Koloběh živin ve vodě a půdě

Uhlík (C)

Přeměny uhlíku ve vodě a půdě

Fragmentace a vyplavování

Mineralizace

Příjem rotlinami/baktériemi

Srážení a rozpouštění

Respirace

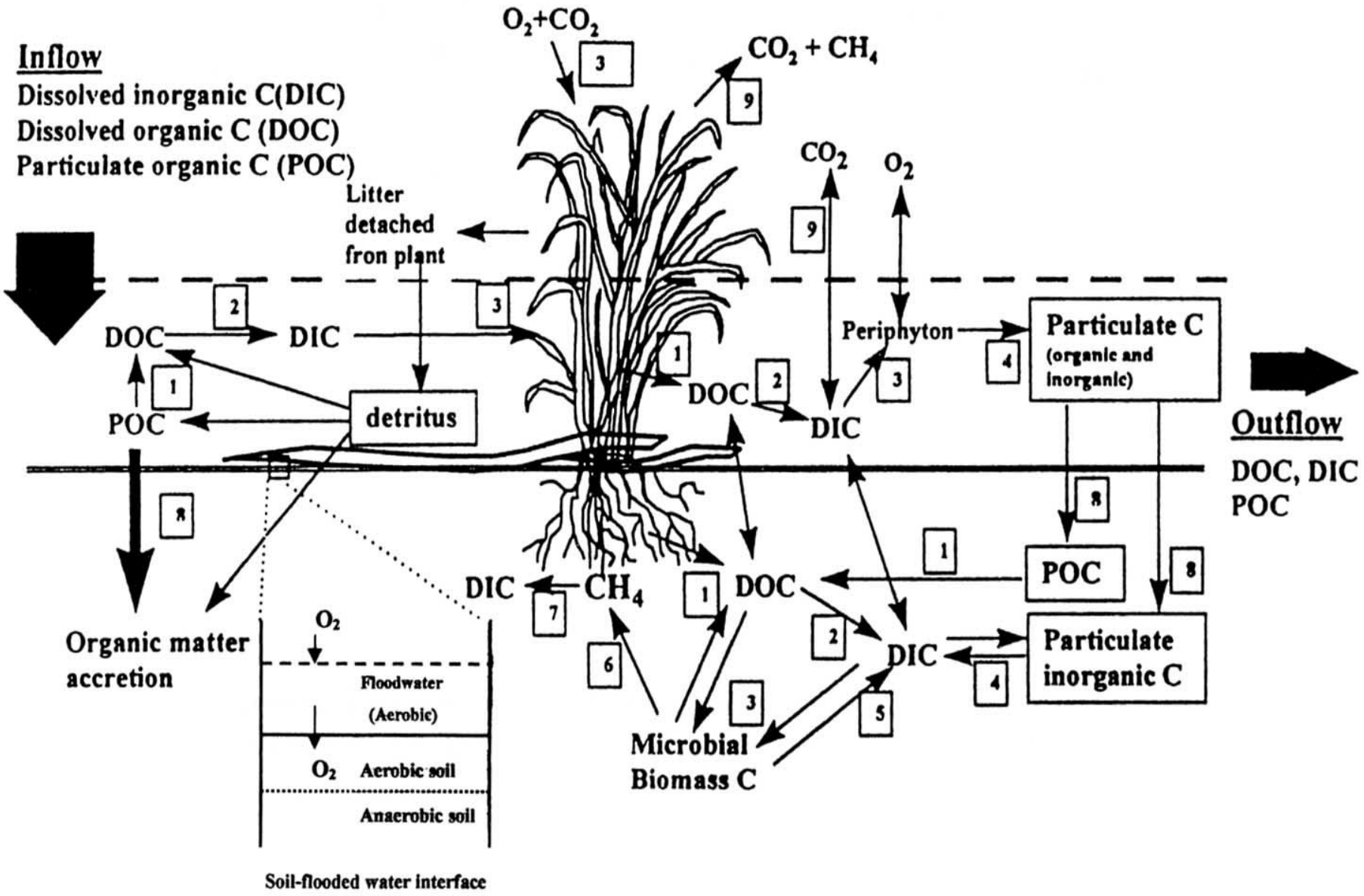
Methanogeneze

Oxidace metanu

Ukládání

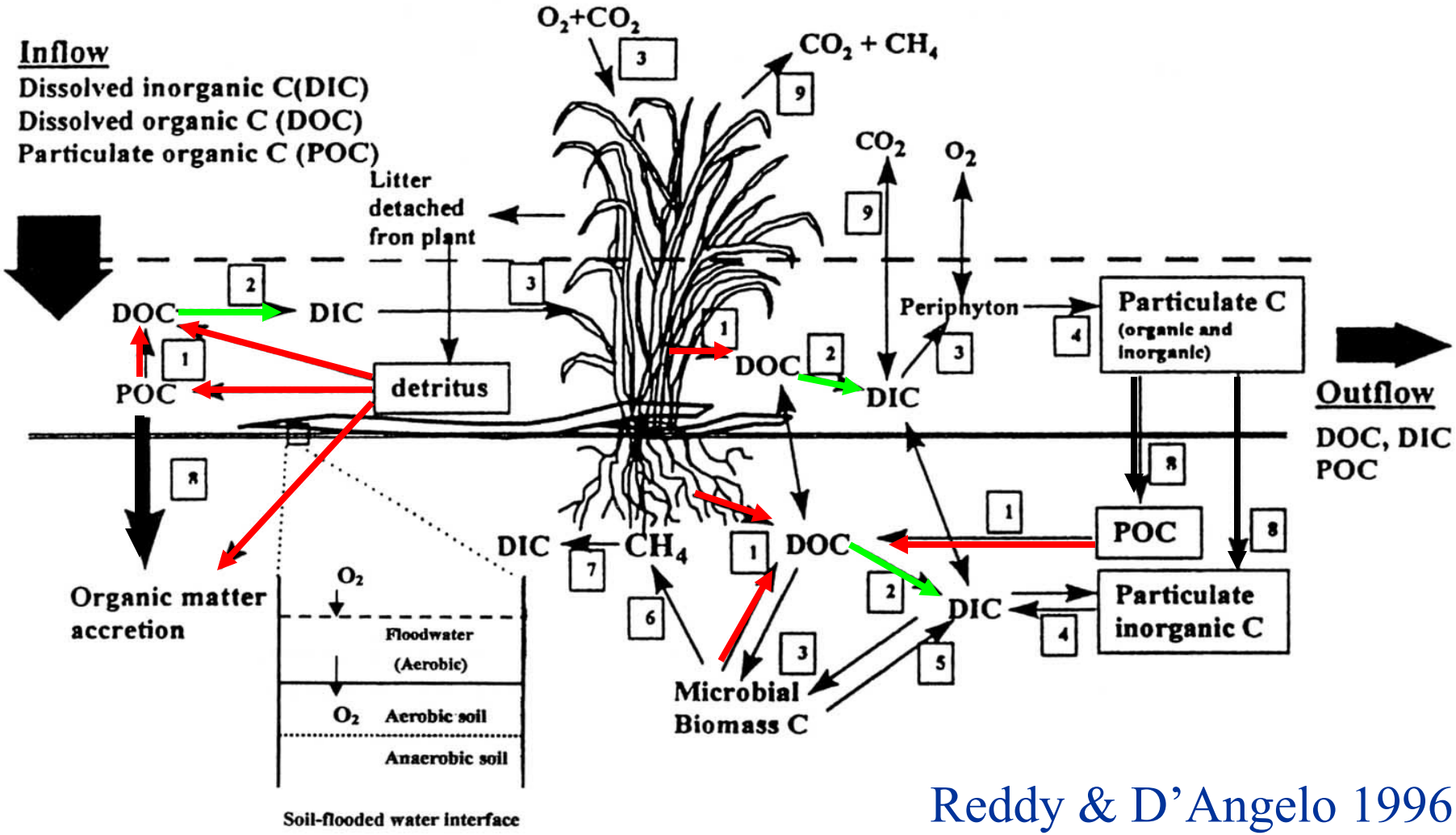
Těkání

Přeměny uhlíku v mokřadních systémech (Reddy & D'Angelo 1996)



1. fragmentace & vyplavování

2. mineralizace



Reddy & D'Angelo 1996

Dekompozice rostlinného materiálu

Tři základní procesy, které probíhají současně

1. Fragmentace rostlinného materiálu působením větru, vln, živočichů

2. Vyplavování rozpustných látek (např. Na, K, Ca, Mg, N, P, **labilní organické látky jako cukry, mastné kyseliny nebo aminokyseliny**)

