

**Väävliringe**

**Reservuaarid:** Maakoos - kips ( $\text{CaSO}_4$ ) ja püriit ( $\text{FeS}_2$ ), ookeanis - sulfaation ( $2.6 \text{ g/l}$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  ja  $\text{S}^0$ , magevesi - sulfaat,  $\text{H}_2\text{S}$  ja  $\text{S}^0$ , maismaa – väävli orgaanilised ja anorgaanilised ühendid, atmosfäär - vääveloksiid ( $\text{SO}_2$ ), metaansulfoonhape ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ),  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Väävliringe** on väävli tsükiline liikumine elutust loodusest elusasse ja tagasi, kusjuures muutub väävli oksüdatsiooniaset. Väävliringes on olulised elusolendid, eriti bakterid. Väävel esineb looduses anorgaanilisel ja orgaanilisel kujul. Põhiosa väävlist paikneb maakeral kivimites. Mullas moodustab orgaaniliste ühendite väävel ~90% kogu väävlist ja anorg. väävli on osa väike. Anorg. väävel esineb keskkonnas sulfaadina ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) või sulfiidina ( $\text{S}^{2-}$ ), harvem elementaarse väävlina ( $\text{S}^0$ ). Orgaaniline aine, mis sisaldab väävli - aminohapped - tüsteiin, tsüsteiin, metioniin, raua-väävli kompleksi sisaldavad valgud. Mulla orgaaniliste väävliühendite identifitseerimine on keerukas, üldiselt jagatakse need ühendid kahte rühma: orgaanilised sulfaadid (R-O-S: C-O-S sulfaatide estrid, C-N-S sulfamaadid, N-O-S tioglükosiidid) ja süsinikuga seotud väävel (C-S, aminohapped, heterotsükliilised ühendid).

Orgaanilised sulfaadid moodustavad 30-70% kogu orgaaniliste ühendite väävlist mullas. Mikroobide biomassi väävel moodustab 2-3% kogu orgaanilisest väävlist mullas. Põllumullas on C:N:S suhe 90:8:1.

**Väävliringe tähtsamad protsessid**

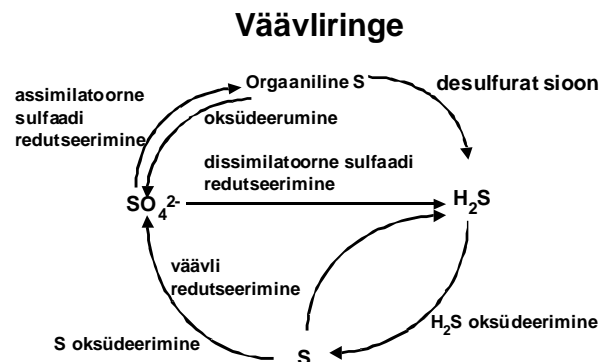
**Sulfaadi assimilatoorne redutseerimine** - sulfaat redutseeritakse taimede, seente ja erinevate prokarüootide poolt orgaaniliseks sulfohüdrilrühmaks (R-SH)

**Desulfurisatsioon** e. väävli mineralisatsioon - väävli sisaldavatest orgaanilise aine molekulidest eemaldatakse väävel, tekib väävelvesinik ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

**Väävelvesiniku oksüdatsioon** - tekib elementaarne väävel ( $\text{S}^0$ ), protsessi viivad läbi fotosünteesivad rohelised ja purpursed väävli-bakterid ja mõned kemolitotroofid

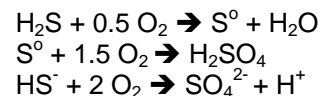
**Väävli dissimilatoorne redutseerimine** - elementaarne väävel redutseeritakse väävel-vesinikuks

