

### Redukcja związków siarki

1. Mikroorganizmy redukujące utlenione związki siarki (np.  $\text{SO}_4^{2-}$  do  $\text{H}_2\text{S}$ ). Ich rola jest znacznie większa w **wodach morskich i oceanach** niż w środowiskach słodkowodnych.
2. Mikroorganizmy redukujące  $\text{S}^0$  do  $\text{H}_2\text{S}$ .

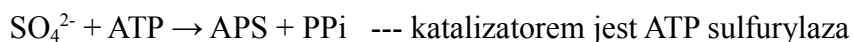
Bakterie redukujące siarczany są **obligatoryjnymi beztlenowcami** wykorzystującymi siarczany, tiosiarczyny i siarczyny jako ostateczne akceptory elektronów.

Energię potrzebną do wzrostu uzyskują na drodze utleniania związków organicznych - kwasy organiczne, np. mlekowy, pirogronowy, mrówkowy, octowy i alkohole oraz związki aromatyczne np. indol, fenol, benzen, toluen, krezol, katechol.



Bakterie te występują powszechnie w przyrodzie, szczególnie dużo w morzach, gdzie jest dużo siarczanów. **Czynnikiem limitującym** wzrost bakterii redukujących siarczany jest jednak **niedostatek związków organicznych**. Dopływ materii organicznej do osadów dennych w morzach prowadzi do namnożenia się bakterii redukujących siarczany a w konsekwencji do znacznego nagromadzenia siarkowodoru.

Redukcja siarczanów jest możliwa dzięki ich aktywacji do czynnej formy jaką jest adenozyno-5-fosfosiarczan (APS). Redukcja jest procesem trój etapowym:



Przyłączenie do APS elektronów uwalnianych w procesie utleniania związków organicznych prowadzi do powstawania siarczynów, kolejno przekształcanych w siarczki przy udziale reduktazy siarczanowej wg schematu:



Poszczególne rodzaje BRS charakteryzują się obecnością specyficznej formy reduktazy siarczynowej np. desulfowirydyny, desulforubidyny.

Powszechnie stosowany jest podział bakterii redukujących siarczany uwzględniający: rodzaj wykorzystywanych substratów organicznych sposób rozkładu substratów organicznych (całkowity lub niecałkowity).

Zdolność całkowitego rozkładu związków organicznych (np. octanu) posiadają przedstawiciele: *Desulfomonas*, *Desulfococcus*, *Desulfobacter*, *Desulfosarciana* i *Desulfotomaculum*. Niecałkowity rozkład prowadzą np. *Desulfobulbus*, *Desulfovibrio*.

Wg Castro i wsp. (2000) bakterie redukujące siarczany dzieli się na:

- gram- mezofilne bakterie redukujące siarczany,
- gram+ sporujące bakterie redukujące siarczany,
- termofilne bakterie redukujące siarczany,

- termofilne archebakterie redukujące siarczany

BRS są uznawane za jedną z najstarszych form życia bakterii. Na podstawie izotopowego składu siarki znajdującej się w skałach i minerałach zostało udowodnione iż ich aktywność miała miejsce ponad 3 mld lat temu.

### 1. grupa: gram- mezofilne BRS.

Zaliczona do tej samej grupy Proteobacteria co bakterie redukujące siarkę pierwiastkową, bakterie redukujące żelazo Fe(III) oraz Myxobacteria i Bdellovibrio.

Obejmuje ona zdecydowaną większość BRS w tym najliczniejszy rodzaj **Desulfovibrio**.

Grupa ta zawdzięcza nazwę temu, że jej główni przedstawiciele są bakteriami mezofilnymi preferującymi temperatury w zakresie 28-40 st C.

### 2. grupa: gram+ BRS

zawdzięcza swą nazwę pokrewieństwu z gram+ tworzącymi przetrwalniki bakteriami takich rodzajów jak *Bacillus* i *Clostridium*.

Jedynym rodzajem reprezentującym tę grupę jest sporujący *Desulfotomaculum*, z gatunkami zarówno mezofilnymi jak i termofilnymi dla których optymalne temperatury wzrostu wahają się w granicach 40-65 st C.

Różnych przedstawicieli tej grupy bakterii charakteryzuje duża wszechstronność w wykorzystywaniu takich źródeł węgla i energii jak octan, alanina, bursztynian, katechol, indol, etanol, aceton, stearynian, fenol.