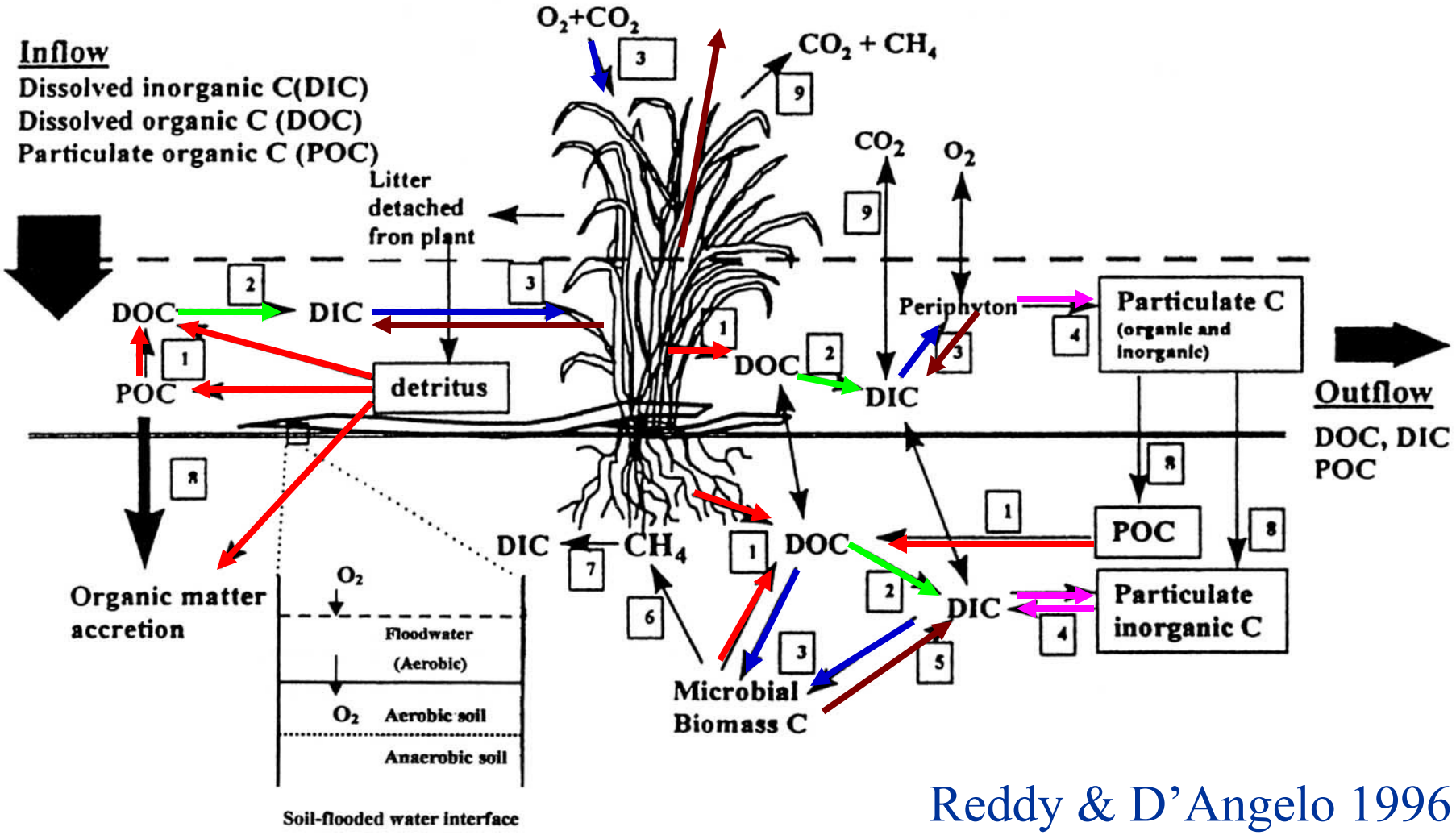
3. Mikrobiální oxidace organických látek baktériemi a houbami

Proces 2) je velmi rychlý, způsobuje většinu redukce biomasy během prvních fází dekompozice, přičemž většina rozpustných organických látek je uvolněna v průběhu 6-12 měsíců. U submerzních rostlin a rostlin s plovoucími listy způsobuje vyplavování až 50%ní úbytek biomasy během 2-3 dnů.

Dekompozice je charakterizována 50% a 95% úbytkem biomasy

50%: fytoplankton (44 dní), submerzní a volně plovoucí (87 dní), listy opadavých stromů (109 dní), emerzní (223 dní), jehličí (142 dní) dřevo (5331 dní)

1. fragmentace & vyplavování | 2. mineralizace | 3. mikrobiální/rostlinný příjem | 4. Srážení & rozpouštění | 5. respirace



Reddy & D'Angelo 1996

Fotosyntéza

$$CO_2 + H_2O \rightarrow (CH_2O) + O_2$$

Rozklad organických látek

Aerobní

Anaerobní

Aerobní rozklad rozpuštěných oranických látek:

$$(CH_2O) + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

(respirace)

Anaerobní respirace: fakultatině nebo striktně anaerobní baktérie – probíhá ve dvou krocích

1. primární koncové produkty fermentace jsou: a plyny

1) Kys. octová: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3\ CH_3COOH + H_2$

2) Mastné kyseliny: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ CH_3CHOHCOOH$ (k. mléčná)

3) Alkoholy: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ CO_2 + CH_3CH_2OH$ (etanol)

Kyselina octová je nejčastěji vznikajícím produktem z zaplavených půdách a sedimentech

2. Koncové produkty jsou využívány striktně anaerobními sulfát-redukujícími a metan-tvořícími baktériemi:

$CH_3COOH + H_2SO_4 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O + H_2S$

$CH_3COOH + 4\ H_2 \rightarrow 2\ CH_4 + 2\ H_2O$

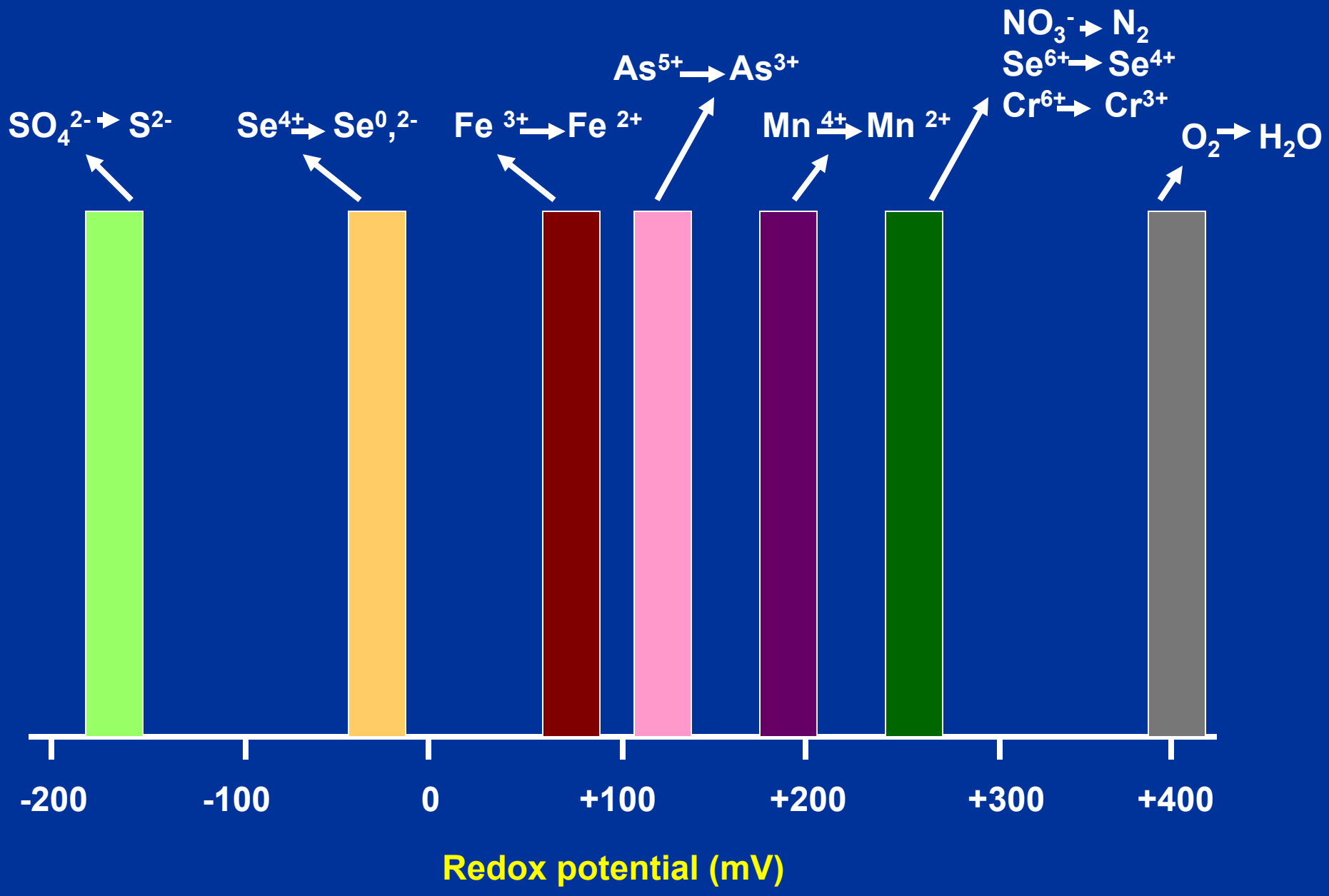
$4\ H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$

