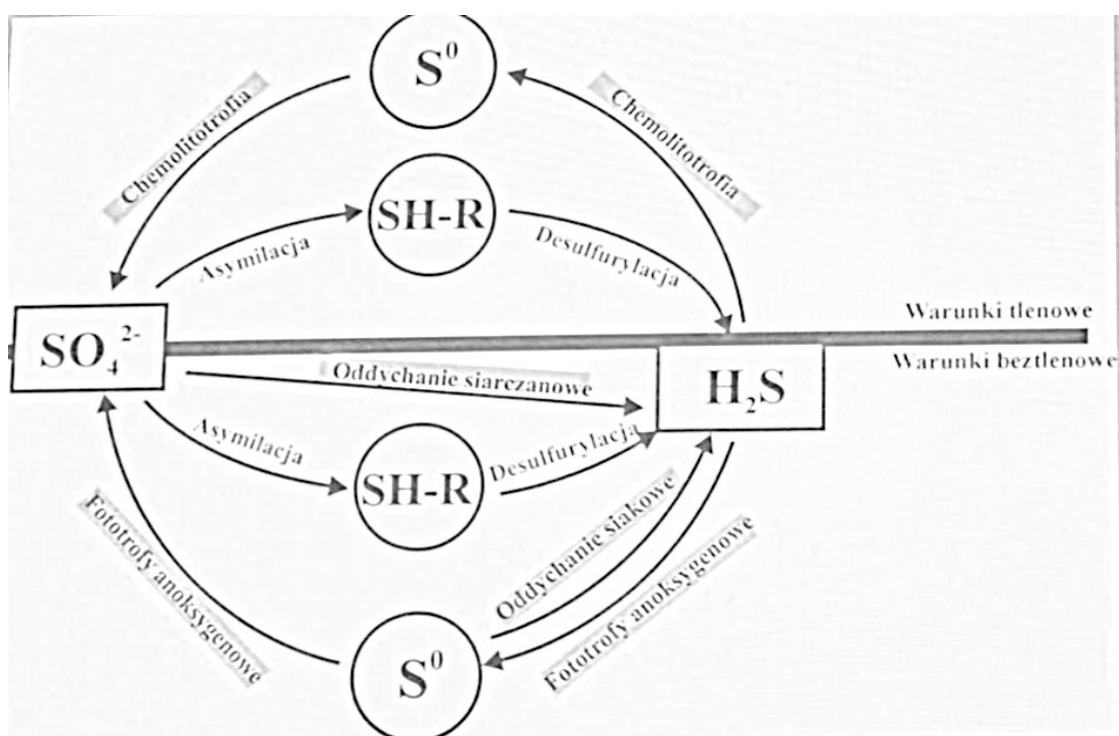


Siarka

1. Siarka nie jest pierwiastkiem limitującym wzrost roślin i bakterii.
2. Podlega krążeniu przy udziale różnych grup troficznych mikroorganizmów.
3. Jej przemiany są związane z procesami utleniania i redukcji (od -2 dla S^{2-} do +6 dla SO_4^{2-}).
4. Siarka występuje w ponad 2000 minerałach w których stanowi od 7 do 53% przez co jest jednym z 13 najpowszechniej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej.

