i włączana do obiegu.

Dlatego wyróżnia się:

- pulę zasobów pierwiastka która stanowi wielki zbiornik o powolnym przepływie,
- pulę wymienną, krążącą bardzo intensywnie między organizmami i środowiskiem abiotycznym.

Cykle biogeochemiczne należą do podstawowych procesów ekologicznych warunkujących

- równowagę ekologiczną w biosferze,
- trwanie
- rozwój życia

Człowiek w różny sposób ingeruje w obieg pierwiastków naruszając ich przebieg,

W cyklach biologicznych krąży nie mniej niż 40 pierwiastków,

W cyklu biogeochemicznym węgla uczestniczy około 160 mld ton C rocznie,

W cyklu biologicznym tlenu – 400 mld ton.

Sens obiegu to:

Przechodzenie pierwiastków z form nieorganicznych lub nieożywionych organicznych do struktur protoplazmatycznych komórek i z powrotem do abiotycznej części ekosystemu.

Pierwiastki podlegające przemianom biologicznym są niekiedy nieodzowne dla organizmów (mimo, że do nich po odpowiednich przemianach wnikają) np. metale biologicznie obce, metale ciężkie.

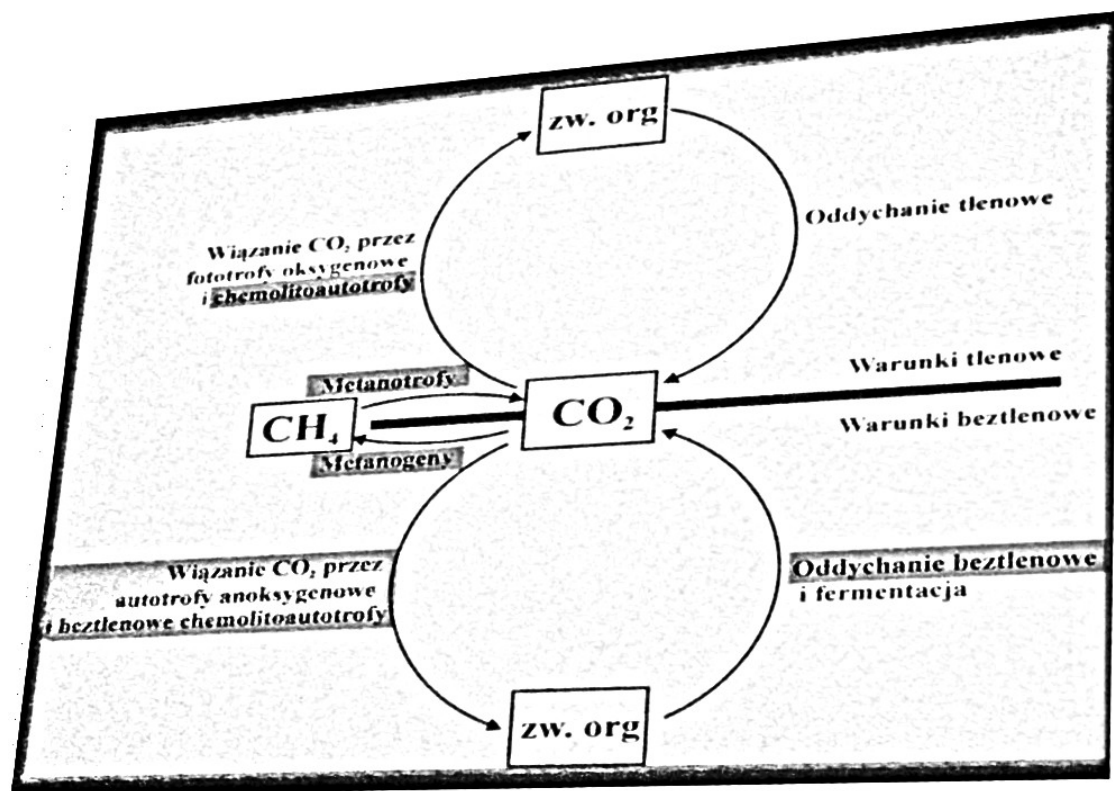
Szybkość obiegu danego pierwiastka jest skorelowana z jego ilością biomasy.

Pierwiastki których udział w biomasy jest duży tzw. Makroelementy (C, H, O, N, P) krążą znacznie szybciej niż mikroelementy (Mg, K, Na, i chlorki) czy pierwiastki śladowe (B, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Sn, v i Zn). Od tej reguły są jednak odstępstwa gdyż niektóre mikroelementy i pierwiastki śladowe (Fe, Mn, Ca i Si) ze względu na specyficzne funkcje krążą stosunkowo szybko.

„Koła” napędowe obiegu:

1. autotroficzne wiązanie atmosferycznego CO₂ - kosztem energii słonecznej (fototrofy) i chemicznej (chemolitoautotrofy)
2. aktywność asymilacyjna i mineralizacyjna mikroorganizmów heterotroficznych (bakterie i grzyby = redukcenci)
3. wiązanie azotu atmosferycznego przez nieliczne wyspecjalizowane gatunki bakterii.

