

Oliwia Grafka*

**UDZIAŁ MIKROORGANIZMÓW W BIOGEOCHEMICZNYM
OBIEGU WĘGLA**

**THE ROLE OF MICROORGANISMS IN BIOGEOCHEMICAL
CARBON CYCLE**

Słowa kluczowe: cykl biogeochemiczny, obieg, węgiel, biodegradacja, bakterie, związki organiczne, materia organiczna, skały węglanowe.

Key words: biogeochemical cycle, circulation, carbon, biodegradation, bacteria, organic compounds, organic matter, carbonate rocks.

The flow of energy is the base of every ecosystem where the circulation of organic matter is conducted by living organisms. The most important cycle in natural environments is the carbon one. Both organic substances and inorganic carbon compounds play very important role in biogeochemical processes. From geological point of view, the carbon dioxide, carbonates and its circulation in lithosphere have a significant influence on the creation of earth surface and composition of atmosphere. Significant part of CO₂ has been bounded in carbonate rocks in the geological time, but CO₂ was also able affect whole our planet after the beginning of photosynthesis evolution. This process, which is conducted by cells with photosynthetic pigments, binds a huge amount of carbon dioxide in organic compounds and this gas can be released only by heterotrophic activity. Regardless of this process, the carbon dioxide can react in abiotic way. It was estimated that in one year scale in oceans was put aside was 10⁸–10⁹ tone of carbon in carbonates, and be immobilized 1.8 x 10¹⁶ tone of inorganic carbon. In kerogene, petroleum and the earth gas, 2.5 x 10¹⁶ tone of carbon have been accumulated in part by activity of microorganisms.

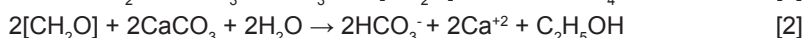
The aim of this paper was the description of the processes wherein the geochemical and biochemical reactions can take part in formation and degradation of carbo-

* **Mgr Oliwia Grafka – Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; tel.: 22 554 03 12; e-mail: oliwia.grafka@student.uw.edu.pl**

nates. One should emphasize that neither geochemical nor biological processes involved with carbon cycle in nature can occur separately. The effect of this cycle and possible formation of carbonates is a resultant of complicated reactions both chemical and biological, where the most important role play groups of microorganisms such as: sulfate reducing bacteria, fermentative and acetogenic bacteria, and also methanogenic Archea.

1. WĘGIEL W LITOSFERZE

Węgiel w litosferze występuje zarówno w postaci związków organicznych, jak i nieorganicznych. Największym rezerwuarem węgla nieorganicznego są skały węglanowe – wapień, dolomity a także dwutlenek węgla. Dwutlenek węgla dostępny dla organizmów żywych znajduje się w atmosferze (10^{12} ton) i hydrosferze ($3,5 \cdot 10^{13}$ ton). Około 90% węgla występuje w postaci jonów wodorowęglanowych i dwuwęglanowych [Kunicki-Goldfinger 2005, Schlegel 1996, Ehrlich 2002, Dupraz i Visscher 2005]. Wielkości te wydają się ogromne, jednak biorąc pod uwagę, że porównywalne ilości węgla organizmy autotroficzne wykorzystują podczas przemian metabolicznych, musi istnieć w przyrodzie mechanizm, dzięki któremu następowałaby regeneracja łatwo przyswajalnego węgla i ponowne uruchomienie go w postaci związków łatwo przyswajalnych dla organizmów. Węgiel występujący w węglanach jest dostępny dla organizmów żywych tylko w postaci uwodnionej, powstającej np. w wyniku rozpuszczenia CaCO_3 w procesie utleniania siarczków (schemat 1) czy fermentacji etanolowej (schemat 2) [Schlegel 1996].

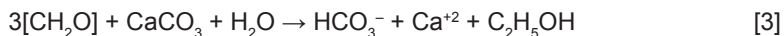


W biosferze istnieje pewnego rodzaju równowaga pomiędzy ilością syntetyzowanej i biodegradowanej materii organicznej. Część węgla powraca do środowiska jako produkt oddychania w postaci CO_2 . Znacznie większa ilość węgla dostaje się do gleb i wód w postaci polimerycznych związków organicznych – jako materia organiczna, która jest ponownie włączana w obieg materii wskutek aktywności mikroorganizmów. Szacuje się, że ok. 90% węgla przywracana jest atmosferze w wyniku działalności bakterii i grzybów [Schlegel 1996].