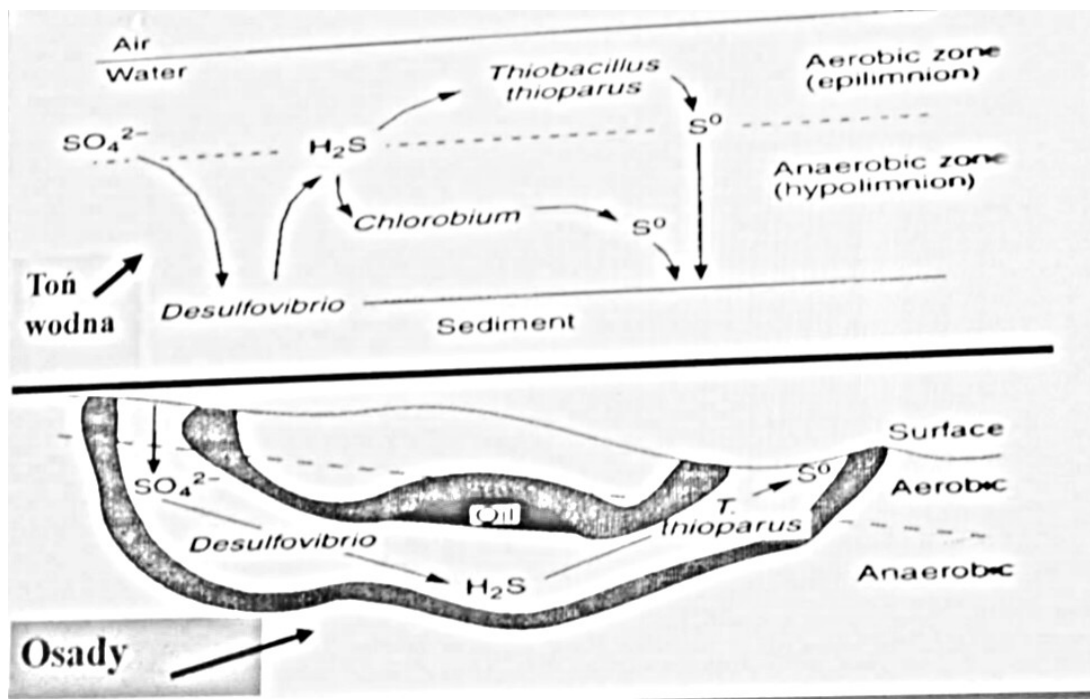
Obieg siarki

- przekształcenia siarki i jej związków zachodzące z udziałem mikroorganizmów są złożone.
- Największa ilość siarki na Ziemi znajduje się w osadach i skałach głównie w postaci gipsu ($CaSO_4$) i pirytu (FeS_2).
- Główny rezerwuar siarki dla biosfery to siarczany zawarte w oceanach.
- Znaczenie ma też siarkowodór pochodzenia biologicznego i geochemicznego.



1. Siarczki w warunkach tlenowych ulegają szybkiemu utlenianiu na drodze chemicznej. Utleniają je też chemolitotrofy i fototrofy anoksygenowe.
2. Siarka pierwiastkowa jest również utleniana przez w/w grupy bakterii, a w warunkach beztlenowych może stanowić końcowy akceptor dla niektórych archeonów i bakterii.
3. Siarczany stanowią źródło siarki dla wielu organizmów. W czasie mineralizacji związków organicznych dochodzi do desulfuryzacji, a więc uwolnienia z nich H_2S .
4. Siarczany stanowią końcowy akceptor elektronów w tzw. oddychaniu siarczanowym bakterii redukujących siarczany.
5. Niektóre organizmy syntetyzują też rozmaite organiczne związki siarki.

Przemiany siarki w toni wodnej i osadach.



Mikroorganizmy:

- utleniające
- redukujące związki siarki

Bakterie utleniające związki siarki:

- I. obligatoryjne lub fakultatywne chemoautotrofy
- II. anoksygenowe fototrofy

grupa	Konwersja zw. siarki	wymagania	środowisko	rodzaj
I	$H_2S \rightarrow S^0$ $S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$ $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	$H_2S - O_2$	Gorące źródła, gleba, wody kopalniane	<i>Acidithiobacillus</i> <i>Thiomicrospira</i> <i>Achromatium</i> <i>Beggiatoa</i> <i>Thermothrix</i>
II	$H_2S \rightarrow S^0$ $S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$	Beztlenowe, H_2S , światło	Osady denne, wody beztlenowe	<i>Chlorobium</i> <i>Chromatium</i> <i>Ectothiorhodospira</i> <i>Thiopedia</i> <i>Rhodopseudomonas</i>

Bezbarwne bakterie siarkowe

1. Utlenianie związków siarki przez bezbarwne bakterie siarkowe

a.) bakterie tionowe (utleniające związki siarki i kwasy tionowe) – grupa bardzo różnicowana fizjologicznie:

- obligatoryjne chemolitoautotrofy

grupa	Typowy gat.	Donor e	Akceptor e	Źródło węgla	Produkt
Bakterie siarkowe	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	$S^0, S_2O_3^{2-}$	O_2	CO_2	SO_4^{2-}

Do obligatoryjnych chemolitotrofów należą także:

- *Thiobacillus thiooxidans* (*Acidithiobacillus thiooxidans*)
- *T. Thioparus*
- *T. ferroxidans*
- *T. denitryficans*

- fakultatywne chemolitoautotrofy: rosną chemolitoautotroficznie na podłożu pozbawionym zw. organicznych, a chemoorganoheterotroficznie w obecności tych związków.