Obieg węgla schemat



Globalne zasoby węgla

Zasoby węgla	Tony
Atmosfera CO₂	6,7 x 10 ¹¹
Ocean	
Biomasa	4*10 ⁹
Węglany	3,8*10 ¹³
Rozpuszczona materia organiczna	2,1*10 ¹²
Lądy	
Organizmy żywe	5*10 ¹¹
Humus	1,2*10 ¹²
Paliwa kopalne	1*10 ¹³
Skorupa ziemska	1,2*10 ¹⁷

Obieg węgla to wzajemne cykliczne przekształcenie związków węgla przebiegające w środowisku z udziałem organizmów żywych i czynników środowiskowych.

W obiegu węgla główną rolę odgrywa CO₂, który jest asymilowany przez organizmy autotroficzne.

Asymilacja CO₂

4. autotrofy (schemat obiegu węgla jw.)
5. fototrofy: rośliny zielone, cyjanobakterie (sinice), bakterie fotosyntetyzujące purpurowe i zielone
- chemolitoautotrofy

63% węgla związanego w biomase to wynik działalności fotosyntetycznej roślin lądowych: wiecznie zielonych lasów strefy tropikalnej i umiarkowanej i terenów rolniczych.

33% węgla to wynik aktywności fitoplanktonu mórz i oceanów.

Ilość węgla włączana rocznie w biomasę w procesie wiązania CO₂ stanowi 8-15% całej jego zawartości w atmosferze.

Udział bakterii autotroficznych poza sinicami w bilansie wiązania CO₂ jest niewielki.

Produktywność

Ekosystem	Produktywność g smo/m ² /rok
tundra	400
pustynia	200
Lasy strefy umiarkowanej	1200-1600
Las tropikalny	2800
Stawy słodkowodne	950-1500
Otwarty ocean	100
Brzegi mórz	200
Rafy koralowe	4900
Pola ryżowe	340-1200
Pola trzciny cukrowej	9400
Pol kukurydzy	1000-6000

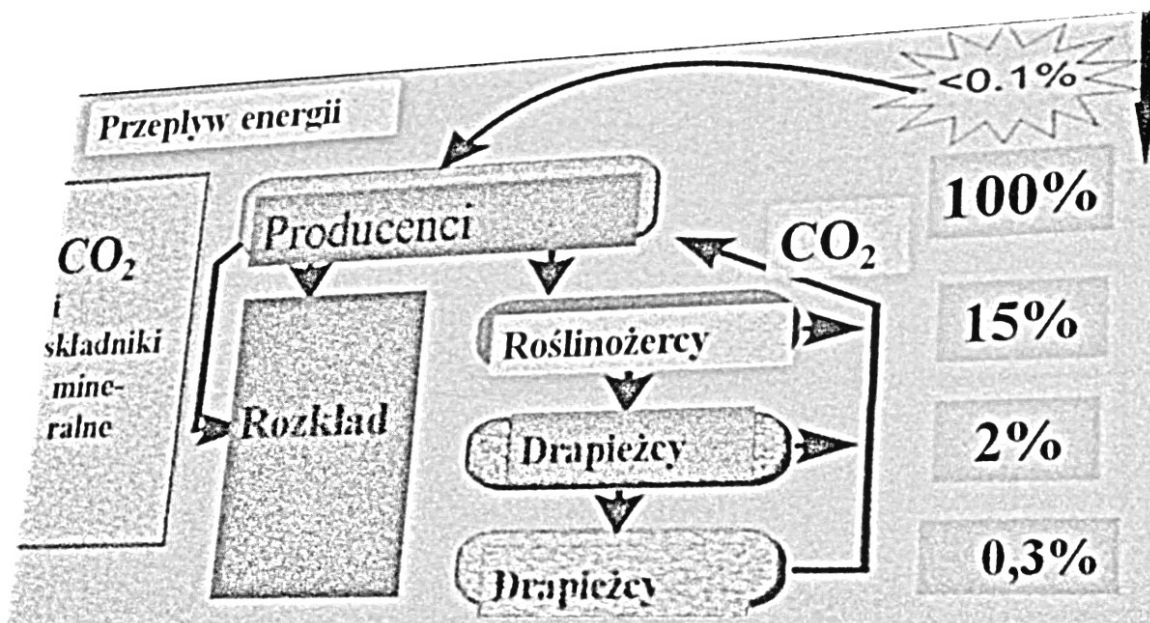
W wyniku mineralizacji związków organicznych (oddychanie tlenowe beztlenowe i fermentacja) dochodzi do ich przekształcenie w CO₂.

W siedliskach beztlenowych CO₂ jest wykorzystywany jako akceptor elektronów przez: bakterie octogenne (z wytworzenie octanu) i archeony metanogenne (CH₄).