Oxidované a redukované formy některých prvků a přibližné hodnoty redoxního potenciálu, při kterých dochází ke změně

NO_3^-	$\rightarrow$ NO_2^-	Eh 220 mV
Mn^{4+}	$\rightarrow$ Mn^{2+}	Eh 200 mV

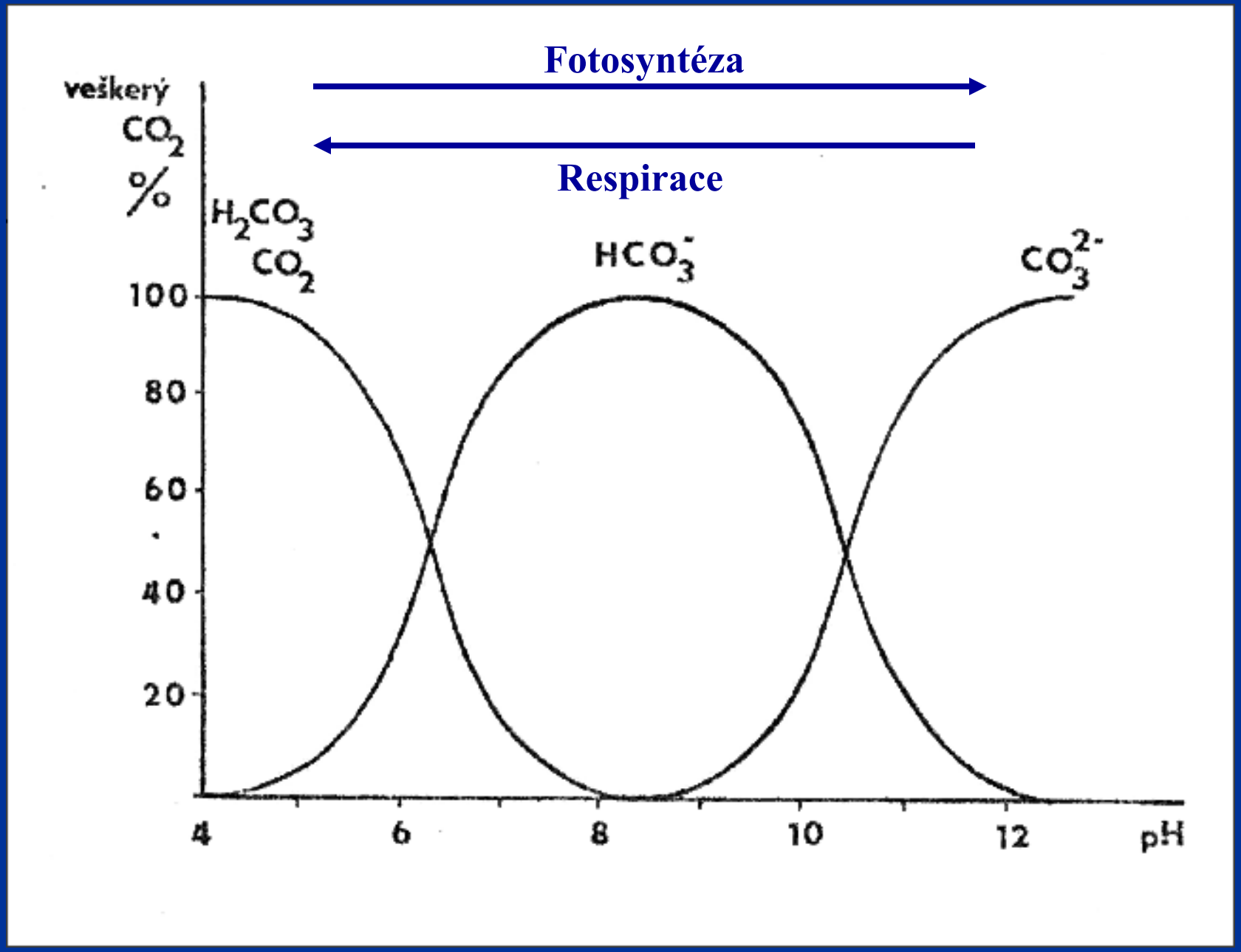
Zatímco předcházející reakce se mohou překrývat, následující reakce nastupují, až když předcházející reakce je ukončena

Fe^{3+}	$\rightarrow$ Fe^{2+}	Eh 120 mV
SO_4^{2-}	$\rightarrow$ S^{2-}	Eh -75 to -150 mV
(CO_2	$\rightarrow$ CH_4	Eh -250 to -350 mV)


$SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$
$Se^{4+} \rightarrow Se^{0}, ^{2-}$
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$
$As^{5+} \rightarrow As^{3+}$
$Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$
$NO_3^- \rightarrow N_2$
$Se^{6+} \rightarrow Se^{4+}$
$Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$
$O_2 \rightarrow H_2O$
-200
-100
0
+100
+200
+300
+400
Redox potential (mV)