Związki te w zależności od gatunku mogą być utleniane niecałkowicie do octanu lub całkowicie do CO<sub>2</sub>.

### 3. grupa termofilnych BRS

jest reprezentowana przez 2 rodzaje: *Thermodesulfobacterium* i *Thermodesulfovibrio*. Wszystkie gatunki zaliczane do tej grupy rosną w zakresie temperatur 65-70 st C.

### 4. grupa termofilnych archebakterii redukujących siarczany

obejmuje jedynie dwa gatunki: *Archeoglobus fulgidus* i *Archeoglobus profundus*. Zostały one wyizolowane z morskich źródeł geotermalnych. Optymalna temperatura wynosi 64-92 st C.

[tabeelka]

## Transformacje metali

Dzięki organizmom żywym wiele metali występujących w przyrodzie podlega różnym transformacjom:

- metale ulegają procesom utleniania i redukcji (reakcje oksydoredukcyjne)
- metale stanowią źródło energii dla mikroorganizmów chemolitotroficznych i akceptory elektronów w oddychaniu beztlenowym bakterii.

### Żelazo

<3 na ziemi żelazo istnieje w dwóch stanach utlenienia: Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>.

<3 żelazo w skorupie ziemskiej występuje głównie w postaci magnetytu, hematytu, pirytu, limonitu i syderytu.

<3 zredukowane żelazo w obecności siarczanów i bakterii redukujących siarczany reaguje z H<sub>2</sub>S i tworzy się ostatecznie piryt (FeS<sub>2</sub>).

<3 procesy utleniania-redukcji zachodzące w naturze w poprzednich okresach geologicznych doprowadziły do powstania: skał osadowych i tworzenia minerałów oraz pokładów rudy darniowej.

[Sweet focie kawałków minerałów]

### **Wstępowe rudy żelaza**

Największe złoża rud żelaza to BIF czyli tzw. **wstępowe rudy żelaza**. Uważa się, że skały te powstały w wyniku szybkiego wysycenia wód tlenem atmosferycznym.

Żelazo uwolnione jako  $\text{Fe}^{2+}$  ze skał magmowych dna morskiego w dużych ilościach gromadziło się wraz z innymi jonami w morzu.

2,8-1,6 mld lat temu wtedy gdy sinice zaczęły przeprowadzać fotosyntezę tlenową zachodził proces utleniania  $\text{S}^{2-}$  do  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$ .

Gdy głębokie warstwy wody zawierające żelazo kontaktowały się z bogatymi w tlen wodami powierzchniowymi wówczas na dużych obszarach zachodziło wytrącanie tlenków żelaza w postaci wstęp rud żelaza, zbudowanych na przemian z warstewek krzemionki i wytrącanego z wody morskiej tlenku żelaza.

Wody oceaniczne charakteryzują się szczególnie wysokim stężeniem siarczanów. Proces wytrącania siarczków żelaza powoduje, że zawartość żelaza w wodach oceanicznych jest tak niska, że powoduje to zahamowanie produkcji pierwotnej.

Reakcje oksydoredukcyjne żelaza odgrywają dużą rolę w tzw. oglejeniu czyli procesie tworzenia gleby. W oglejonych częściach profilu glebowego można obserwować plamy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Żelazo jest bardzo powszechnym składnikiem gleb, lecz jego stężenie w roztworze glebowym jest zazwyczaj niskie i jest ono trudno dostępne.

Zawartość żelaza jako składnika popiołowego bakterii waha się od ilości śladowych do 3,35%.

Występuje wewnątrz komórek jako składnik cytochromów, katalazy, peroksydazy, ferrodoksyny, jest aktywatorem hydrogenazy, 1,2-oksygenazy katecholowej, nitrogenazy oraz dehydrogenazy tlenku węgla.

Żelazo w przyrodzie podlega następującym przemianom:

- redukcji żelaza (III->II) zachodzącej w reakcjach typowo chemicznych oraz jako beztlenowe oddychanie mikroorganizmów, a także
- utleniania Fe (II->III) zachodzącego w reakcjach chemicznych oraz jako forma metabolizmu bakterii chemolitotroficznych.

Jedynym akceptorem elektronów zdolnym do utleniania jonów  $\text{Fe}^{2+}$  jest tlen  $\text{O}_2$ .