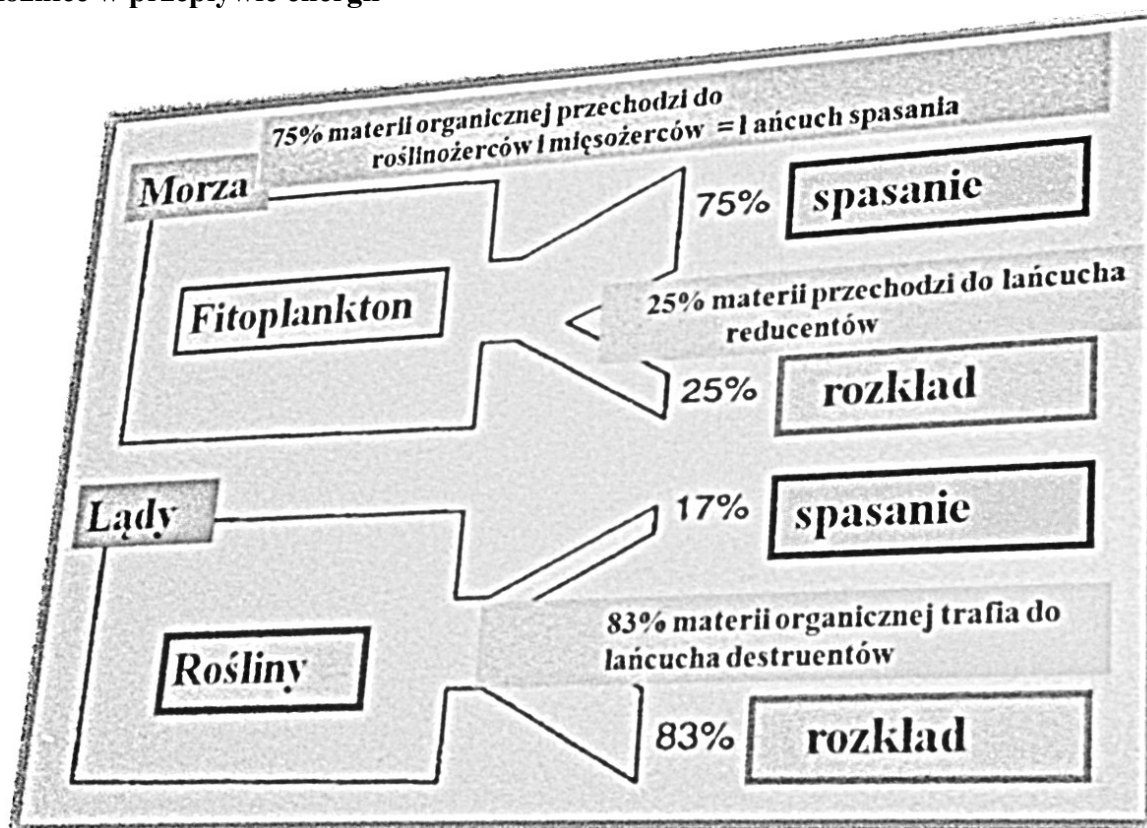
Metan jest utleniany przez metanotrofy (do CO₂ i H₂O) a pewna jego część włączana do biomasy.

Pomiędzy poszczególnymi poziomami troficznymi obserwowany jest nie tylko obieg węgla ale i ENERGII.

Jedynie ok. 10 % energii dostępnej na danym poziomie jest transferowane do następnego poziomu troficznego – energia jest tracona na każdym poziomie w łańcuchy od producentów do konsumentów.



Różnice w przepływie energii



Fitoplankton jest głównym pierwotnym producentem materii organicznej, która jest transferowana do wyższych poziomów (z 75% wydajnością) do łańcucha troficznego spasanía (roślinożerców i mięsożerców). Jedynie 25% energii przechodzi do łańcucha reducentów.

Ekosystemem lądowe

Producetami materii organicznej są rośliny wyższe.

Tylko 17% trafia do łańcucha pokarmowego spasanía.

Ekosystemy lądowe są zdominowane przez łańcuch troficzny destruentów (bakterie i grzyby)

[nieistotna tabelka]

Wedle ostatnich doniesień biomasa węgla organicznego zgromadzona w bakteriach to 60-100% węgla związanego w biomacie roślinnej. Wartości ilość węgla organicznego w biomacie bakterii podane w tabeli powinny być zweryfikowane.

Główne składniki produkcji materii organicznej

Istnienie ekosystemów na Ziemi jest zależne od procesu fotosyntezy, dzięki któremu poziom troficzny producentów produkuje biomasę, przetwarzaną później przez konsumentów i dalsze ogniwa łańcucha pokarmowego.

Znaczną część tej biomasy stanowi biomasa roślin, tzw. lignoceluloza, składająca się z trzech składników: celulozy, hemicelulozy i ligniny.

Główne składniki produkcji materii

Składniki roślinne	Procent suchej masy
Celulozami	15-60
Hemiceluloza	10-30
Ligniny	5-30
Białka i kwasy nukleinowe	2-15

Celuloza stanowi nawet do 60% suchej masy niektórych roślin, a lignina lub hemiceluloza do 30%. Skład i udział procentowy tych związków zmienia się w zależności od gatunku, wieku i warunków wzrostu rośliny.

Zawartość poszczególnych składników lignocelulozy (% w suchej masie) w różnych surowcach roślinnych

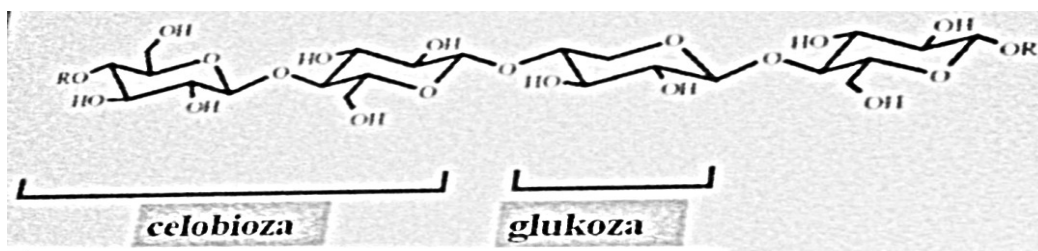
surowiec	celuloza	lignina	hemiceluloza
brzoza	40	21	39
osika	51	16	29
Słoma kukurydzy	36	-	28
Słoma zbóż	36	29	28
sosna	44	29	26
świerk	43	29	26