**Sulfaadi dissimilatoorne redutseerimine** - sulfaadist tekib väävelvesinik

**Redutseeritud väävliühendite oksüdatsioon**

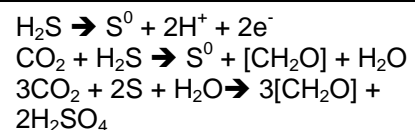
Anorgaaniliste väävliühendite oksüdeerimine annab piisavalt energiat aeroobsetele väävli oksüdeerivatele bakteritele, kes võivad olla nii obligaatseid atsidofiilseid kemoautotroofid, fakultatiivsed kemoautotroofid, miksotroofid ja kemoheterotroofid. Lisaks bakteritele suudavad väävli oksüdeerida ka osad arhed (*Sulfolobus*). Väävli oksüdeerivad bakterid: *Thermothrix*, *Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Thiobacterium*, *Siderocapsa*. Paljud kemotroofsed väävlioksüdeerijad kasvavad madala pH juures (*Thiobacillus ferrooxidans* 1.5-5, *Thiobacillus thiooxidans* 2-5). Mitmed erinevad heterotroofsed mikroobid suudavad samuti oksüdeerida väävli: *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, osa aktinomütseete ja seeni (*Absidia*, *Alternaria*, *Fusarium*, *Trichoderma*). Heterotroofid sellest protsessist energiat ei saa. Arvatakse, et kuna heterotroofid domineerivad mullas, siis on nad ka põhilised väävli oksüdeerijad seal, eriti neutraalse ja aluselise reaktsiooniga mullas. Samuti on võimalik, et kui heterotroofse oksüdatsiooni tagajärjel on mulla pH piisavalt langenud, siis hakkavad väävli oksüdatsiooniprotsessis domineerima kemolitotroofid. Väävli oksüdeerimist mullas võib läbi viia ka heterotroofidest ja autotroofidest koosnev konsortsium.

*Thiobacillus denitrificans* on fakultatiivne anaeroob, kes oksüdeerib väävli, kasutades elektroni akseptorina nitraati.

**Redutseeritud väävliühendite fototroofne oksüdatsioon**

Rohelised ja purpursed väävlibakterid (*Chromatiaceae*, *Ectothiorhodospiraceae*, *Chlorobiaceae*) moodustavad morfoloogiliselt mitmekesise rühma. Purpursed väävlibakterid moodustavad ühtse fülogeneetilise rühma koos mittefototroofsete väävlibakteritega (*Beggiatoa*, *Thiobacillus*).

Elupaika iseloomustavad: valguse olemasolu ja  $\text{H}_2\text{S}$ , mis on enamasti pärit lagunevast orgaanilisest aineist või sulfaadi redutseerimist. Tekkinud väävel koguneb globulitena rakkudesse või eraldatakse keskkonda.

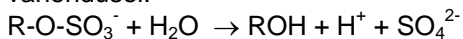


### Oksüdeeritud väävliühendite redutseerimine, dissimilatoorne sulfaadi redutseerimine (sulfaatne hingamine)

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^0 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$  Protsessis osalevad sulfaate redutseerivad bakterid ja väävli redutseerivad (organotroofsed) bakterid. Need bakterid kasutavad sulfaate elektronide aktseptorina orgaaniliste ühendite (väikese molekulmassiga org. happed, alkoholid,  $\text{H}_2$ ) oksüdeerimisel anaeroobsetes tingimustes. Ranged anaeroobid, levinud veekogudes, eriti setetes ja mullas. Sulfaate redutseerivad bakterid perekondadest *Desulfomonas*, *Desulfovibrio*, *Desulfomaculum*, *Desulfobacter*. Kasvavad laias pH ja soolsuse vahemikus, enamik on mesofiidid. Väävliühendite redutseerimisel bakterite poolt tagajärjeks on  $\text{H}_2\text{S}$  ja vaba väävli ( $\text{S}^0$ ) kogunemine keskkonda.  $\text{H}_2\text{S}$  kiirendab maasiseste raudtorude korrosiooniprotsesse. Üks olulisemaid ensüüme selles protsessis on dissimilatoorne sulfiti reduktaas (DSR), seda ensüümi kodeerivad geenid on bakteritel ja arhedel väga sarnased.

