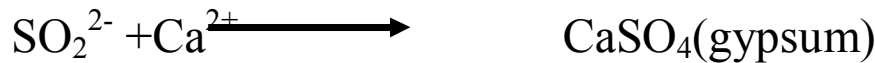


## دورة الكبريت Sulfur cycle

الكبريت هو عاشر أكثر العناصر توفرا في قشرة الأرض وهو عنصر مهم للأحياء ويشكل حوالي 1% من الوزن الجاف لخلية البكتريا، ويكون تدوير الكبريت بين الشكل المؤكسد (الكبريتات  $SO_4^{2-}$ ) والشكل المختزل الكبريتيد  $S^{2-}$  ، في الخلايا الحية يكون الكبريت ضروري لتخليق الأحماض الامينية الحاوية على كبريت مثل الميثيونين والسيستين كذلك يعتبر ضروري لبعض الفيتامينات والهرمونات ومساعدات الأنزيم وكل هذه المركبات تحتوي على الكبريت بشكله المختزل (الكبريتيد) كما تحتوي الخلايا على الشكل المؤكسد من الكبريت (الكبريتات) في بعض المركبات مثل glucose sulfate , choline sulfate, phenolic sulfate ، وعلى الرغم من إن دورة الكبريت غير معقدة إلا إن هناك أضرار كبيرة تحصل بسببها مثل الأمطار الحامضية وتآكل الكونكريت والمعادن وما يسمى المياه الحامضية acid mine drainage .

## مستودعات الكبريت sulfur reservoirs

الكبريت هو الناتج الغازي من باطن الأرض ويخرج عن طريق فعاليات البراكين، كما انه حاليا ما يقارب ثلث إلى نصف غاز ثاني اوكسيد الكبريت المنبعث للجو يأتي من الصناعات وحركة العربات، وغازات الكبريت المتحررة من البراكين هي عبارة عن ثاني اوكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين والتي تذوب في المحيطات لتتحول إلى الشكل السائل ويقوم كبريتيد الهيدروجين بالاتحاد مع العناصر الثقيلة ليكون كبريتيدات هذه المعادن مثلا  $FeS_2$  (pyrite) ، أما ثاني اوكسيد الكبريت فيتحد مع المعادن ليكون كبريتات هذه المعادن مثل كبريتات الكالسيوم وكبريتات الباريوم



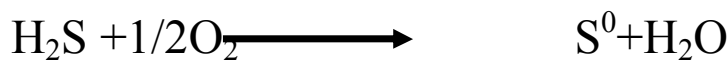
وهذا يساعد على تحويل الغازات الخارجة من البراكين إلى صخور ، وقد تجد بعض الغازات طريقها إلى المحيطات والتربة حيث في هذه البيئات تأخذ الأحياء المجهرية الكبريت وتقوم بتدويره ، وأخيرا جزء صغير من الغازات بعد ترسيبها أو تدويرها يأخذ طريقه إلى الغلاف الجوي وهناك يتأكسد غاز كبريتيد الهيدروجين ليكون الشكل الذائب من الكبريتات والذي ينزل إلى الأرض مع المطر (إذن الغلاف الجوي هو مستودع صغير للكبريت) .

### أكسدة الكبريت sulfur oxidation

عند توفر الأوكسجين فان العديد من المركبات الكبريتية المختزلة ممكن أن تستخدم بوجود مجموعة من البكتريا ذات التغذية الذاتية الكيميائية تحت ظروف هوائية وذات تغذية ذاتية ضوئية تحت ظروف لاهوائية إضافة لوجود بكتريا وفطريات غير ذاتية التغذية والتي تؤكسد الثايوكبريتات إلى كبريتات دون ان تحتاج الى طاقة بعملية غير معروفة للآن .

### Chemoautotrophic sulfur oxidation

تعد البكتريا ذات التغذية الكيميائية الذاتية أكثر البكتريا التي تؤكسد الكبريتيد وترسبه داخل الخلية بشكل حبيبات



مثل بكتريا *Acidothiobacillus thiooxidans*، وينتج عن هذا التفاعل حامض ولذلك تكون هذه البكتريا متحملة للظروف الحامضية المتطرفة وتنمو بشكل امثل في pH= 2 وهذه البكتريا تعمل بالتعاون مع البكتريا المؤكسدة للحديد وهي *Acidithiobacillus ferrooxidans* لتكوين acid mine drainage وهو احد النواتج غير المرغوب بها من دورة الكبريت .