2. OBIEG WĘGLA

Biogeochemiczny obieg węgla opiera się na ciągłym przepływie energii oraz materii. Kilka grup metabolicznych wiąże dostępny dla nich CO_2 lub CO_3^{2-} , by pozyskać energię niezbędną do biosyntezy. Są to autotrofy tlenowe oraz chemolitoautotrofy (warunki tlenowe) [Kunicki-Goldfinger 2005, Schlegel 1996, Ehrlich 2002], a także fototrofy anoksygenowe i beztlenowe chemolitoautotrofy. Mikroorganizmy te wykorzystują nieorganiczne źródła, powodując rozpuszczanie związków węglanowych (schemat 3), tym samym udostępniają

do tej pory wyłączony z obiegu węgla innym grupom. W wyniku oddychania tlenowego lub beztlenowego oraz w procesach fermentacyjnych, octogennych i metanogennych, redukujących siarczany czy denitryfikacyjnych, węgiel jest ze związków organicznych redukowany. Przykładem takiego procesu jest fermentacja etanolowa (schemat 3) [Dupraz i Visscher 2005], podczas której związki organiczne są biodegradowane znów do nieorganicznej formy węgla.



Tą nieorganiczną formą węgla może być zarówno CO_2 , jak i jon węglanowy czy wodorowęglanowy. W obecności kationów powstają wtedy trudno rozpuszczalne sole i tym samym węgiel jest wyłączony z obiegu. Proces ten jest przeprowadzany m.in. przez bakterie redukujące siarczany i przebiega według schematu 5.

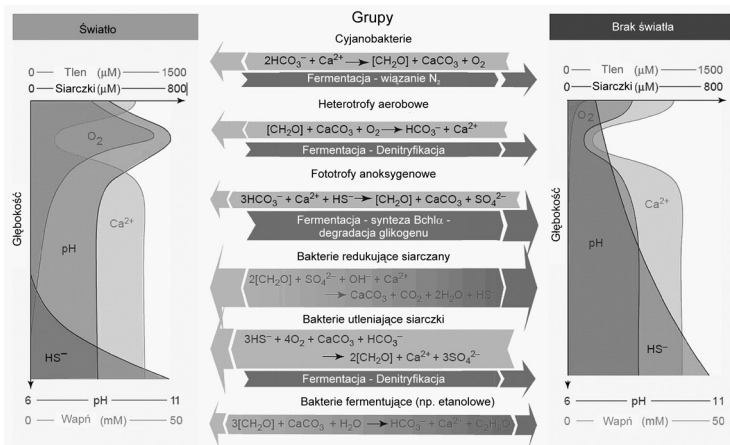


Rozkład materii organicznej odbywa się w dwóch fizykochemicznie różnych warunkach. To obecność lub brak tlenu w dużej mierze determinuje, z jaką grupą mikroorganizmów będziemy mieli do czynienia. Jeżeli tlen jest obecny w środowisku, rozwijają się mikroorganizmy tlenowe. Jeżeli tlenu brakuje, rozwijają się mikroorganizmy beztlenowe. Mamy tu do czynienia ze względnymi beztlenowcami, które funkcjonują przy niskim stężeniu O_2 . Bezwzględne beztlenowce nie rozwijają się w obecności tlenu. Do tej grupy zaliczamy np. bakterie redukujące siarczany czy archeony metanogenne [Schlegel 1996, Ehrlich 2002]. Choć w niektórych pracach [Loka Bartni 2004] można spotkać wyniki badań odbiegające od tej reguły.

Odpowiednią ilustracją całego procesu są ekosystemy mikrobialne, a w szczególności maty mikrobialne. W zależności od pH, potencjału redox i temperatury dwutlenek węgla może w roztworze wodnym przejść w jony węglanowe, reagujące z kationami (np. Ca^{2+} , Mg^{2+}), tworząc minerały węglanowe [Ehrlich 2002, Dupraz i Visscher 2005, Loka Bharti 2004, Kremer i in. 2008, Cortzo i in. 2005].

Jak widać na rysunku 1 w ciągu dnia dużą aktywność wykazują cyjanobakterie, przeprowadzające fotosyntezę, a tym samym produkujące tlen. Dzięki temu zwiększa się zawartość O_2 w osadzie przykrytym przez te mikroorganizmy. Wzrasta również wartość pH. Będące poniżej heterotrofy aerobowe wykorzystują dostępny tlen oraz obecną materię organiczną (na rysunku i schematach oznaczoną jako $[\text{CH}_2\text{O}]$), aby przeprowadzić własne procesy oddechowe.

Grupa ta zużywa tlen, który do tej pory występował w środowisku. Bakterie fermentujące rozkładają dostępne związki organiczne. Mikroorganizmy te uaktywniają się już w warunkach niewielkiej zawartości tlenu, choć najbardziej aktywne są wtedy, gdy brak jest O_2 . Grupa tych bakterii jest bardzo zróżnicowana wewnętrznie. Wystarczy dodać, że mamy do czynienia z wieloma typami fermentacji, np. wspomnianą wcześniej fermentacją etanolową, octową, mlekową czy propionową.