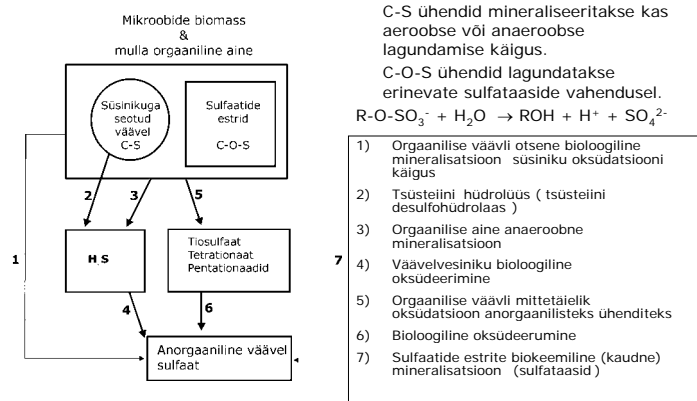
**Sulfaadi assimilatoorne redutseerimine.** Seened, bakterid ja taimed võivad väävli omastada ka sulfaadina. Osalevad ATP sulfurülaas, APS (adenosiin 5'-fosfosulfaat) ja PAPS (3'-fosfoadenosiin-5'-fosfosulfaat). Enamik assimileeritud väävlist kasutatakse aminohapete sünteesiks, kuid mikroobid võivad akumulleerida väävli sulfaadi estritena (eriti seened), sulfonaatidena, vitamiinide ja kofaktoritena. Anorg. väävli lisandumisel mulda seotakse see kohe orgaanilistesse ühenditesse mikroobse assimilatsiooni teel, protsessi kiirus on sõltuv energiaallika (org. aine) olemasolust keskkonnas.

**Väävli mineralisatsioon** mullas toimub peamiselt mikroobide vahendusel. C-S ühendid mineraliseeritakse kas aeroobse või anaeroobse lagundamise käigus. C-O-S ühendid lagundatakse erinevate sulfataaside vahendusel.



Heterotroofsed mikroobid lagundavad org. väävliühendeid selleks, et saada kasvuks vajalikku energiat ja süsinikku, C-S side lõhutakse ja väävel eraldub sulfiidina. Kui on tegemist aktiivselt kasvavate mikroobidega, siis nad kasutavad ära ka väävli ja anorg. väävliühendite kogunemist keskkonda ei toimu. Kaudse mineralisatsiooni korral toimub C-O-S ühendite lagundamine rakusiseste või -väliste ensüümide vahendusel (protsessi nimetatakse ka ensümaatiliseks mineralisatsiooniks), enamasti väljaspool raku. Otsene mineralisatsioon on sõltuv mikroobide vajadusest süsiniku- ja energiaallika järele, kaudne mineralisatsioon on sõltuv teguritest, mis mõjutavad ensüümide sünteesi, aktiivsust ja kineetikat. Mineralisatsiooni kiirust hinnatakse  $\text{SO}_4^{2-}$ -S kogunemise järgi keskkonda. Kui orgaanilise aine C/S suhe 200 või vähem, siis toimub  $\text{SO}_4^{2-}$ -S kogunemine mullas. Väävli immobilisatsioon toimub juhul, kui C/S suhe on suurem kui 400/1. Vahemikus 400:1 ja 200:1 mineralisatsiooni ega immobilisatsiooni ei toimu. Mineralisatsiooni mõjutavad tegurid: energia ja toitainete allikad, C/S suhe, vee kättesaadavus, pH, temperatuur, redokspotentsiaal.