### **Klasyfikacja bakterii żelazowych**

#### I. Bakterie utleniające związki żelaza

##### **A. Utleniające w warunkach tlenowych**

1. właściwe bakterie żelaziste – obligatoryjne chemolitoautotrofy: *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans*.
2. bakterie tworzące ochrę (żółta glinka zawierająca uwodniony tlenek żelazowy) – chemolithoheterotrofy (większość): *Gallionella*, *Siderocapsa*, *Sphaerotilus-Leptothrix*.

##### **B. utleniające w warunkach beztlenowych**

1. fototrofy anoksygenowe: bakterie purpurowe (*Chromatium*), bakterie zielone (*Chlorobium*).

#### II. Bakterie redukujące związki żelaza

Należą tu bakterie z rodzajów: *Bacillus*, *Geobacter*, *Pseudomonas*, *Desulfovibrio*, *Shewanella*, oraz grzyby *Alternaria* i *Fusarium*.

### **A. utleniające w warunkach tlenowych**

1. **właściwe bakterie żelaziste to:** bakterie chemolitotroficzne: energię uzyskaną z utleniania żelaza  $\text{Fe(II)}$  lub nieorganicznych związków siarki wykorzystują w celu przyswajania dwutlenku węgla.

Przedstawiciele rodzaju: *Thiobacillus* (obecnie *Acidithiobacillus*).

### **Bakterie to biorą udział w ługowaniu metali z rud niskoprocentowych.**

W obecności tlenu Fe(II) jest stabilne wyłącznie w niskich pH, co tłumaczy dlaczego bakterie chemolitotroficzne utleniające Fe(II) są **acidofilami** (np. *Acidithiobacillus ferrooxidans*).

Wzrost w:

- kwaśnym środowisku oraz,
- synteza materii organicznej z CO<sub>2</sub>
- wymagają dużego nakładu energetycznego.

Utlenienie jonu siarczkowego lub żelazawego jest jednak mało wydajne energetycznie i dlatego bakterie muszą intensywnie utleniać związki mineralne.

Zostało to wykorzystane w biotechnologii do ługowania metali.

**Mikrobiologiczne ługowanie metali** polega na wykorzystywaniu zdolności niektórych kwasolubnych bakterii utleniających siarkę i/lub żelazo do przeprowadzenia nierozpuszczalnych siarczków metali w rozpuszczalne siarczany.

Najbardziej efektywne w procesach ługowania okazują się mieszaniny szczepów, dlatego też w procesach biohydrometalurgicznych prowadzonych w skali przemysłowej nie stosuje się monokultur bakteryjnych.

Wykorzystuje się mieszaniny gatunków.

Największą rolę w procesach bioługowania odgrywają trzy gatunki chemolitoautotroficzne: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*.

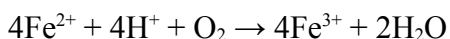
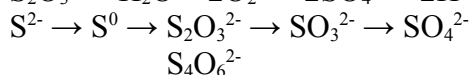
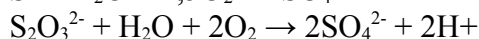
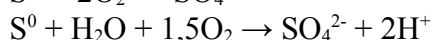
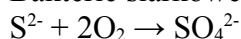
Wynika to z ich następujących właściwości:

- zdolności do wzrostu w bardzo kwaśnym środowisku (pH 1,5-3)
- zdolności utleniania zredukowanej siarki i żelaza w celu zdobywania energii
- zdolności autotroficznego zdobywania węgla
- są to bakterie tlenowe.

Znane są trzy mechanizmy biologicznego utleniania siarczków metali:

- **mechanizm bezpośredni** – w wyniku bezpośredniego utleniania przez bakterie siarkowe i żelaziste zredukowanych związków siarki i żelaza zachodzą reakcje, które dla bakterii są źródłem energii. Do roztworu przechodzą jony metali, a powstający kwas siarkowy jest czynnikiem silnie utleniającym i powodującym ługowanie minerałów.