wierzba	37	21	23
---------	----	----	----

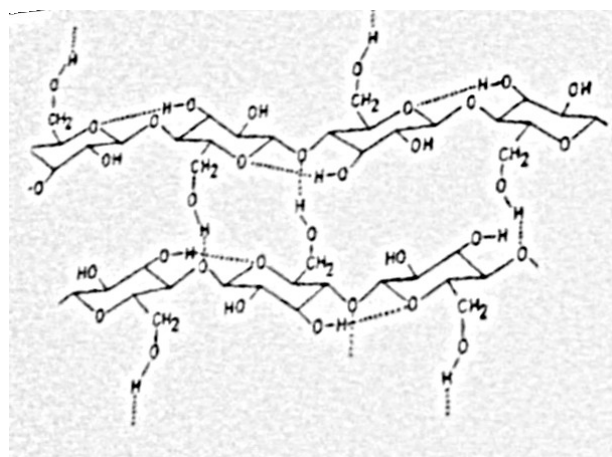
4. Głównym składnikiem suchej masy roślin jest celuloza.
 5. Celuloza jest regularnym, liniowym polimerem złożonym z podjednostek D-glukozy, połączonych wiązaniami β -1,4 glikozydowymi.
 6. Stopień polimeryzacji może być różny. Celuloza zawiera średnio ok. 10 000 jednostek, ale np.:
 - u bakterii *Acetobacter xylinum* od 3500
 - u roślin 14 000
 - u zielenicy *Valonia* – 25000 jednostek glukozy
- Około 30 samodzielnych jednostek polimeru zebranych w większe jednostki tworzy tak zwane włókna elementarne (protofibryle). One z kolei zebrane w większe jednostki mikrofibryle, które z kolei łączą się w fibryle (włókna) celulozowe.
 - Podstawową jednostkę tworzącą celulozę jest celobioza.

Struktura łańcucha celulozowego

Reszty glukozy mają „krzeselkową” konformację i co druga podjednostka jest odwrócona o 180°. Wokół głównej osi łańcucha. Powtarzalną jednostką celulozy jest celobioza.



Strukturalny model celulozy



Strukturalny model celulozy krystalicznej składającej się z podjednostek celobiozy; widoczne mostki wodorowe.

Celuloza

- Wyjątkową polisacharydów cechą celulozy jest jej struktura krystaliczna (uporządkowanie ma charakter regularny, tzn. konfiguracje powtarzają się okresowo), występują w niej jednak rejony amorficzne.
- W sieci celulozy występują również różne nieregularności: skręty mikrofibril czy mikropory.
- Celuloza tworzy połączenia z hemicelulozami (kapok), ligninami (drewno, słoma, bambus), pektynami (len, konopie, juta, pokrzywa).
- Najczystsza formą celulozy są włoski bawełny (jedyny przypadek celulozy wydzielanej pozakomórkowo) – czystość 97%.
- pozostałe celulozy są pochodzenia wewnątrzkomórkowego i stanowią podstawowe rusztowania ścian komórkowych roślin.

Pochodne celulozy to estry powstające w wyniku reakcji z kwasami:

- azotan celulozy
- octan celulozy

Takie materiały jak:

1. Celuloid - to azotan celulozy
2. Bawełna strzelnicza - to dwuazotan i trójazotan celulozy
3. Błony filmowe oraz włókna przędne to octany celulozy

Celuloza - rozkład

Celuloza jest degradowana przez celulazy.

Celulazy są powszechne: pierwotniaki, nicienie, pierścienice, szkarłupnie, stawonogi, mięczaki.

Celulazy nie występują w świecie kręgowców (z wyjątkiem jednego gatunku ryby). To strata ewolucyjna.

Degradacja celulozy przez mikroorganizmy prowadzona jest zarówno w warunkach:

- Tlenowych (grzyby i bakterie)
- Beztlenowych (bakterie, kilka beztlenowych grzybów oraz pierwotniaki)

Symbiotyczne trawienie celulozy odbywa się w żwaczu i czepcu u przeżuwaczy: krowy, owce, leniwce, wielbłądy, hipopotamy i kangury.

Przeważa fermentacja bakteryjna prowadząca do produkcji kwasu octowego, propionowego, bursztynowego, masłowego i etanolu.

System kompleksu celulaz zawiera trzy typy enzymów:

1. Enzym C1 rozcina wiązania pomiędzy polimerami liniowymi celulozy
 2. Enzym Cx rozcina liniowe cząsteczki celulozy:
 - endo- β -1,4 glukanazy atakują wiązania β -1-4 wewnątrz cząsteczki wytwarzając długie łańcuchy o wolnych końcach,
 - egzo- β -1,4 glukanazy odcinają celobiozę od końców łańcucha celulozy.
- β -glukozydazy hydrolizujące celobiozę do glukozy.