### Väävli mineralisatsioon mullas



**Redutseeritud väävliühendite oksüdeerimisel põhinevad ökosüsteemid.** Süvameres paiknevatest hüdrotermaalsetest lõõridest väljub sulfiidide rikas vesi. Neid sulfide kasutavad väävli oksüdeerivad bakterid, kelledest osa elab vabalt vees või mikroobses matis (*Beggiatoa* spp.), osa sümbiootiliselt molluskite ja usside kudedes, osa epibiontidena teiste organismide (krevetid, nematoodid) keha pinnal.

**Väävliringe mõju teiste elementide ringele biosfääris.** Väävli oksüdeerimise tulemusena tekib tugev hape, mis soodustab fosfori ja teiste mineraalainete lahustuvust mullavees. Maavarade kaevandamisel paljanduvad redutseeritud väävliühendeid sisaldavad kivimikihid ja väävliühendite oksüdeerimise tulemusena tekib happeline kaevandusvesi, mis ohustab looduslikke veekogusid. Kivisüsi, põlevkivi ja osa naftat sisaldab palju väävli, mis põlemisprotsessis käigus muutub  $\text{SO}_2$ -ks.  $\text{SO}_2$ -st tekib atmosfääris  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Selle tulemuseks on happvihmad (pH=3.5-4).

## Rauaringe

Raud on oma koguselt maakooses elementide hulgas neljandal kohal. Väike osa sellest rauakogusest osaleb ainerings. Rauaringe koosneb peamiselt oksüdeerimis- ja redutseerimisprotsessidest.  $\text{Fe}^{3+}$  ja  $\text{Fe}^{2+}$  ioonid on erineva lahustuvusega vees.  $\text{Fe}^{3+}$  ioonid sadenevad aluselises keskkonnas raudhüdrosiidina ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Anaeroobsetes tingimustes redutseeritakse  $\text{Fe}^{3+}$  suurema lahustuvusega  $\text{Fe}^{2+}$  ioonideks. Aeroobsetes tingimustes esineb enamik rauast  $\text{Fe}^{3+}$ -na. Mikroobidel on mitmeid erinevaid mehhanisme raua omastamiseks keskkonnast (siderofoorid,

**Rauda oksüdeerivad bakterid.** Happelise keskkonnas on bakterid võimelised oksüdeerima  $\text{Fe}^{2+}$  ioone  $\text{Fe}^{3+}$ -ioonideks.  $\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$   
Rauda oksüdeerivate bakterite tegevuse tagajärjena koguneb raud soodes soorauana.  $\text{Fe}^{2+}$  oksüdeerivad *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Sulfolobus spp* (arhe), *Acidianus spp.*, *Gallionella spp.* Paljud mikroobid toodavad siderofoore- ühendeid, mis seovad keskkonnast  $\text{Fe}^{3+}$  ioone. Taimedese jaoks on olulised risosfääri asustavad mikroobid, kes toodavad siderofoore. See suurendab Fe kättesaadavust taimede jaoks.

**Rauda redutseerivad bakterid.** Anaeroobsetes tingimustes on paljud bakterite liigid võimelised redutseerima  $\text{Fe}^{3+}$  (*Geobacter metallireducens*, *Shewanella putrefaciens*).

## Mangaaniringe

Mangaan on oluline mikroelement taimedele, loomadele ja mikroorganismidele. Sarnaselt rauale on mangaaniringe vahendatud bakterite poolt. Biosfääris esineb mangaan redutseeritud ( $\text{Mn}^{2+}$ ) või oksüdeeritud ( $\text{Mn}^{4+}$ ) kujul. Mitmed vee- ja mullabakterid ning seened on võimelised oksüdeerima  $\text{Mn}^{2+}$ :  $\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$

Anaeroobses keskkonnas redutseeritakse  $\text{Mn}^{4+}$ ioon  $\text{Mn}^{2+}$ iooniks.