- *Thiobacillus novelleus* (*Starkeya novella*)
- *Thiobacillus intermedius* (*Thiomonas intermedia*)
- *Thiomicrospira*
- *Sulfolobus* (*Archea*)

b.) bakterie siarkowe właściwe (utleniające tylko związki siarki) – chemolithoheterotrofy: *Beggiatoa*, *Thiotrix*, *Thioploca*.

Charakterystyczną cechą *A. ferroxidans* jest autotrofizm. Bakterie te to chemoautotrofy, ich źródłem węgla jest wyłącznie CO₂, zaś źródłem energii tylko utlenianie związków nieorganicznych (np. pirytów).

Pałeczki *A. ferroxidans* to organizmy tlenowe występujące w środowiskach skrajnie niekorzystnych:

- optymalna temperatura 28-35 st. C.
- pH 1,5-3,5 (wybitnie kwasolubne, zdolne do rozmnażania w pH ok. 2)
- tolerują obecność wysokich stężeń metali ciężkich (np. w wodach kopalnianych)
- autotrofy – CO₂ to źródło węgla (zdolne są do wzrostu przy braku jakichkolwiek związków organicznych).

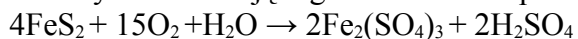
Mikrobiologiczne ługowanie metali – bioługowanie

trzy gatunki chemolitoautotroficznych bakterii utleniających związki żelaza i siarki są wykorzystywane w procesach bioługowania:

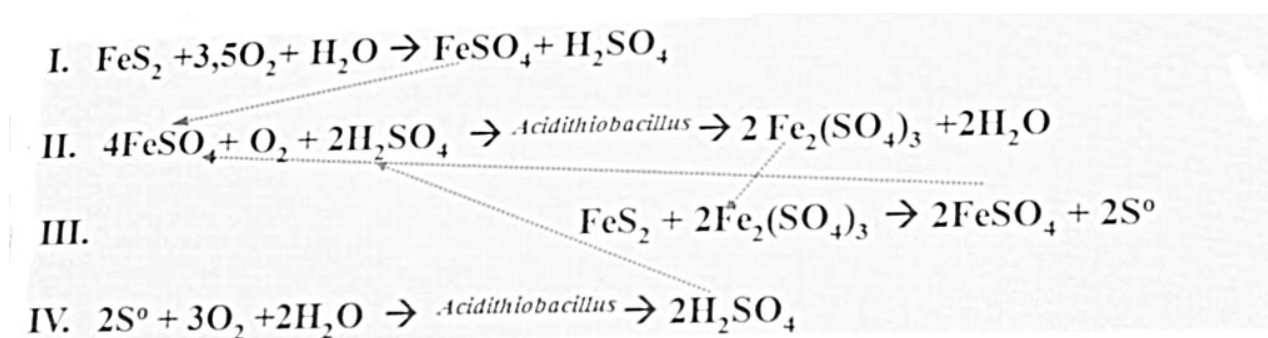
Acidithiobacillus ferroxidans, *Acidithiobacillus thiooxidans* i *Leptospirillum ferroxidans*.

Proces ten polega na wykorzystaniu zdolności niektórych kwasolubnych bakterii utleniających siarkę i/lub żelazo do przeprowadzania nierozpuszczalnych siarczków metali w rozpuszczalne siarczany.

Sumarycznie reakcję ługowania można przedstawić następująco:



Schemat utleniania pirytu przez bakterie z rodzaju *Acidithiobacillus*



Reakcja:

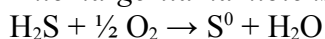
- I. ma charakter abiotyczny (chemiczny) i zachodzi powoli
- II. to mikrobiologiczne utlenianie Fe(II) do Fe(III) prowadzone przez *Acidithiobacillus ferroxidans*, jest to reakcja wielokrotnie szybsza od reakcji I, a powstający $2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ jest silnym utleniaczem
- III powstały $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ reaguje z pirytem (dzięki czemu utlenianie pirytu przestaje być ograniczone szybkością reakcji I). W reakcji tej powstaje FeSO_4 oraz S^0 .
- IV. siarka elementarna jest utleniana do kwasu siarkowego przez *Acidithiobacillus ferroxidans*.