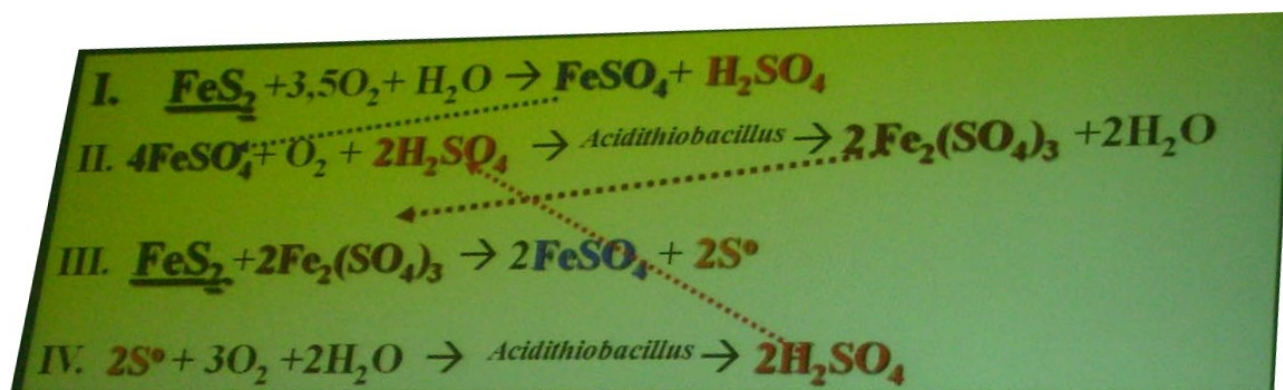
Bakterie siarkowe i żelaziste prowadzą następujące reakcje:



- **mechanizm pośredni** – polega na wytworzeniu przez bakterie takich związków jak: kwas siarkowy – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> czy siarczan żelazowy Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
Związki te w sposób czysto chemiczny przeprowadzają ługowanie minerałów, powodując utlenienie nierozpuszczalnych soli metali ciężkich do rozpuszczalnych siarczanów metali i siarki pierwiastkowej.
- **mechanizm elektrochemiczny** – pomiędzy minerałami wchodzącymi w skład rudy powstaje różnica potencjałów, wytwarza się ogniwo galwaniczne w wyniku czego na

powierzchni minerału gromadzi się siarka i siarczki, które ulegają działaniu mikroorganizmów.

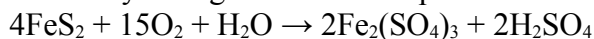
Schemat utleniania pirytu przez bakterie z rodzaju *Acidithiobacillus*:



Reakcja:

- I. ma charakter abiotyczny 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  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  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  $\text{FeSO}_4$  oraz  $\text{S}^0$ .
- IV. Siarka elementarna jest utleniana do kwasu siarkowego przez *Acidithiobacillus ferroxidans*.

Sumarycznie ługowanie można przedstawić następująco:



#### A. Utleniające $\text{Fe}^{2+}$ w warunkach tlenowych cd.

1. właściwe bakterie żelaziste (omówione powyżej)
2. bakterie tworzące ochrę – bakterie te to chemolitoheterotrofy żyjące w środowiskach o pH obojętnym. Żyją one na granicy fazy tlenowej i beztlenowej i wykorzystują  $\text{Fe}^{2+}$ , zanim zdąży się utlenić pod wpływem tlenu atmosferycznego. np. *Galionella*, *Sulfolobus*, *Siderocapsa*, *Sphaerotilus-Leptothrix*.

Odmiany należące do rodzaju *Sphaerotilus* to: *Sphaerotils*, np. *S. natans*, *Leptothrix* np. *L. ochracea*, *Cladothrix* np. *C. dichotoma*.

Bakterie te:

- rozwijają się w zanieczyszczonych wodach np. z cukrowni, z gorzelni oraz studniach, bagnach.
- Są chemoorganotrofami.
- Tworzą nici, naloty na kamieniach, barwy ceglastej.
- Powodują zatykanie rowów, kanałów odpływowych oraz puchnięcie osadu czynnego.
- Akumulują w pochewce  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  co chroni je przed wysokim stężeniem żelaza rozpuszczonego w środowisku.
- *Sphaerotilus natans* to tzw. grzyb ściekowy. Jest to jednokomórkowa bakteria gram-, urzęsiona biegunowo, perytrichalnie rosnąc tworzy długie nici, złożone z pojedynczych komórek połączonych w pochewce polisacharydowej (otoczce) w jeden łańcuch. Komórki bakterii dzielą się poprzecznie wewnątrz pochewki i mogą się z niej wydostawać w postaci ruchliwych komórek. Pochewki są nasycone wodorotlenkiem żelaza.
- *Sulfolobus* to tlenowa archeobakteria, termofil (opt. 80 st C), bytuje w pH 3, izolowana z

gorących źródeł. Jest litotrofem wykorzystującym  $S^0$ ,  $HS^-$  i tetratianiany. Zazwyczaj donorem elektronów są związki siarki ale mogą być zastąpione przez  $Fe^{2+}$ .