Oxidace železa

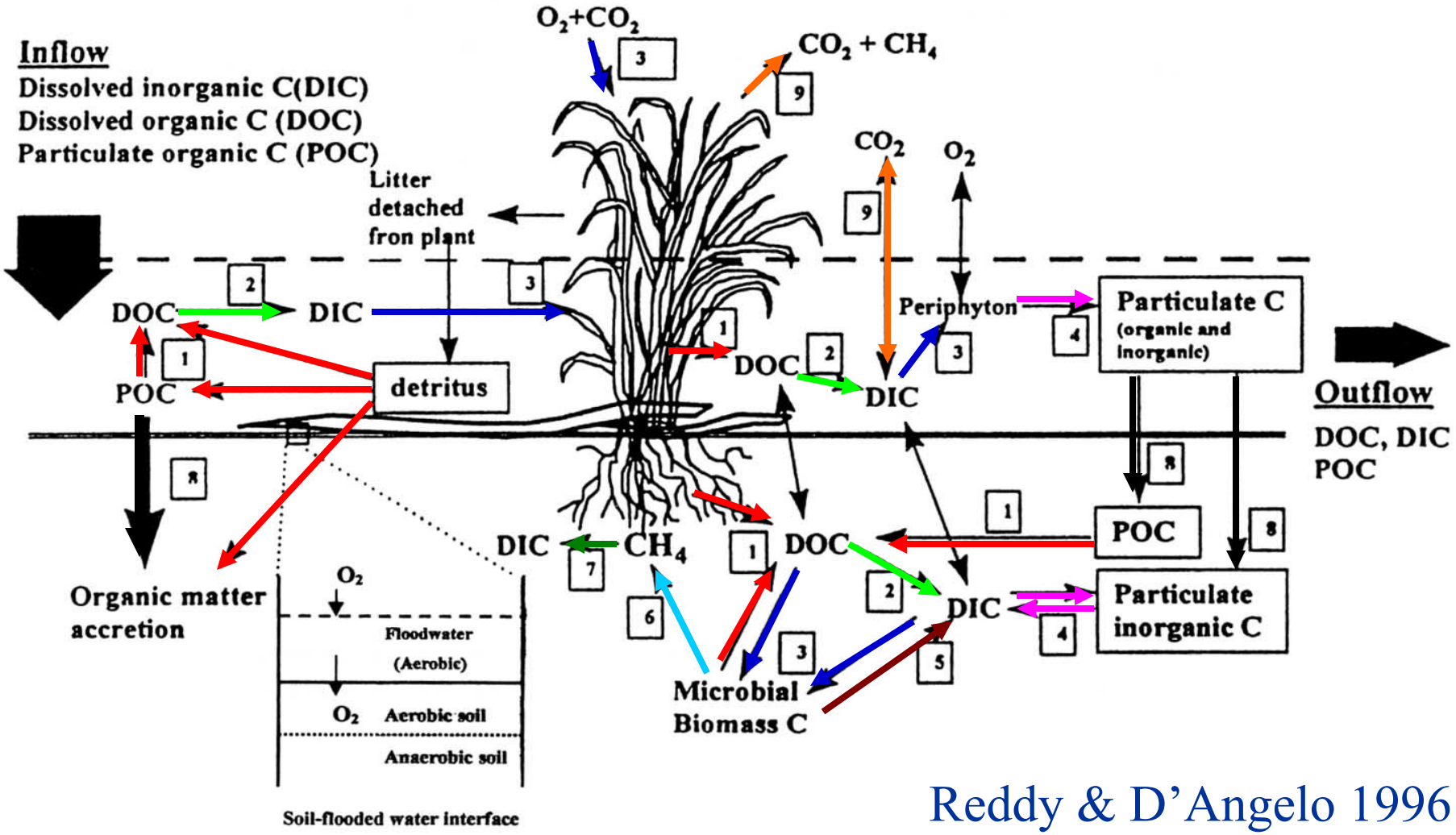
Monastery Run,
Pennsylvánie



Vztah pH a jednotlivých forem anorganického uhlíku v povrchových vodách

Řasové nárosty pokryté uhličitanem vápenatým. Florida Everglades

1. fragmentace & vyplavování | 2. mineralizace | 3. mikrobiální/rostlinný příjem | 4. Srážení & rozpouštění | 5. respirace | 6. metanogeneze | 7. oxidace metanu | 8. ukládání | 9. „těkání“



Reddy & D’Angelo 1996

Metanogeneze je posledním stupněm anaerobního rozkladu organických látek

$CH_3COOH + 4\ H_2 \rightarrow 2\ CH_4 + 2\ H_2O$

$4\ H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$

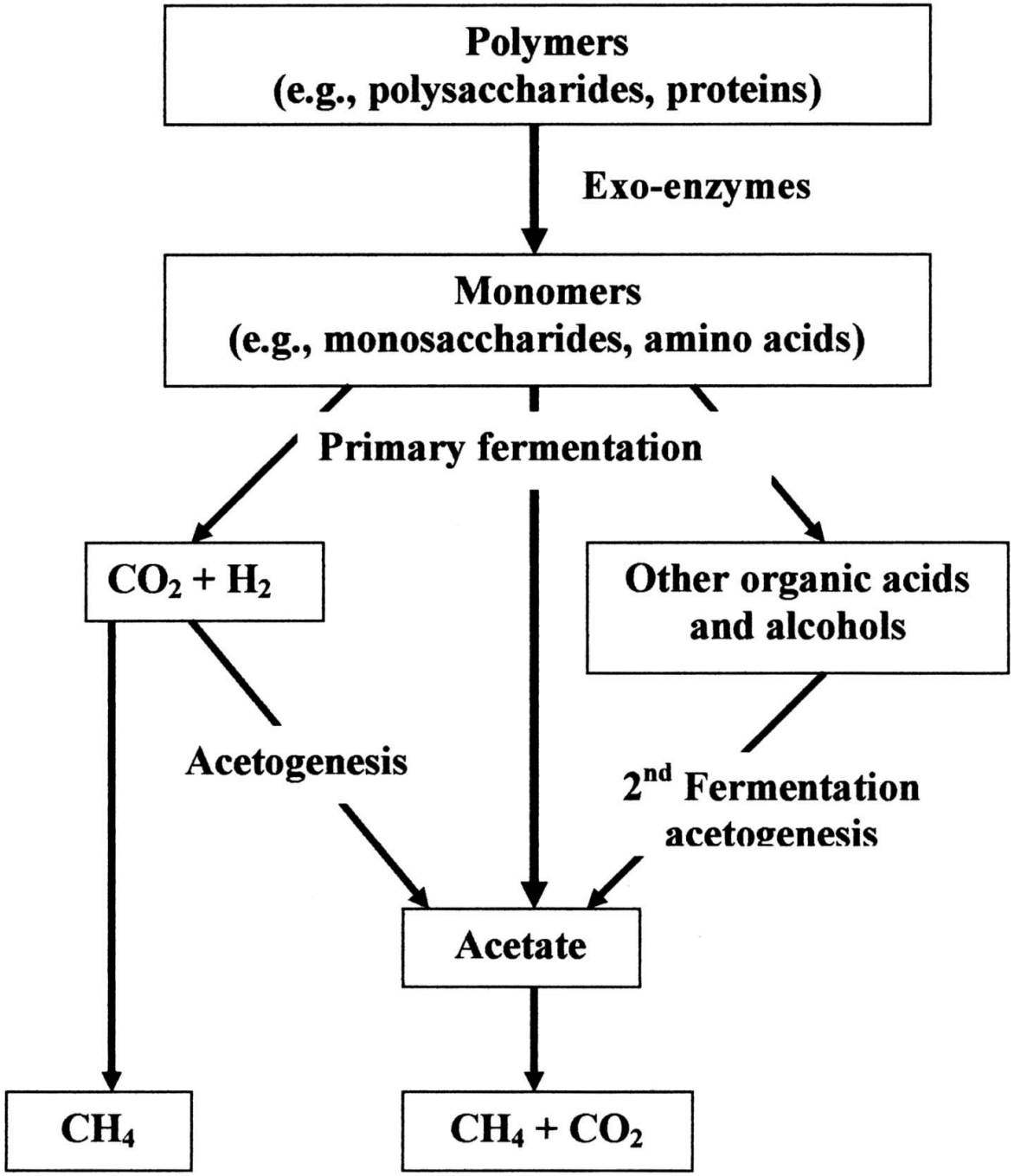
$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$

73% metanogenních druhů využívá H_2

10% (2 druhy, *Methanosarcina*, *Methanosaeta*) využívá acetoklastickou metanogenezi

Anaerobní oxidace metanu: $CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + HCO_3^- + H_2O$