Rozkład celulozy

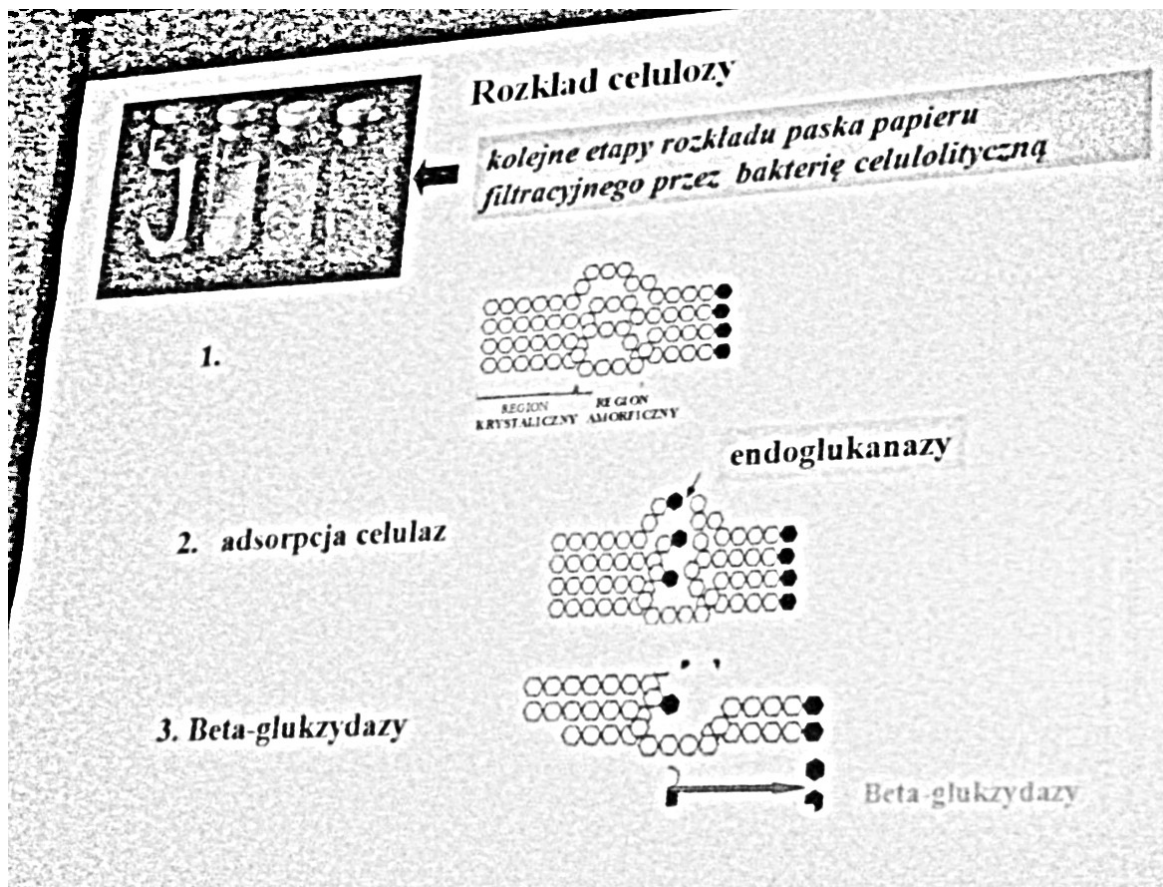
Enzymy celulolityczne

[WSTAWIĆ RYSUNEK ?]

Bakterie tlenowe i beztlenowe prezentują odmienne sposoby rozkładu celulozy.

Mechanizm rozkładu celulozy przez bakterie tlenowe

1. Celulolityczne bakterie tlenowe produkują tzw. wolne pozakomórkowe celulazy (nie w postaci kompleksów) i utleniają produkty hydrolizy do dwutlenku węgla i wody.
2. Wiele bakterii przyczepia się do celulozy, ale ten fizyczny kontakt nie jest konieczny do jej hydrolizy.



Rozkład celulozy przez celulolityczne bakterie tlenowe

1. uwolnienie enzymów pozakomórkowych
2. hydrolizę celulozy przez enzymy niezwiązane z komórką
3. pozakomórkową hydrolizę dłuższych celodekstryn
4. pobieranie łańcuchów zawierających od 1 do 4 reszt glukozy

Rozkład celulozy przez bakterie beztlenowe

Znaczna część bakterii beztlenowych np. *Clostridium thermocellum* rozkłada celulozę za pomocą złożonego systemu celulaz.