Rośnie też w warunkach beztlenowych i wtedy akceptorem elektronów zamiast tlenu jest  $Fe^{3+}$  lub  $MnO_4^-$ . Rośnie również jako organotrof na podłożu z cukrami i ekstraktem drożdżowym.

- *Gallionella ferruginea* – zasiedla zawierające żelazo wody słodkie i morskie, spotykana w naciekach z tlenków żelaza, rurach odpływowych, górskich strumykach. Obecnie jest zaliczana do litoautotrofów. Wykorzystuje energię z utleniania  $Fe(II)$  do  $Fe(III)$ , jest tlenowcem.

Komórki bakterii z rodzaju *Gallionella* mają kształt fasolkowaty, z zagłębienia na powierzchni wydzielają koloidalny  $Fe(OH)_3$  (nie zawierający substancji organicznej).

- *Siderocapsa* posiada zdolność utleniania jonów żelaza(II) i manganu. Tworzy duże masy tlenku żelaza lub manganu które można obserwować gołym okiem. Są to bakterie tlenowe ale również mikroaerofilne (większość), można je spotkać we wszystkich miejscach zawierających żelazo lub mangan. Nie spotkano *Siderocapsaceae* w źródłach i wodach mineralnych zawierających żelazo, które są środowiskami bardzo ubogimi w substancje organiczne, co przemawia za tym, że ten rodzaj należy zaliczyć do organotrofów.

## B. Bakterie utleniające żelazo w warunkach beztlenowych

to fototrofy anoksygenowe, które wykorzystują żelazo jako donor elektronów, są to niektóre bakterie purpurowe (np. *Chromatium*) i niektóre zielone (np. *Chlorobium*).

### II. Bakterie redukujące związki żelaza

A. żelazo (III) może być wykorzystywane jako ostateczny akceptor elektronów w procesie tzw. oddychania beztlenowego. Bakterie wykorzystują w tym procesie te same przENOŚniki, co w oddychaniu tlenowym.

B. zredukowane, reagując z końcowymi produktami metabolizmu komórkowego jak mrówczan lub siarkowodór.

Należą tu bakterie z rodzajów *Bacillus*, *Geobacter*, *Pseudomonas*, *Desulfovibrio*, *Shewanella*, oraz grzyby *Alternaria* i *Fusarium*.

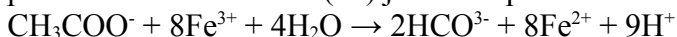
Redukcja  $Fe(III)$  jest wynikiem aktywności mikroorganizmów wykorzystujących  $Fe(III)$  jako końcowy akceptor elektronów.

Przy udziale bakterii redukujących żelazo powstały różnego rodzaju skały osadowe zwane rudami, zawierające związki żelaza. Występują one na podmokłych łąkach, torfowiskach, bagnach, jeziorach i noszą nazwy rudy darniowej, łąkowej i jeziornej.

W Polsce ruda darniowa jest rozpowszechniona w osadach czwartorzędowych. W czasach przedhistorycznych i wczesnohistorycznych stanowiła surowiec do otrzymywania żelaza w procesie dymarkowym.

### Bakterie prowadzące oddychanie żelazowe

Bakterią zdolną do przeprowadzania dysymilacyjnej redukcji  $Fe^{3+}$  jest np. *Shewanella putrefaciens*. W warunkach beztlenowych bakteria ta wykorzystuje octan jako źródło węgla i donor protonów oraz żelazo  $Fe(III)$  jako akceptor elektronów (tzw. oddychanie żelazowe).



Powstała mieszanina  $Fe(II)$  i  $Fe(III)$  przekształca się w  $Fe_3O_4$  **magnetyt**.

Związek ten ma silne właściwości ferromagnetyczne, produkty działalności tych bakterii można wyłapać magnesem! (ale zabawa!)