Aerobní oxidace metanu : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

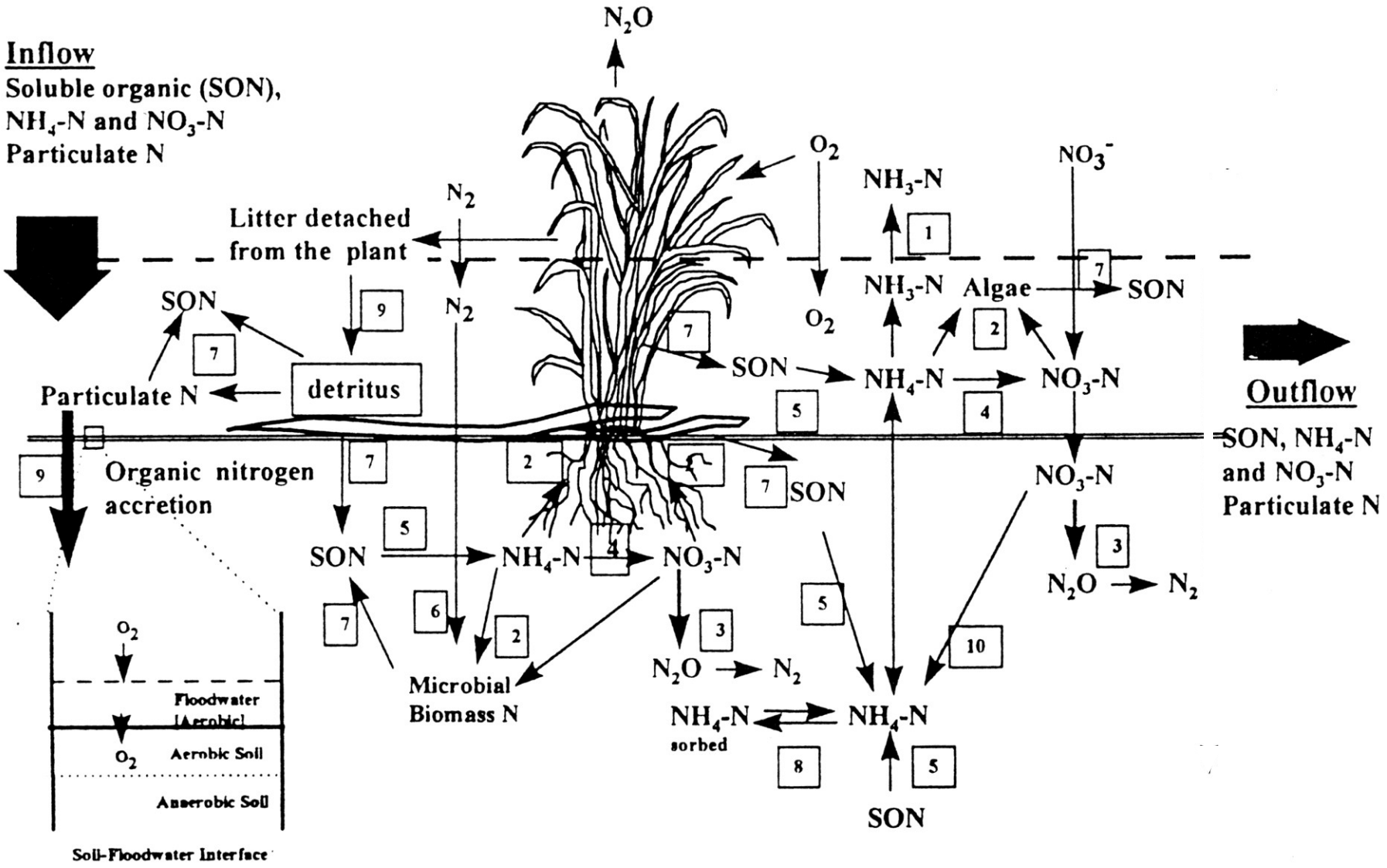

Polymers
(e.g., polysaccharides, proteins)
Exo-enzymes
Monomers
(e.g., monosaccharides, amino acids)
Primary fermentation
$CO_2 + H_2$
Other organic acids
and alcohols
Acetogenesis
2nd Fermentation
acetogenesis
Acetate
CH_4
$CH_4 + CO_2$

Dusík (N)

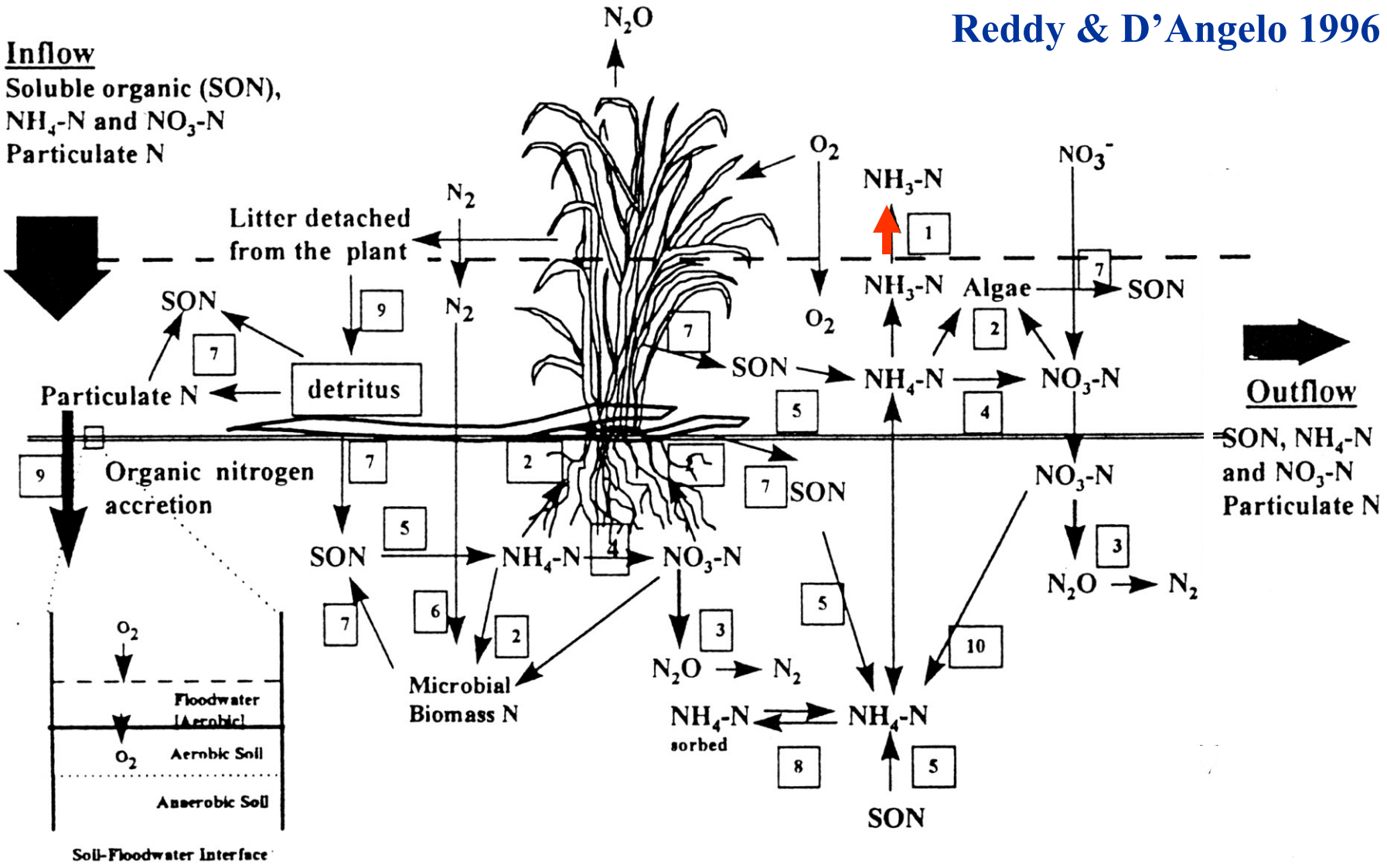
Transformace dusíku v mokřadech

Těkání
Amonifikace
Nitrifikace
Nitrát-amonifikace
Denitrifikace
Fixace N_2
Asimilace ammonných iontů
Adsorpce
Ukládání oranického dusíku
Fragmentace a vyplavování

Transformace dusíku v mokřadních systémech (Reddy & D'Angelo 1996)



1. Těkání NH_3


Reddy & D'Angelo 1996
Inflow
Soluble organic (SON),
NH4-N and NO3-N
Particulate N
N2O
O2
NH3-N
NO3-
N2
Litter detached
from the plant
SON
Particulate N
detritus
Algae
NH4-N
NO3-N
Outflow
SON, NH4-N
and NO3-N
Particulate N
Organic nitrogen
accretion
Microbial
Biomass N
N2O → N2
NH4-N
sorbed
Floodwater
(Aerobic)
Aerobic Soil
Anaerobic Soil
Soil-Floodwater Interface

Těkání amoniaku

Jde o fyzikálně-chemický proces, při kterém je amoniakální dusík v rovnováze mezi plynnou a vodní (hydroxylovou) formou

$$NH_{3(aq)} + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

25°C

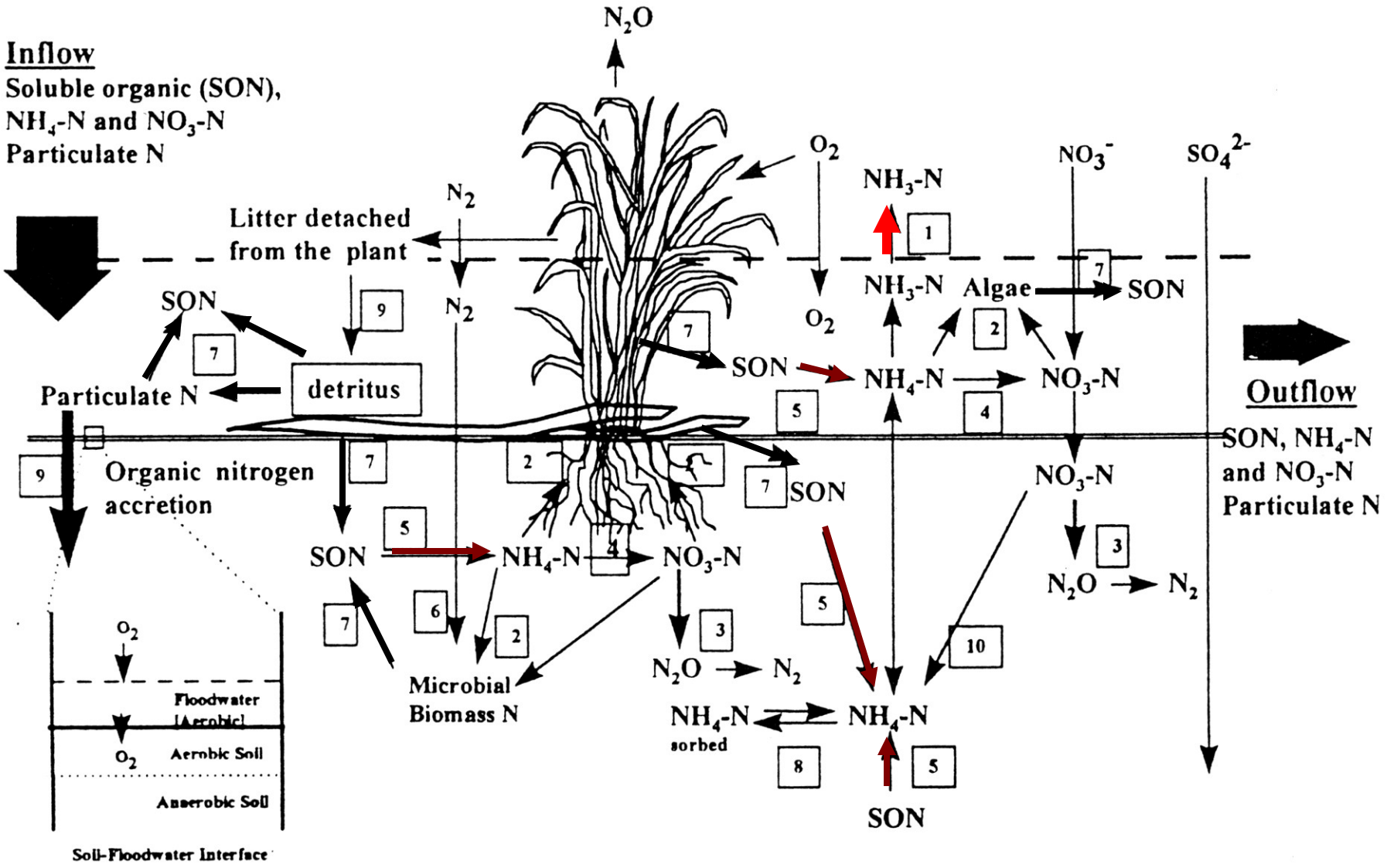
Při pH 7.0 je poměr $(NH_3):(NH_4^+)$ = ca. 1:99,5