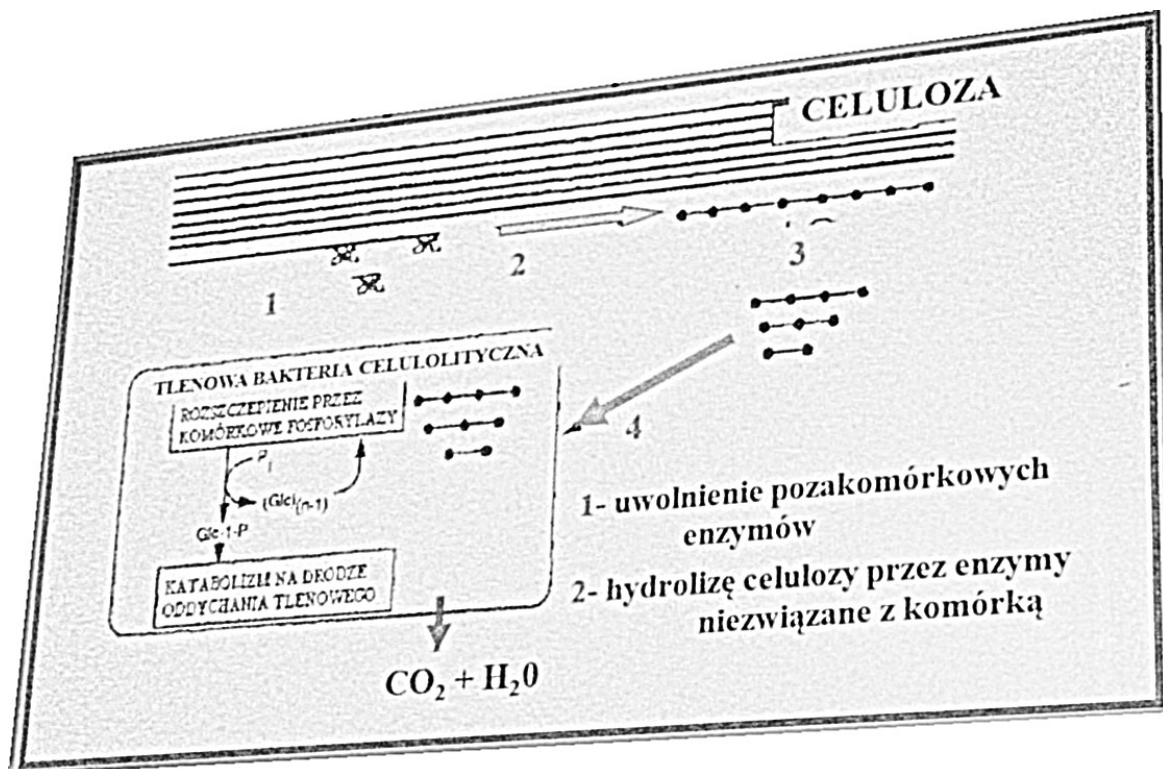
System enzymatyczny jest tu złożony z frakcji:

1. o niskiej masie cząsteczkowej (odpowiadającej wolnym enzymom)

- z kompleksu enzymów, czyli celulosomów, odpowiedzialnych za hydrolizę krystalicznej celulozy.

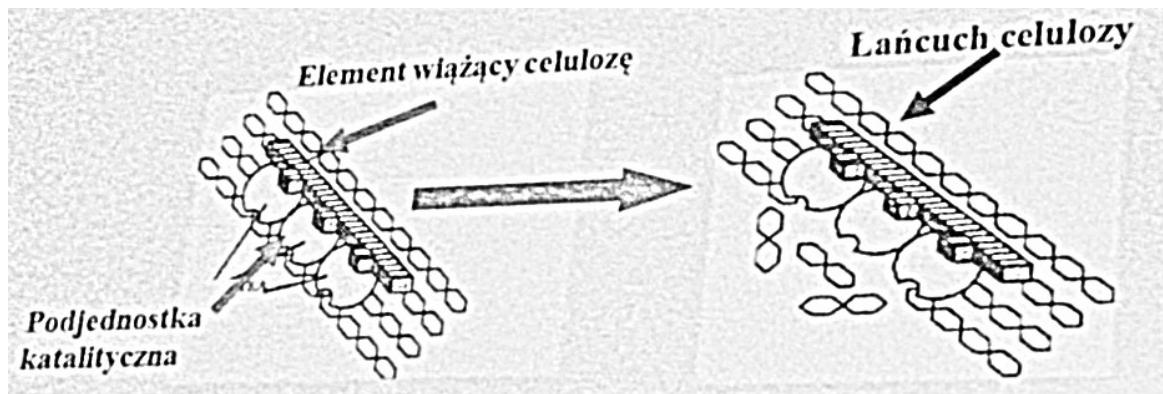
Clostridium thermocellum

1. Powierzchnia komórki *Clostridium thermocellum* pokryta jest uwypukleniami zawierającymi celulosomy.
2. Odpowiedzialne są one za przywarcie bakterii do rozkładanego substratu i jego degradację.
3. To połączenie celulosomów i komórek bakteryjnych nie jest trwałe bowiem w pewnym momencie kompleksy te uwalniają się i samodzielnie prowadzą rozkład włókien celulozowych.
4. Celulosomy składają się z podjednostek katalitycznych i niekatalitycznych.
5. Do hydrolizy krystalicznej celulozy potrzebne są oba te komponenty.



Hipotetyczny model hydrolizy celulozy przez celulosomy *C. thermocellum*

Współdziałanie komponent katalitycznych i niekatalitycznych (wiązących celulozę)



1. Podjednostki katalityczne celulosomu hydrolizują celulozę prawie równocześnie.
 2. Otrzymane produkty są następnie rozkładane do celobiozy bez opuszczania kompleksu.
- W mikroskopie elektronowym widać, że celulosomy przypominają swoją strukturą zamkniętą pięść która otwiera się gdy przywiera do mikrokryształicznej celulozy, pozwalając na miejscowe uaktywnienie domen katalitycznych.

Celulosomy zapewniają:

- A) Optymalne warunki synergistycznego oddziaływania pomiędzy celulozami w nich zawartymi,
- B) Wysoka wydajność hydrolizy krystalicznej celulozy
- C) W celulosomach obecne są różne enzymy rozkładające nie tylko celulozę ale i inne polisacharydy np. hemicelulozę.

Aforyzm? *Koza wszystko zjada co jej odpowiada.* <3

Celulosomy są produkowane jedynie przez: *Clostridium cellulovorans*, *Bacterioides cellulosolvens*, *Acetivibrio cellulolyticus*,

Bakterie celulolityczne (te z długiej listy, które powinniśmy umieć):

Ruminococcus, *C. cellulolyticum*, *Clostridium sp.*, *C7*, *Cellulomonas*, *Streptomyces*, *Sporocytophaga succinogenes*, *S. myxococcoides*, *Cytophaga sp.*, *Cellvibrio vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens*, *Myxobacter sp.*

i te od celulosomów: *Clostridium cellulovorans*, *C. thermocellum*, *Bacterioides cellulosolvens*, *Acetivibrio cellulolyticus*.