Z komina hydrotermalnego wyizolowano szczep bakterii SS015 wykorzystujących żelazo (III) jako ostateczny akceptor elektronów. Stwierdzono że są to gram- ruchliwe pałeczki należące do rodziny

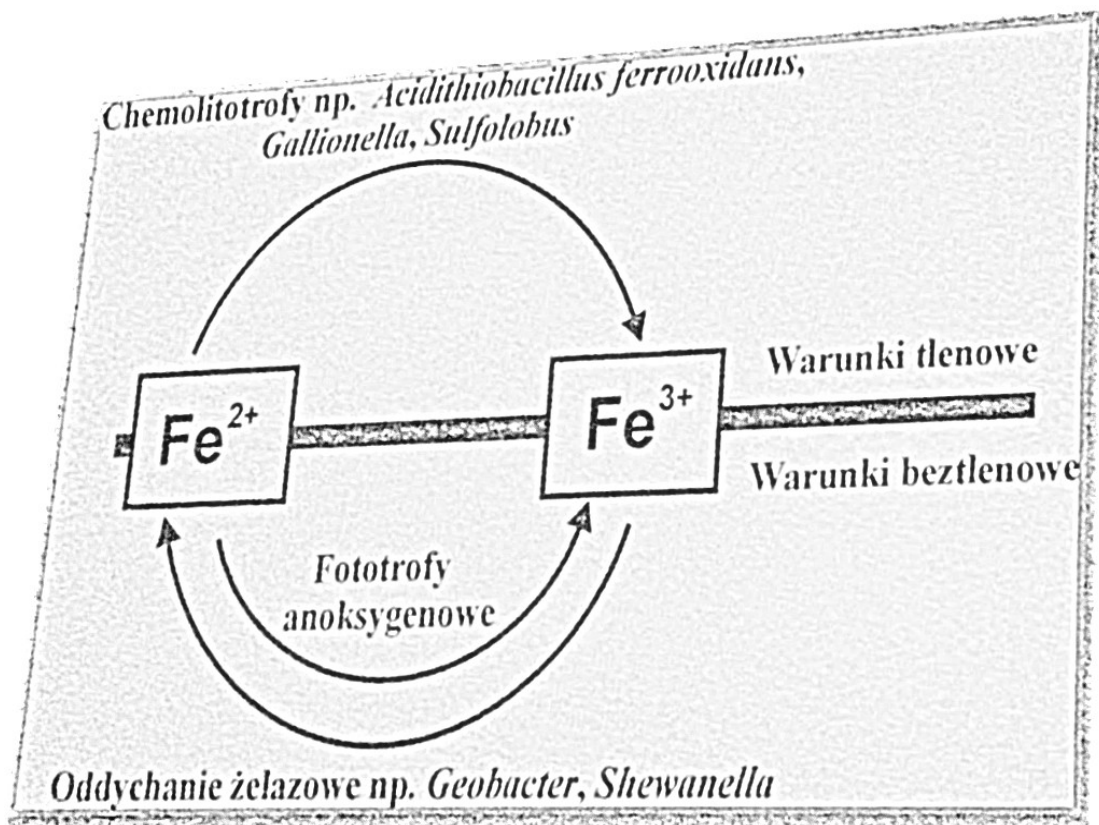
*Geobacteraceae*. Są termofilne, wykorzystują cukry, skrobię i aminokwasy jako źródła elektronów do redukcji Fe(III).

Z kominów hydrotermalnych, tzw. black smokers wyizolowano mikroorganizmy rosnące i redukujące żelazo Fe(III) w temperaturze 85-121 st C. analiza 16s rDNA wykazała przynależność do Archea, z najbliższym pokrewieństwem do *Pyrodictum occultum*, *Pyrobaculum aerophilum*.

### **Bakterie redukujące żelazo w reakcji z produktami metabolizmu.**

Żelazo może być redukowane niezależnie od procesu oddechowego (bez wykorzystania energii z tego procesu) np. podczas reakcji z końcowymi produktami metabolizmu komórkowego takimi jak mrówczan lub siarkowodór.

I tak: mieszane kultury bakterii glebowych przeprowadzają proces redukcji jonów żelaza Fe(III) do jonów żelaza Fe(II). Procesy te odgrywają znaczną rolę w środowisku ponieważ sole żelazawe są lepiej rozpuszczalne niż sole żelazowe.



### **Transformacje innych metali**

Procesom oksydoredukcyjnym podlega również wiele innych metali: Mn, Cr, U, Se, Mo, W.