Při pH 8.0 je poměr $(NH_3):(NH_4^+)$ = ca. 1:95

Při pH 9.3 je poměr $(NH_3):(NH_4^+)$ = ca. 1:1

0°C

ca. 1:80


Inflow
Soluble organic (SON),
NH4-N and NO3-N
Particulate N
N2O
O2
NH3-N
NO3-
SO4 2-
N2
Litter detached
from the plant
SON
Particulate N
detritus
Algae
NH4-N
NO3-N
Outflow
SON, NH4-N
and NO3-N
Particulate N
Organic nitrogen
accretion
Microbial
Biomass N
N2O
N2
sorbed
Floodwater
(Aerobic)
Aerobic Soil
Anaerobic Soil
Soil-Floodwater Interface

Mineralizace (amonifikace)

Amonifikaceje proces, při kterém je organicky vázaný N přeměněn na amoniak komplexním několikastupňovým biochemickým procesem, při kterém se uvolňuje energie

Oxidované zóny:

Aminokyseliny → Iminokyseliny → Ketokyseliny → NH_3

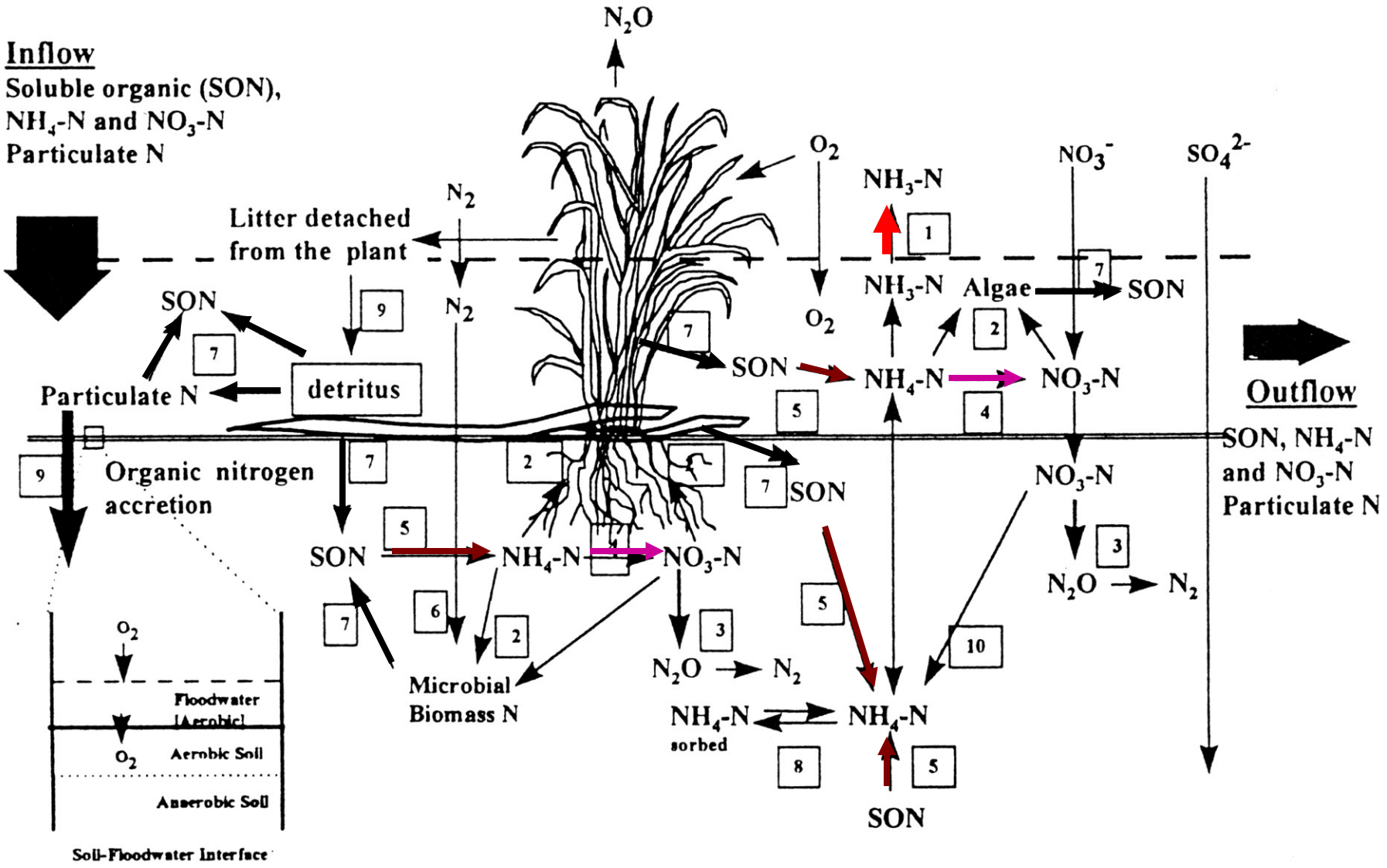
Redukované zóny:

Aminokyseliny → Saturované kyseliny → NH_3

Kineticky je amonifikace rychlejší než nitrifikace!!!

Mineralizační rychlost je největší v oxidovaných zónách a rychlost mineralizace klesá s přechodem na fakultativně anaerobní a striktně anaerobní mikroflóru

Těkání NH_3 | Fragmentace a vyplavování | Mineralizace | Nitrifikace



Nitrifikace

Nitrifikace je většinou definována jako biologická oxidace amoniaku na dusičnany s dusitany jako mezistupněm v reakční sekvenci

Nitrifikace je typicky spojována s chemoautotrofními baktériemi, ale v současnosti je známa i heterotrofní nitrifikace, která může být za určitých podmínek velmi důležitá.