Rozkład materii organicznej w warunkach tlenowych i beztlenowych.

W zależności od potencjału redox środowiska za rozkład materii organicznej odpowiedzialne są:

- bakterie tlenowe (związki organiczne w warunkach tlenowych utleniane są przez bakterie do CO₂ i H₂O)
- fakultatywne beztlenowe lub beztlenowe (związki organiczne w warunkach beztlenowych są rozkładane do metanu i CO₂)

Rozkład w warunkach tlenowych. Wśród bakterii tlenowych są:

- organizmy wyspecjalizowane w rozkładzie odpowiedniego substratu organicznego np. celulozy, pektyny, chityny, ligniny, węglowodorów
- niewyspecjalizowane, zwane polifagami

Procesy mineralizacji. Szybkość mineralizacji materii organicznej jest dwukrotnie wyższa na lądzie (1.1×10^{11}) niż w oceanach ($.55 \times 10^{11}$ ton C/rok).

Półowa materii organicznej jest mineralizowana przy udziale mikroorganizmów beztlenowych związanych z produkcją metanu.

W procesie **mineralizacji materii organicznej w warunkach beztlenowych** uczestniczy wiele grup mikroorganizmów, silnie wyspecjalizowanych, podział na grupy dotyczy jakości wykorzystywanego akceptora elektronów:

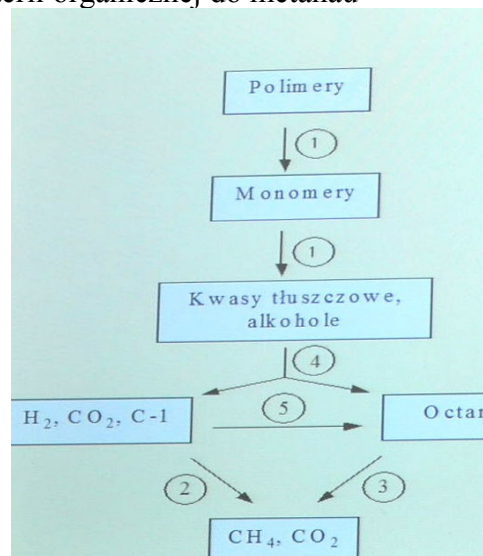
- akceptory endogenne: fermentacja
- akceptory egzogenne: $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, CO_2 , jony metali (Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{6+} , U^{6+})

Rozkład materii organicznej w warunkach beztlenowych.

W beztlenowym rozkładzie materii organicznej biorą udział następujące grupy mikroorganizmów:

4. bakterie fermentujące
5. denitryfikacyjne
6. redukujące siarczany
7. octogenne
8. archeony metanogenne

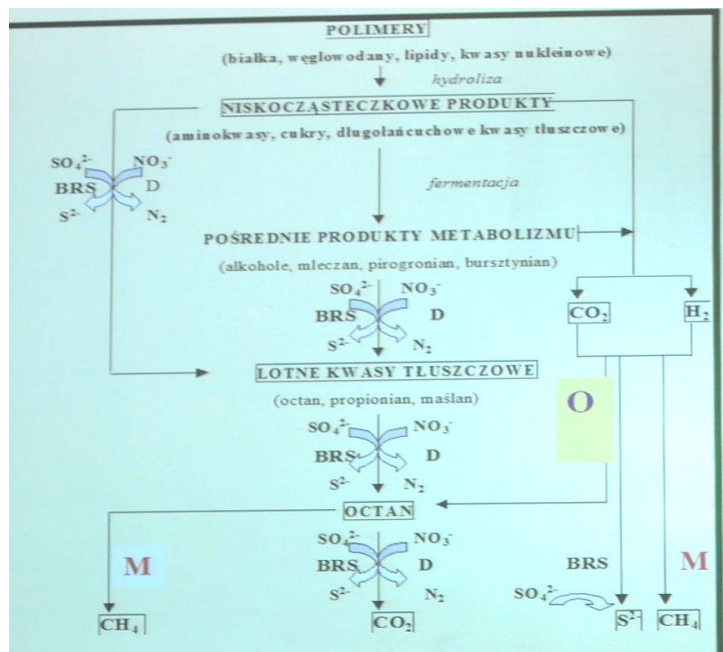
Beztlenowa degradacja materii organicznej do metanu



1. bakterie fermentujące
2. metanogeny utleniające wodór „zamiatacze wodoru”
3. metanogeny rozszczepiające octan
4. i 5. bakterie octogenne

Mineralizacja materii organicznej w warunkach beztlenowych.

- BRS – bakterie redukujące siarczany
- M – metanogeny
- O – bakterie octogenne
- D – bakterie denitryfikacyjne



Skrypt do ścieków

Arechony metanogenne

- To grupa fizjologiczna beztlenowych chemolitotrofów, produkujących metan jako produkt końcowy w procesie degradacji materii organicznej.
- Nie rozkładają węglowodanów i białek (lub innych związków wielocząsteczkowych)
- Energię potrzebną do wzrostu uzyskują przez:
 - wytwarzanie CH_4 z utleniania H_2
 - redukcji CO_2 lub kw. mrówkowego
 - rozkład kw. octowego, metanolu, metyloaminy itd.