Rys. 1. Zmienność pH i potencjału redox w ciągu doby oraz zmienność grup mikroorganizmów wraz ze zmieniającymi się warunkami fizykochemicznymi środowiska i związane z tym wytrącanie bądź rozpuszczanie związków węglanowych [za Dupraz i Visscher 2005]

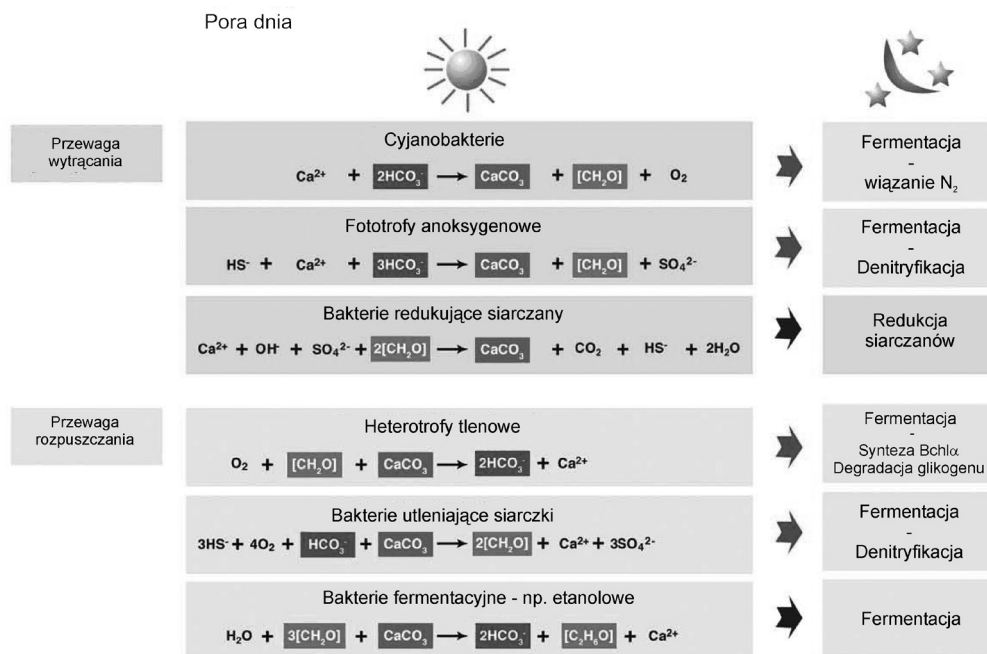
Fig 1. The change pH, red-ox potential and microorganisms activity in dependence of time of day. Precipitation or dissolution of carbonates is consequence of physicochemical changing conditions in environment [Dupraz & Visscher 2005]

Generalizując – bakterie fermentujące utleniają duże polimeryczne związki do mono- i oligomerów, a także do octanu, etanolu czy nawet do dwutlenku węgla i wodoru. Produkty te stają się substratami dla kolejnych grup mikroorganizmów. Następną grupą mikroorganizmów są bakterie redukujące siarczany (BRS) oraz archeony metanogenne, które konkurują ze sobą o dostępne źródło węgla.

3. URUCHAMIANIE GEOLOGICZNYCH ŹRÓDEŁ WĘGLA

Wielu badaczy zajmuje się problemem powstawania związków węglanowych właśnie w nawiązaniu do procesów życiowych mikroświata ożywionego [Dupraz i Visscher 2005, Loka Bharthi 2004, Dupraz i in. 2008, Van Lith i in. 2000, Dupraz 2004, Kremer i Kazimierzczak 2008, Corzo i in. 2005] jednak równie ważne jest rozpuszczanie już powstałego osadu.

W ciągu dnia trzy główne grupy mikroorganizmów [Dupraz i in. 2008] wspierają wytrącanie węglanów (rys. 2). Są to cyanobakterie, fototrofy beztlenowe oraz bakterie redukujące siarczany. W wyniku przemian metabolicznych wymienionych grup wzrasta zasadowość środowiska i zmienia się potencjał redox, a co za tym idzie wytrącają się węglany. Jeżeli w przypadku cyanobakterii i fototrofów beztlenowych ma to związek z redukcją węgla, to w przypadku bakterii redukujących siarczany węgiel organiczny jest utleniany do węglanów i wypada z roztworu jako trudno rozpuszczalna sól. W konsekwencji spada gwałtownie stężenie kationów, np. Ca^{2+} (rys. 1). Kationy te są związane w procesie wytrącania węglanów.