Bezbarwne bakterie utleniające związki siarki – podsumowanie

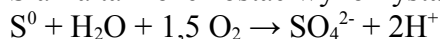
Utleniają:

H_2S , S^0 , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ do SO_4^{2-} (zakwaszenie środowiska).

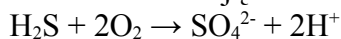
Niektóre utleniają H_2S dwuetapowo, najpierw do S^0 , którą gromadzą wewnątrz komórek, np. *Thiomargarita namibiensis*.



Siarka ta może zostać wykorzystana gdy zabraknie H_2S w środowisku.



Niektóre utleniają także: SCN^- , CS_2 , $(\text{CH}_3)\text{S}$



Fototrofy anoksygenowe

Fotosynteza anoksygenowa	typ	Gatunek typowy	Barwniki fotosyntetyczne	Donor e	Źródło węgla	Sposób wiązania CO ₂	Wzrost w ciemności i war. tlen.
Purpurowe siarkowe	Proteobacteria	Chromatium	Bchl a lub Bchl b	H_2S , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2 , zw. org.	CO ₂ , zw. org.	Cykl Calvina	tak
Purpurowe niesiarkowe	Proteobacteria	Rhodobacter	Bchl a	H_2 , zw. org, niektóre H_2S	CO ₂ , zw. org.	Cykl Calvina	tak
Zielone siarkowe	Chlorobi	Chlorobium	Bchl a i c (chlorosomy)	H_2S , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2 , Fe^{2-}	CO ₂ , zw. org.	Red. cykl kwasów trikarboksylowych	nie
Zielone niesiarkowe	Chloroflexi	Chloroflexus	Bchl a i c	H_2S , H_2 , zw. org.	CO ₂ , zw. org.	Szlak hydroksypropionowy	tak

Występowanie bezbarwnych bakterii siarkowych

1. występują w:

- złożach siarki,
- gorących źródłach siarkowych,
- kopalniach siarki i kopalniach węgla
- w granicznej warstwie między środowiskiem tlenowym i beztlenowym wód (w warstwie beztlenowej bakterie redukujące siarczany wytwarzają H_2S !!! omg!)

2. Bezbarwne bakterie siarkowe biorą udział w:
 - obiegu siarki
 - korozji betonu i metali
 - wykorzystuje się je do oczyszczania ścieków i ługowania metali.
3. Bezbarwne bakterie siarkowe występują jako:
 - a.) bakterie swobodnie żyjące: *Beggiatoa*, *Thiomicrospira*, *Thiobacillus* – pożywienie obunogów, krabów, małży.
 - b.) bezbarwne bakterie siarkowe żyją w symbiozie z rurkoczułkowcami. Występują one na dnie oceanów w pobliżu ujść hydrotermalnych, w miejscach pęknięć skorupy ziemskiej (powstających na skutek ruchów płyt tektonicznych).

Rurkoczułkowiec *Riftia pachyptila* (pogonofora)

- nie ma przewodu pokarmowego
- ma natomiast specjalny narząd – trofosom.
- Trofosom zawiera endosymbionty (bezbarwne bakterie siarkowe), które wytwarzają związki organiczne z dostarczanych im przez krwioobieg zwierzęcia siarkowodoru, tlenu i dwutlenku węgla.

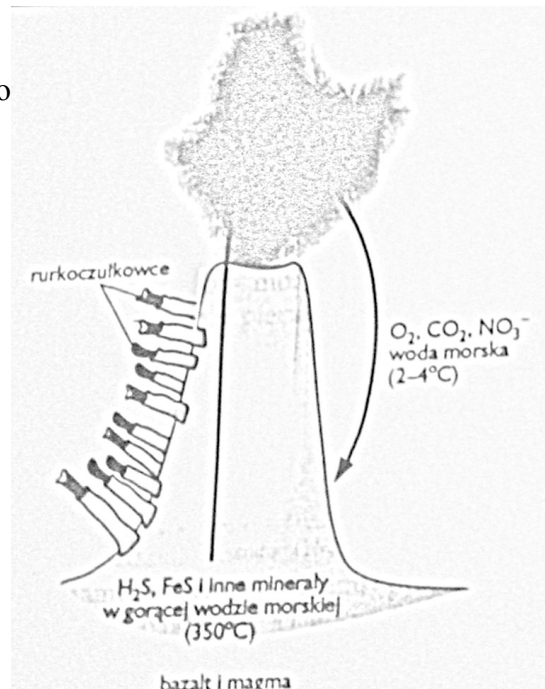
Bezbarwne bakterie siarkowe występują też jako endosymbionty w komórkach skrzeli małża *Calyptogena*.