## Photoautotrophic Sulfur oxidation

إن هذه العملية محدودة بالبكتريا الخضراء والبنفسجية هذه البكتريا تقوم بتثبيت الكربون باستخدام الطاقة الضوئية ولكن بدل من أكسدة الماء إلى أوكسجين تقوم بأكسدة الكبريتيد إلى كبريت



## اختزال الكبريت Sulfur Reduction

هناك ثلاث حالات لاختزال الكبريت الأولى هي:

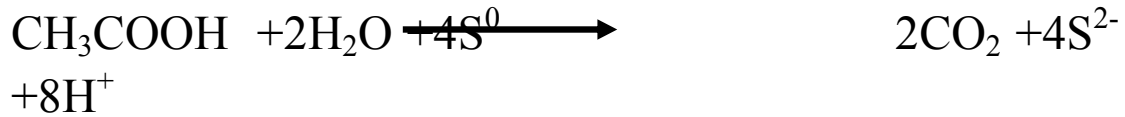
### الاختزال التمثيلي للكبريتات ومعدنة الكبريت Assimilatory sulfate

**reduction and sulfur mineralization**: إن الشكل الذائب من الكبريت اللاعضوي في التربة هو الكبريتات في حين إن النباتات والأحياء المجهرية تحتاج إلى الكبريت المختزل لتدخله إلى الخلية وتدخله ضمن تركيب الأحماض الامينية والمركبات الكبريتية الأخرى حيث تقوم هذه الكائنات بإدخال الكبريت بشكله المتأكسد (الكبريتات) ومن ثم يختزل داخلها، هذه العملية تسمى اختزال الكبريت التمثيلي، فالخلايا تمثل الكبريت وهو بشكل كبريتات لأنه هو الشكل المتوفر من الكبريت، والكبريتيد يكون سام لأنه يتحد مع المعادن الموجودة في السائتوكروم مكونا كبريتيدات المعادن التي تترسب وبذلك يحطم فعالية السائتوكروم، ولكن يتم السيطرة على اختزال الكبريتيد داخل الخلايا بشكل سريع حيث يزال الكبريتيد ويدخل ضمن تركيب المركبات العضوية وهكذا يعمل على حماية الخلايا من التأثير السام للكبريتيد وهذه التفاعلات مستهلكة للطاقة .

### أما العمليتين الأخرتين فتمثلان مسارات لا تمثيلية Dissimilatory

**pathways** وفي كلاهما يتم استخدام الشكل اللاعضوي للكبريت كمستقبل نهائي للإلكترون (عنصر الكبريت والكبريتات) ويكون اختزال

الكبريت لا هوائيا . ويتم تمييز هاتين الحالتين عن بعضهما بان الأولى هي تنفس كبريتي **Sulfur respiration** وهو ما يحصل مع بكتريا *Desulforomonas acetooxidans* حيث تنمو على المركبات التي تحتوي عدد قليل من ذرات الكربون مثل الخلات والايثانول والبروبانول وتستخدم عنصر الكبريت كمستقبل نهائي للإلكترون.



والآخر هو **اختزال لا تمثيلي للكبريتات Dissimilatory sulfate reduction** حيث تستخدم البكتريا الكبريتات كمستقبل نهائي للإلكترون وهي منتشرة في الطبيعة بشكل كبير حيث تقوم بذلك في الظروف اللاهوائية مثل *Desulfobacter, Desulfovibrio* وهذه البكتريا بمجموعها يطلق عليها اسم **(SRB) Sulfur Reducing Bacteria** حيث تستهلك الهيدروجين كواهب للإلكترون لاختزال الكبريتات ، وهذه البكتريا غير ذاتية التغذية ولا تثبت الكربون ولكن تحصل على الكربون من المركبات ذات الوزن الجزيئي الواطئ مثل الخلات والميثانول .

إن ناتج اختزال الكبريتات هو كبريتيد الهيدروجين حيث تأخذه البكتريا ذاتية التغذية كيميائية وضوئية وتعيد أكسدته ومن ثم يحرر إلى الغلاف الجوي، كما ان تكوين كبريتيد الهيدروجين هو المسؤول عن تآكل الحديد في الأنابيب تحت الأرض حيث يتفاعل مع الحديد ليكون كبريتيد الحديد.