Rys. 2. Zależność wytrącania i rozpuszczania węglanów od sześciu głównych grup mikroorganizmów a także od pory dnia [Duprazi in. 2008]

Fig. 2. The six major groups of microorganisms that compose a typical microbial mat are arranged by their respective effects on the precipitation and dissolution processes [Dupraz et al. 2008]

W wyniku przemian energetycznych trzech kolejnych grup węglany są rozpuszczane. Grupami tymi są heterotrofy aerobowe, bakterie utleniające siarczki oraz bakterie fermentujące. W wyniku ich działalności spada pH środowiska i zwiększa się stężenie HS⁻ (rys.1). W ciągu dnia grupy te działają w głębi osadu, w nocy zaś uaktywniają się niemal w całym profilu pionowym maty. Dlatego też procesy rozpuszczania węglanów nocą stają się bardziej intensywne [Dupraz i Visscher 2005, Loka Bharthi 2004, Dupraz i in. 2008, Dupraz 2004, Kremer i Kazimierczak 2008].

Węglany mogą być związane w komórce mikroorganizmów. Mamy wtedy do czynienia z biowęglanami. Związki te mogą wytrącić się również poza mikroorganizmem. W przypadku węglanów niezwiązanych bezpośrednio z komórką mówi się o mikrobialnym wzbudzeniu wytrącania [Dupraz 2004, Dupraz i Visscher 2005, Dupraz i in. 2008]. Mikroorganizmy poprzez przemiany energetyczne zmieniają stężenie części jonów w środowisku. Powstały przy udziale mikroorganizmów jon węglanowy szybko wypada z roztworu jako trudno rozpuszczalna sól. Dopiero mikrobialnie wzbudzone zmniejszenie wartości pH powoduje rozpuszczenie tych soli. Dzięki temu węgiel jest uwalniany do środowiska. Zjawisko kontrolowania mikrobialnego wzbudzenia mineralizacji zostało opisane jako „the alkalinity engine” [Dupraz i in. 2008].

4. PODSUMOWANIE

Metabolizm mikrobialny może być opisany jako reakcja chemiczna, w której substraty są usuwane ze środowiska a produkty tej reakcji są uwalniane jako rezultat przemian energetycznych. Powoduje to zmiany geochemiczne i prowadzi do wytrącania lub rozpuszczania faz mineralnych i w konsekwencji wiązania bądź uruchamiania węgla. To, jakie produkty zostaną wprowadzone do środowiska zależy od grupy mikroorganizmów, z jaką mamy do czynienia, a także od cykli oddechowych tychże organizmów. Jeśli procesy fotosyntezy oraz oddychania są w równowadze, taka sama ilość węglanów będzie wytrącana, a później, po zmroku, mikrobialnie rozpuszczana. Zakłócenie równowagi pomiędzy tymi dwoma procesami będzie skutkowało większym wytrącaniem lub rozpuszczaniem związków węglanowych. Tak, więc na geochemiczny obieg węgla mają bezpośredni wpływ mikroorganizmy. Pośrednio na ten obieg wpływa też pora dnia, a także pora roku.

PIŚMIENNICTWO

- CORZO C., LUZON A., MAYAYO M.J., VAN BERGEIJK S.A., MATA P., DE LOMAS J.G. 2005. Carbonate Mineralogy Along a Biochemical Gradient in Recent Lacustrine Sediments of Gallocanta Lake(Spain); *Geomicrobiology Journal* 22: 283–298.
- DUPRAZ C. 2004. Microbe – carbonate mineral interactions in modern microbialite formation (open marine and hyper saline environments, Bahamas). 2nd Swiss Geosciences Meeting, Lausanne.
- DUPRAZ C., REID P., BRAISSANT O., DECHO A.W., NORMAN S.R., VISSCHER P.T. 2008. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth – Science Reviews*; Elsevier.
- DUPRAZ C., VISSCHER P.T. 2005. Microbial Lithification in Marine Stromatolites and Hyper-saline Mats. *Trends in microbiology* vol. 13, No. 9: 429–438.
- EHRlich, H.L. 2002. *Geomicrobiology. Fourth Edition Revised and Expanded*. Marcel Dekkar AG.
- KREMER B., KAZIMIERCZAK J., STALL L.J. 2008. Calcium carbonate precipitation in cyanobacterial mats from sandy tidal flats of the North Sea. *Geobiology* 6: 46–56.
- KUNICKI-GOLDFINGER W.H.J. 2005. *Życie bakterii*. PWN, Warszawa.
- LOKA BHARTHI P.A. 2004. Synergy In Sulfur Cycle: The Biochemical Significance of Sulfur Reducing Bacteria in Syntrophic Associations. *Marine microbiology: Facets and opportunities*. Ed. by: Ramaiah, N.NIO; Dona Paula, Goa, India: 39–51.
- SCHLEGEL H.G. 1996. *Mikrobiologia Ogólna*. PWN, Warszawa.
- VAN LITH I., VASCONCELOS C., WARTHMAN R., MCKENZIE J. 2000. Role of Sulfate Reducing Bacteria During Microbial Dolomite Precipitation as Reduced from Culture Experiments. *Journal of Conference Abstracts* vol. 5(2): 1038.