Czarne kominy

1. Woda wydostająca się z ujść hydrotermalnych ma temperaturę ok. 350 st. C (ogrzała się w wyniku kontaktu z bazaltem i magmą) i zawiera związki nieorganiczne w tym H_2S i FeS .
2. W chwili kontaktu wody gorącej z zimną siarczki wytrącają się i powstaje czarna chmura a dookoła charakterystyczne stożki – tzw. czarne kominy.
3. Powierzchnia tych kominów pokryta jest rurkoczułkowcami (pogonofora) których długość wynosi nawet 1 m !!! (niemożliwe.)

Budowa czarnego kominu przy ujściu hydrotermalnym.

4. Rurkoczułkowce pokrywają całą powierzchnię kominów.
5. Gorąca woda wydostając się z kominu przynosi do otaczających go zimnych wód oceanu siarczki i inne związki pochodzące z leżącej pod dnem oceanu warstwy skał.
6. Niektóre z minerałów wytrącają się tworząc „dym”, a [p opadnięciu przyczyniają się do powstawania kominu.
7. Rurkoczułkowce pobierają siarczki, tlen, dwutlenek węgla i inne związki ze zmieszanych wód.

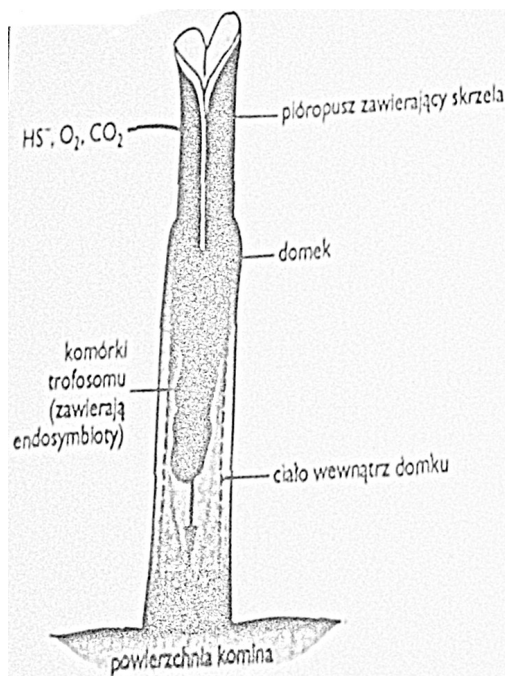


Riftia pachyptila

1. *Riftia pachyptila* bytuje w temperaturze 10-80 st. C i wysokim ciśnieniu.

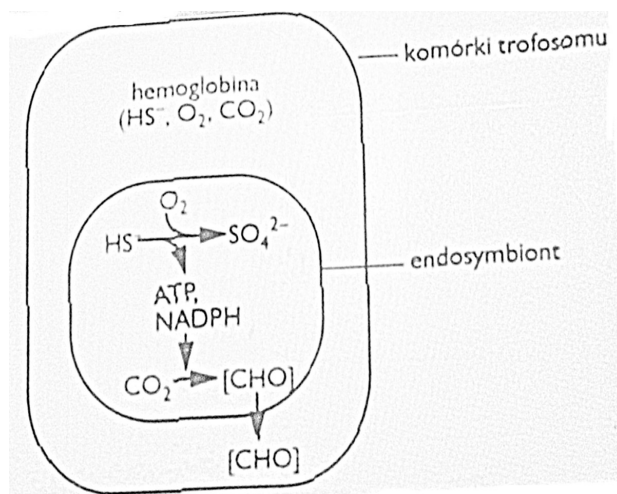
2. We krwi rurkoczułkowca wstępuje forma hemoglobiny, która wiąże tlen, siarkowodór i dwutlenek węgla i dostarcza do organu zwanego trofosomem.
3. W trofosomie występują endosymbionty – bezbarwne bakterie siarkowe, które uzyskują energię z utleniania siarczków do siarczanów. Źródłem węgla jest dla nich dwutlenek węgla.
4. Tlen, dwutlenek węgla i siarkowodór są dostarczane przez krwioobieg.