## دورة الحديد Iron cycle

الحديد هو رابع أكثر العناصر وجودا على قشرة الأرض وعموما يتواجد الحديد بثلاث حالات وهي عنصر الحديد  $Fe^0$  والحديدوز  $Fe^{+2}$  و الحديدك  $Fe^{+3}$  وفي الطبيعة يتم تدوير الحديد بشكلين فعالين هما (  $Fe^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  ) ففي الظروف الهوائية يتواجد الحديد بشكله المؤكسد الحديدك وهو الشكل الأقل ذائبية بالماء في حين عند الظروف اللاهوائية يختزل الحديدك إلى حديدوز والذي يكون أكثر ذائبية . ويعتبر الحديد ضروري ولكن بكميات قليلة جدا للكائنات الحية حيث يشكل 0.2% من الوزن الجاف لخلية البكتيريا، ورغم ان كمية الحديد قليلة جدا في الخلايا إلا انه ضروري جدا لأنه يشكل جزء من الإنزيمات التي تستخدم في التنفس والتركيب الضوئي حيث كلا العمليتين تحتاج نقل الكتروني .

## الحديد في التربة والرواسب

يتواجد الحديد في القشرة الأرضية بشكل كبير، لكن رغم التواجد الكبير للحديد في البيئة إلا أن توفره بايولوجيا كمعدن الحديد يكون محدود جدا لذلك طورت الأحياء المجهرية إستراتيجيات للحصول على الحديد من شكله المعدني ، أفضل إستراتيجية مدروسة هي استخدام المادة الكلايية (siderophores) حيث تصنع هذه المادة داخل الخلايا وتطرح للخارج وترتبط مع ايون الحديدك غير الذائب لتشكل معه معقدا يكون بشكل محلول حيث تميزه الخلايا عن طريق مستقبلات موجودة على الجدار فترتبط به وبعدها يتحرر الحديد إلى داخل الخلية ويختزل إلى الحديدوز الأكثر ذوبانا.

## أكسدة الحديد Iron oxidation

### Chemoautotroph -1

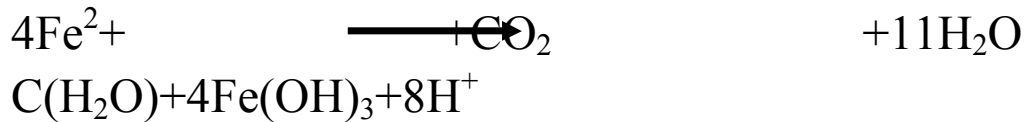
في الظروف الهوائية يميل الحديدوز للتأكسد الى حديدك ذاتيا او تلقائيا (Autoxidize) عند الاس الهيدروجين أكبر من (5)، كذلك فان أكسدة الحديدوز تحدث بايولوجيا حيث تعتبر مصدر مهم للطاقة للعديد من الأحياء المجهرية ذات التغذية الكيميائية الذاتية والمؤكسدة للحديد



إن أكسدة الحديد بايولوجيا تحدث عادة في بيئات حامضية حيث تقوم بذلك مجموعة من البكتريا المؤكسدة للحديد منها *Sulfolobus* ، *acidophilus* ، *Leptospirillum* ، *Ferroplasma* أما في البيئات المتعادلة فان العملية تتم بصعوبة وذلك لان الطاقة المستحصلة تكون واطئة كذلك في الأس الهيدروجيني المتعادل وبوجود الأوكسجين تحدث الأكسدة التلقائية بشكل أسرع فيحصل تنافس بين العمليتين (الأكسدة التلقائية والبايولوجية) . ومن البكتريا التي تقوم بأكسدة الحديد بايولوجيا في البيئات المتعادلة هي *Leptothrix* و *Gallionella* ، حيث تقوم بهذه العملية عندما يتوفر الحديدوز بشكل كبير وثابت تقريبا والأوكسجين قليل جدا .

### Photoautotroph -2

عدد من البكتريا الخضراء والبنفسجية تستخدم الحديدوز كواهب للإلكترون لتقوم بعملية التركيب الضوئي لاهوائيا كمتطلب لنمو هذه البكتريا ذاتية التغذية الضوئية



### اختزال الحديد

تقوم الأحياء المجهرية باختزال الحديد لغرضين هما 1-  
استهلاك الحديد لتوليد الطاقة ويطلق عليه ( Assimilatory iron  
reduction) اختزال الحديد التمثيلي، وهو اختزال الحديد  
( $Fe^{3+}$ ) وإدخاله مع مكونات الخلية أي ربطه مع المركبات الخلوية  
كما وضحنا سابقا مع siderophore.

2- اختزال الحديد اللا تمثيلي أو ( iron respiration ) وهو  
استخدام الحديد كمستقبل نهائي للإلكترون لغرض توليد الطاقة  
أثناء التنفس اللاهوائي، ومن البكتريا اللاهوائية المختزلة للحديد هي  
*Geothrix fermentans*