Nitrifikace je dvoustupňový proces, který byl prokázán již v roce 1878 (Warington). Jednotlivé baktérie byly však izolovány až v roce 1890 (Winogradsky, Franklad a Franklad)

1. stupeň: $NH_4^+ + 1.5\ O_2 \Rightarrow NO_2^- + 2\ H^+ + H_2O$

(***Nitrosomonas europea***, *Nitrosolobus, Nitrosococcus, Nitrosospira*)

Mezistupeň: hydroxylamin: $NH_3 + 2H^+ + 2e^- + O_2 \rightarrow NH_2OH + H_2O$

$NH_2OH + H_2O \rightarrow HNO_2 + 4H^+ + 4e^-$

2. stupeň: $NO_2^- + 0.5\ O_2 \Rightarrow NO_3^-$

(*Nitrobacter, Nitrococcus, Nitrospira*)

Výsledná rovnice nitrifikace

$NH_4^+ + 1.5\ O_2 \Rightarrow NO_2^- + 2\ H^+ + H_2O$

$NO_2^- + 0.5\ O_2 \Rightarrow NO_3^-$

$NH_4^+ + 2\ O_2 \Rightarrow NO_3^- + 2\ H^+ + H_2O$

Heterotrofní nitrifikace

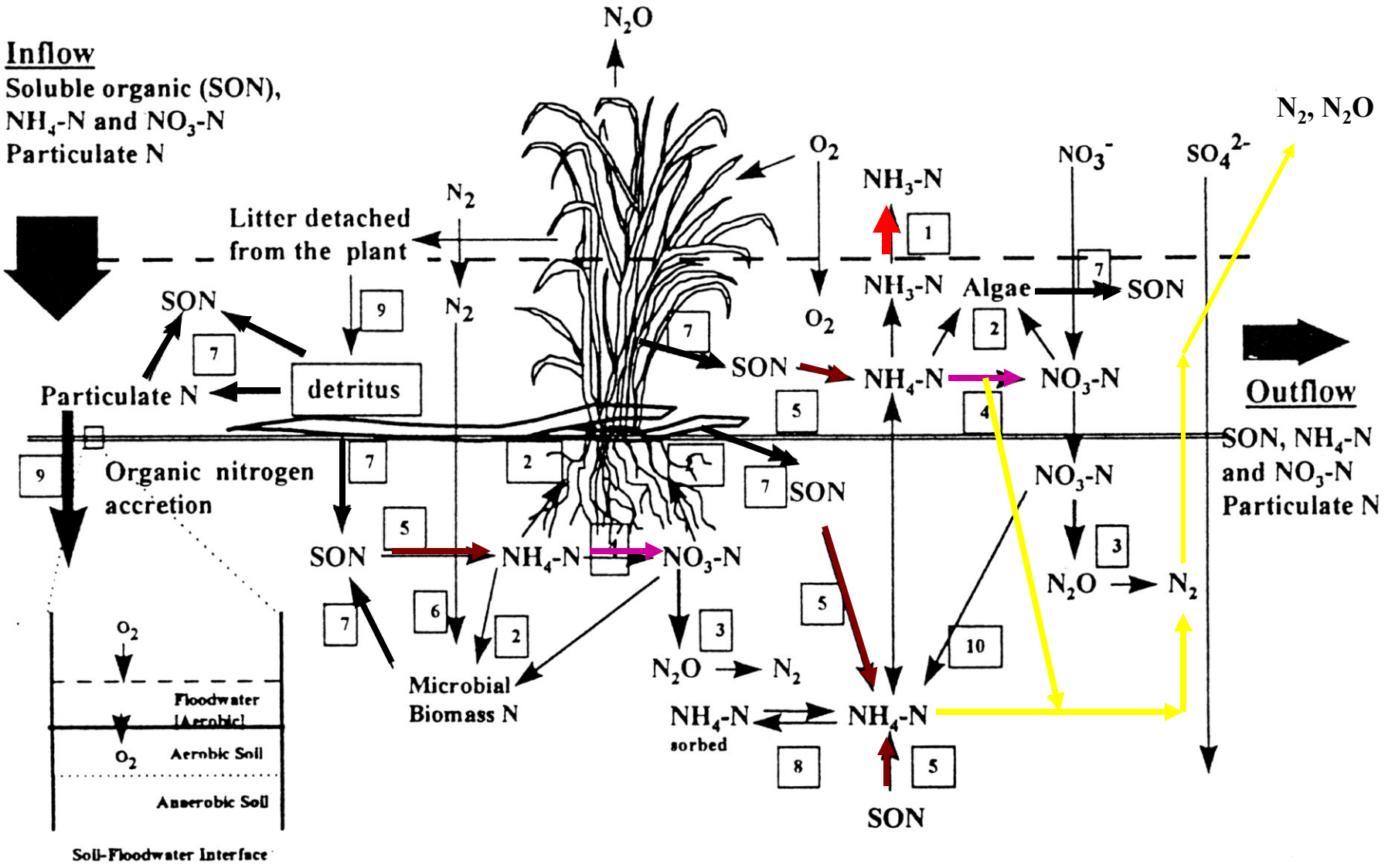
Baktérie

Arthrobacter globiformis
Aerobacter aerogenes
Mycobacterium phlei
Pseudomonas spp.

Houby

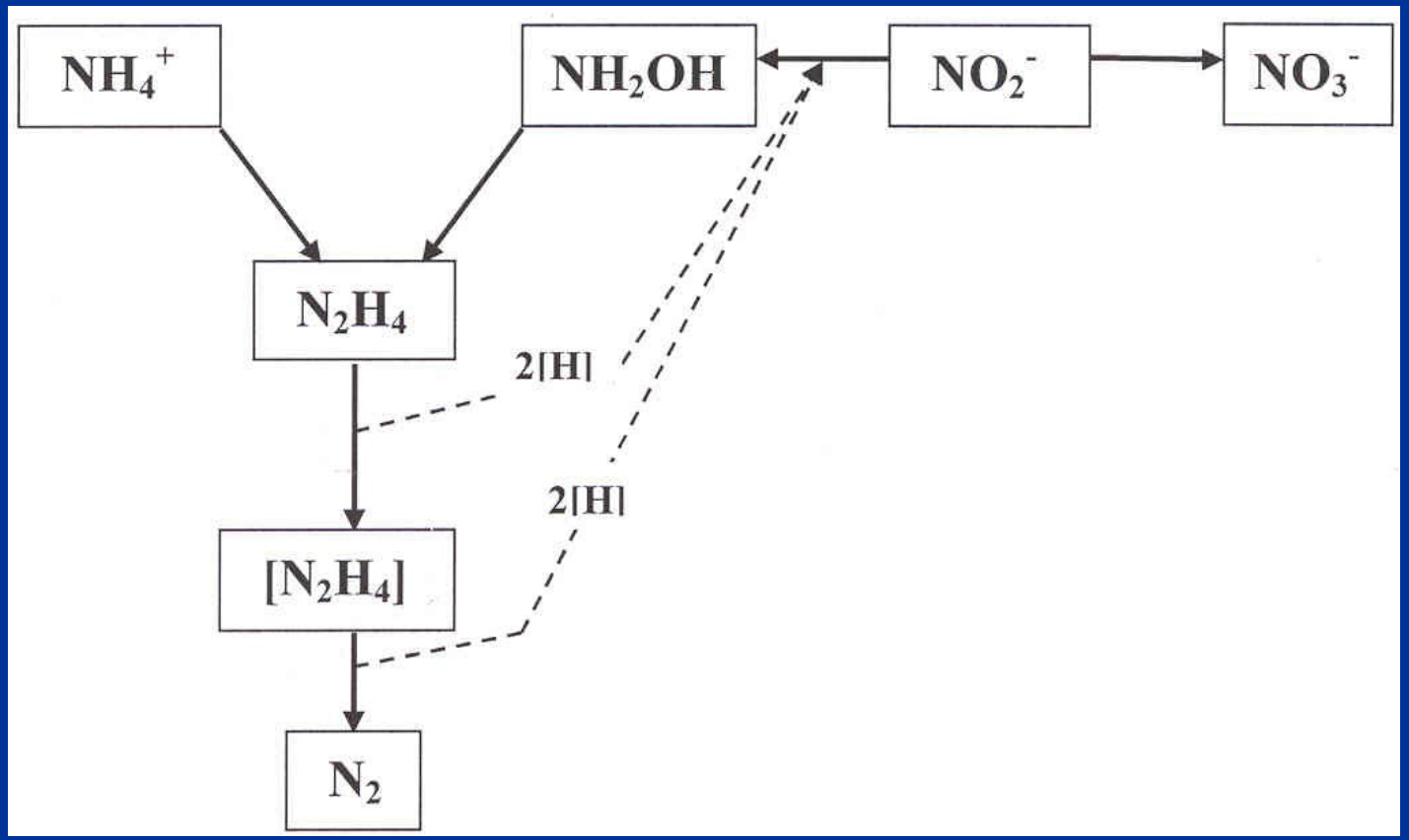
Aspergillus flavus
Penicillium spp.
Cephalosporium spp.