## Fosforiringe

**Fosforiringe** on seotud geoloogilise ringega ja sellel puudub atmosfääriga seotud komponent. Fosfor leostub aeglaselt välja kivimeist ja osa sellest deponeerub ookeanisettesse. Fosfori oksüdatsioonaste ringes ei muutu, fosfor jääb kõigil f-i astmeil fosfaatrühma ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) osaks. Sellisena võivad fosforit omastada peaaegu kõik organismid. Taimed omastavad vajaliku fosfori ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) kujul mullast. Kõrgemad loomad saavad vajaliku fosfori orgaanilistest ühenditest. Fosfaatioonina esineb fosfor organismides nukleiinhapetes, rasvades ja fosforüülitud süsivesikutes. Orgaanilise aine lagunemisel läheb fosfor mulda tagasi fosfaatioonina. Fosfaatsoolad võivad väga tugevalt seonduda mulla raua-, alumiiniumi-, kaltsiumi- ja saviühenditega ning muutuda sel teel taimedele kättesaamatuks. Enamikus muldades ja veekogudes esineb fosfori defitsiit. Taimed omastavad mulla ühenditega seotud fosforit mükoriisa abil. (Mükoriisa e. seenjuur on moodustis, mis tekib seene ja kõrgema taime kooselu tagajärjel taime juurte läbipõimimisel seeneniitidega.)

*Fosforiringe võib jagada geokeemiliseks ja bioloogiliseks ringeks. Bioloogilises ringes toimub ortofosfaadi omastamine taimede poolt või immobilisatsioon mikroobsesse biomassi. Kui taimejäänused (varis) lagunevad pinnases, siis orgaanilised fosforiühendid võivad seonduda humusainega või minna mikroobide biomassi. Mikroobide biomassis olev fosfor on omakorda mineralisatsiooni ja immobilisatsiooni objektiks.*

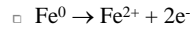
Geokeemilises ringes toimub fosfaatide lahustumine mineraalidest keemiliste või biokeemiliste protsesside vahendusel.

Fosfori mineralisatsioon on ensümaatiline protsess ja selles protsessis osalevaid ensüüme nimetatakse fosfataasideks. Fosfataasid on ekstratsellulaarsed ensüümid, jagunevad kolme rühma:

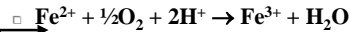
**Fosfomonoesteraasid** hüdrolüüsivad fosfaate monoestritest (nukleotiidid, fosfolipiidid), **fosfodiesterasid** hüdrolüüsivad fosfaate diestritest (nukleiinhapet), **fütaasid** hüdrolüüsivad fosfaate inositolfosfaatidest.

Fosfori immobilisatsioon mikroobide biomassi sõltub C/P suhtest keskkonnas. Kui C/P suhe on väiksem kui 200/1, siis toimub mineralisatsioon. Kui C/P suhe on suurem kui 300/1, siis toimub immobilisatsioon. Kui see

## Metallide leostamine



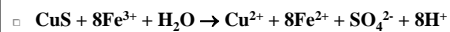
spontaanne reaktsioon



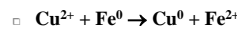
*Thiobacillus*



*Thiobacillus*



spontaanne reaktsioon



**Fosfor veekogudes.** Fosfaatioonid on vees vähem keemiliselt seotud kui mullas. Mullast (litosfäärist) satub fosfor veekogudesse seotuna osakeste pinnale, mitte lahustunud fosfaat-ioonina. Veekogudesse juhitud reoveed on kõrge fosfori sisaldusega, mis põhjustab vetikate vohamist (eutrofeerumist).

suhe on vahemikus 200-300, siis muutusi keskkonna fosfaatide kontsentratsiooni osas ei toimu. Fosfori mineralisatsiooni sõltub keskkonnateguritest, mis mõjutavad mikroobide aktiivsust (temperatuur, pH, aeratsioon, niiskus).

Mulla mikroobid võivad suurendada fosfori kättesaadavust taimedele, kui nad eritavad keskkonda orgaanilisi happeid, mille tulemusena suureneb fosfori lahustuvus.