Budowa *Riftia*



Oddziaływania pokarmowe między komórkami trofosomu i endosymbiontem bakterijskim.

Endosymbiont utlenia HS^- do SO_4^{2-} z wytworzeniem ATP, niezbędnego do wiązania dwutlenku węgla w związki organiczne $[\text{CHO}]$ dostarczane komórkom zwierzęcia.



Utlenianie związków siarki przez fototrofy anoksygenowe

fototrofy anoksygenowe:

- nie wytwarzają tlenu,
- wykorzystują siarkę, nieorganiczne związki siarki, wodór, żelazo(III) oraz zw. organiczne jako donory elektronów,
- przeprowadzają fotosyntezę tylko w warunkach beztlenowych lub gdy jest jego bardzo małe stężenie, w głębokich warstwach zbiorników.
- Należą do nich bakterie:
 - purpurowe siarkowe, purpurowe niesiarkowe, zielone siarkowe, zielone niesiarkowe.

1. Purpurowe bakterie siarkowe (gamma-proteobacteria)

Nazwa tej grupy pochodzi od zawartych w ich komórkach karotenoidów nadających im kolor czerwony, purpurowy lub brązowy.

Donorem elektronów jest np. H_2S utleniany do siarki gromadzonej wewnątrz komórek. Wiążą one dwutlenek węgla w cyklu Calvina.

Występują w warstwie beztlenowej wód bogatych w siarczki np. *Chromatium* sp. W ciemności mogą rosnąć w warunkach tlenowych w obecności związków organicznych.

2. Purpurowe bakterie niesiarkowe (alfa-proteobacteria)

Określenie „niesiarkowe” wzięło się stąd iż kiedyś uważano, że nie są one zdolne do wykorzystywania związków siarki jako donorów elektronów. Potem okazało się, że większość z nich może wykorzystywać siarczki, ale stężenie siarczku musi być niższe niż to, przy którym rosną bakterie purpurowe siarkowe.

Mogą wykorzystywać wodór i związki organiczne jako donory elektronów, a niektóre także związki siarki np. *Rhodobacter sphaeroides*.

Niezwykłe plastyczny metabolizm – w zależności od warunków środowiska mogą rosnać: fotolitoautotroficznie, fotoorganoheterotroficznie albo chemoorganoheterotroficznie.

3. Zielone bakterie siarkowe (typ Chlorobi)

- fotolitoautotrofy, niektóre zdolne do fotoorganoheterotrofii,
- wykorzystują H_2S , S^0 , $S_2O_3^{2-}$ lub H_2 jako donory elektronów,
- wiążą dwutlenek węgla w redukcyjnym cyklu kwasów trójkarboksylowych, np. Chlorobium spp. Odkładają siarkę na zewnątrz komórki, mają chlorosomy i zawierają barwniki fotosyntetyczne,
- bakterie te nie są zdolne do wzrostu w ciemności w warunkach tlenowych.

4. Bakterie zielone niesiarkowe (typ Chloroflexi zawierający też bakterie niefotosyntetyzujące)

- bakterie nitkowate, termofilne, tworzące grube maty w gorących źródłach,
- w warunkach beztlenowych w świetle najwydajniej rosną fotoorganoheterotroficznie,
- rosną też fotolitoautotroficznie (z wodorem lub siarkowodorem)
- wiążą dwutlenek węgla w szlaku hydroksypropionowym unikatowym dla tej grupy bakterii,
- w ciemności rosną chemoorganoheterotroficznie.

Maksima absorpcji światła (to było na pierwszym zdaje się wykładzie. I tak się nie będziemy uczyć na pamięć jakie długości fali absorbują jakie glony... bez przesady.)

Światło a rozmieszczenie bakterii

Bakterie fotosyntetyzujące występują poniżej zasięgu występowania fitoplanktonu (głębokie wody, warunki beztlenowe, obecność siarkowodoru).

Bakterie fotosyntetyzujące wykorzystują spektrum światła w zakresie:

A – 700-760 nm (zielone bakterie siarkowe)

B - >800 nm (bakterie purpurowe)

Są to długości fali w znikomym stopniu wykorzystywane przez fitoplankton !!