Opisane zostały 83 gatunki archeonów metanogennych zaliczanych do 5 rzędów:

- *Methanobacteriales*
- *Methanococcales*
- *Methanomicrobiales*
- *Methanosarcinales*
- *Methanopyrales*

Gatunki te podzielono na trzy kategorie ze względu na sposób odżywiania:

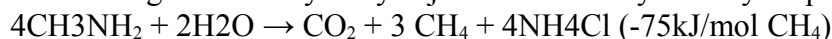
2. 61 gatunków utlenia wodór i redukuje CO_2 , dzięki czemu powstaje metan



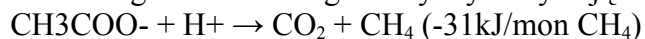
38 z nich posiada zdolność utleniania np. mrówczanu do metanu



3. 20 gatunków wykorzystuje metanol i metyloaminy do produkcji CH_4



4. 9 gatunków to organizmy wykorzystujące octan do tworzenia metanu



Środowiska życia archeonów metanogennych:

1. Osady beztlenowe: bagna, mokradła, osady jeziorne, pola ryżowe
2. Drogi pokarmowe zwierząt:

- A) Żwacz zwierzy przeżuwających takich jak bydło, owce, jelenie, wielbłądy
 - B) Jelito ślepe zwierząt takich jak koniki czy króliczki
 - C) Jelito grube zwierząt takich jak świnie, ludzie czy psy
 - D) Przewód pokarmowych owadów wsuwających celulozę, np. termitów
3. Geotermalne źródła H₂+CO₂: kominy hydrotermalne
 4. Osady ściekowe
 5. Endosymbioza z pewnymi grupami beztlenowych pierwotniaków

Archeony metanogenne: grupy ekologiczne

Wśród metanogenów można wyróżnić trzy grupy ekologiczne. A, B i... C. ;)

D) Rozkład materii organicznej w **osadach beztlenowych**:

Żyjące w warunkach naturalnych (w mułach i osadach mórz i jezior, na polach ryżowych, w osadach dennych, w komorach fermentacyjnych). Materia organiczna jest tu całkowicie rozkładana. Wykres z fotki 56

E) Rozkład materii organicznej w **przewodzie pokarmowym** zwierząt:

Występujące w przewodzie pokarmowym zwierząt (ssaków, owadów). Proces mineralizacji jest tu niecałkowity i większość powstałych produktów pośrednich (np. lotne kwasy tłuszczowe) jest resorbowana przez makroorganizmy. Wykres 57 i rysunek 58

F) Przebieg metanogenezy w **źródłach geotermalnych**:

Wykorzystujące wodór powstający w procesach geochemicznych, przy braku materii organicznej (np. w gorących źródłach, gejzerach).

Metanogeneza – biogaz

Biogaz to gaz powstały w czasie tzw, fermentacji metanowej składający się głównie z metanu CH₄ oraz CO₂. W jego skład może także wchodzić N₂, H₂S i H₂ (zawartość tych domieszek nie przekracza kilku procent).

Skład biogazu:

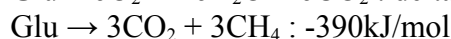
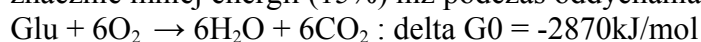
Produkt	Skład %
Metan	50-80
Dwutlenek węgla	20-40
Azot	0-5
Wodór	<1
Siarkowodór	0.1-0.3

Degradacja materii organicznej do metanu zachodzi intensywnie w środowiskach w których:

- nie ma tlenu oraz
- ograniczone są stężenia egzogennych akceptorów elektronów (azotanów, siarczanów lub utlenionego żelaza i manganu).

Uwaga!!!

W procesie beztlenowej degradacji heksozy do metanu i dwutlenku węgla wydziela się znacznie mniej energii (15%) niż podczas oddychania tlenowego :



Uwalnianie metanu

Procesy	Emisja metanu (10 ⁶ ton/rok)
Biogenne (np. przeżuwacze, termity, tereny podmokłe, łądy, oceany i jeziora, Tundra)	302-665
Abiogenne (np. kopalnie, spalanie gazów, straty z przemysłu, spalanie biomasy, wulkany, motoryzacja)	48-155
Całkowite	350-820

Mineralizacja

Rozkład organicznych związków węgla przez mikroby heterotroficzne jest potężnym ogniwem cykli, umożliwiającym krążenie pierwiastków w biosferze.

Szybkość mineralizacji biomasy roślinnej przez mikroorganizmy jest limitowana zbyt małą ilością azotu zawartego w biomacie roślinnej (stosunek węgla do azotu C:N – w słomie roślin i drewnie różnych gatunków drzew waha się od 80 do 641).

W optymalnej zrównoważonej „diecie” dla bakterii stosunek C:N:P w materiale degradowanym powinien wynosić około 100:10:1.

Materiał	Zawartość azotu (%)	Stosunek C:N
Mocz	15-19	0,8
Krew	10..14	3
Osad czynny	5..6	6
Nawóz krwi	2,4	19
Siano	2,4	12..19
Owoce	1,4	40
Słoma	0,7	80
Liście	0,9	54
Trociny	0,9	200-511
Drewno	0,3	560
Papier	0,06-0,14	100-800

Obieg azotu...