Většina heterotrofních nitrifikačních baktérií je zároveň denitrifikačními baktériemi, takže význam tohoto procesu je v přírodě většinou podhodnocen


Inflow
Soluble organic (SON),
NH4-N and NO3-N
Particulate N
N2O
N2, N2O
O2
NH3-N
NO3-
SO4 2-
N2
Litter detached
from the plant
SON
Particulate N
detritus
Algae
Outflow
SON, NH4-N
and NO3-N
Particulate N
Organic nitrogen
accretion
NH4-N
NO3-N
N2O
N2
Microbial
Biomass N
sorbed
Floodwater
(Aerobic)
Aerobic Soil
Anaerobic Soil
Soil-Floodwater Interface

Anammox – anaerobní oxidace amoniaku

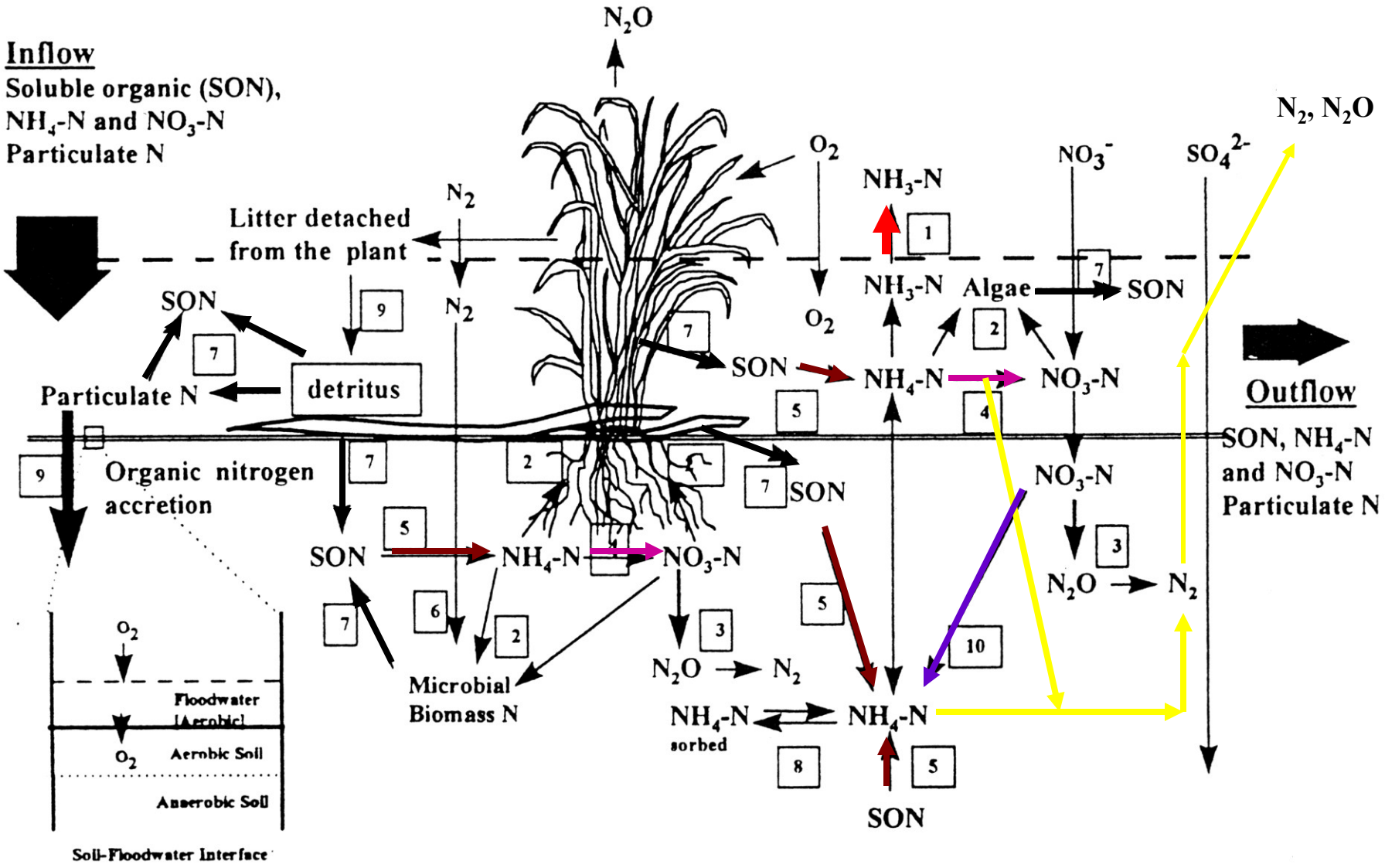
$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow \uparrow N_2 + 2H_2O$$



Verstaete and Philips, 1998; Van de Graaf et al., 1996

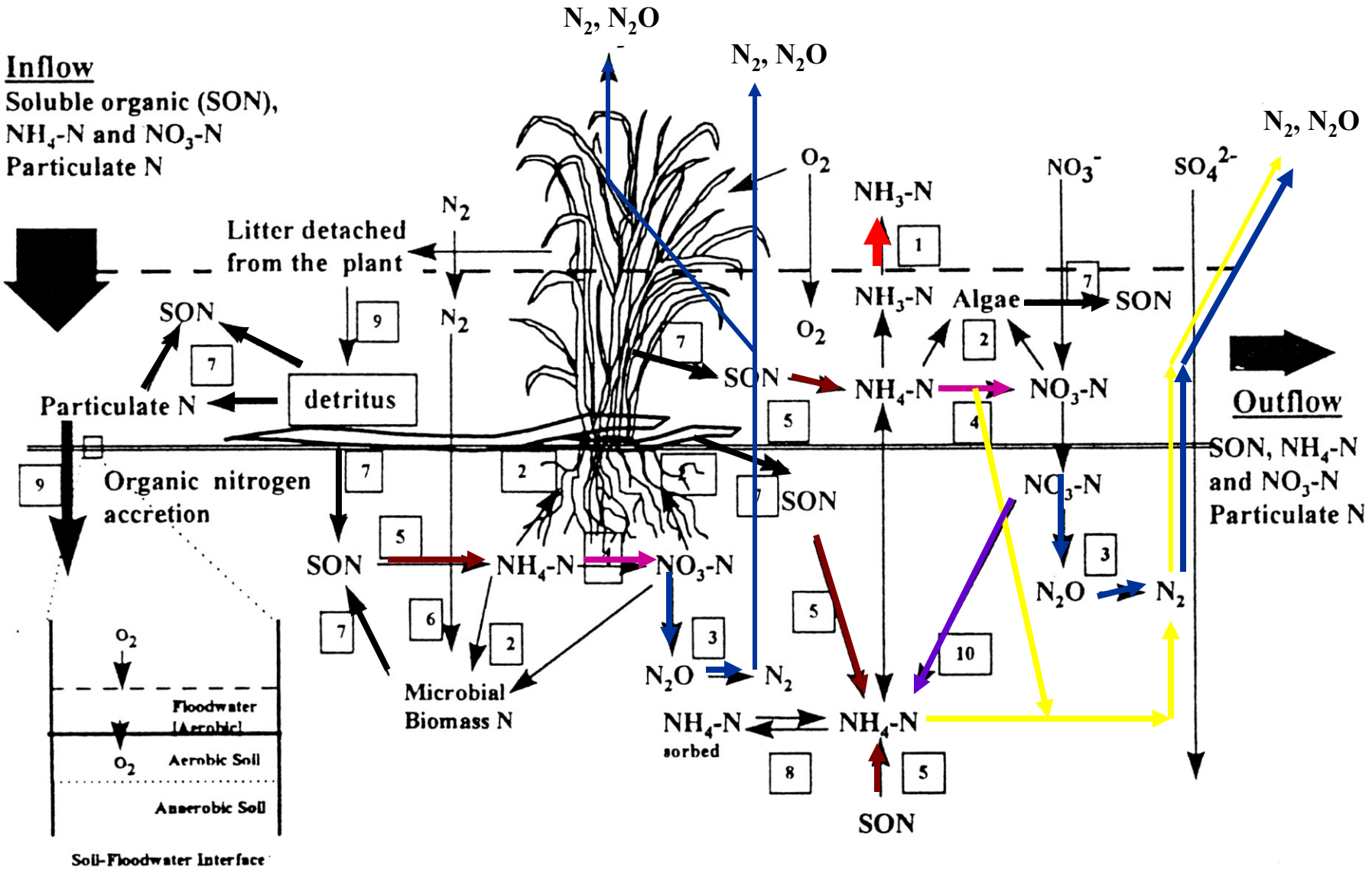
Těkání NH_3 | Fragmentace a vyplavování | Mineralizace | Nitrifikace | Anammox

Nitrát-amonifikace



Těkání NH_3 | Fragmentace a vyplavování | Mineralizace | Nitrifikace | Anammox

Nitrát-amonifikace | Denitrifikace



Denitrifikace

Denitrifikace je nejčastěji definována jako proces, při kterém jsou nitráty (NO_3^-) redukovány na plynný dusík (N_2) přes dusitany (NO_2), oxid dusnatý (NO) a oxid dusný (N_2O) jako meziprodukty. Proces je znám od roku 1868 (Reiset; Schloessing).

$$2NO_3^- \rightarrow 2NO_2^- \rightarrow 2NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

Z biochemického hlediska je denitrifikace bakteriální proces, při kterém oxidy dusíku slouží jako konečný příjemce elektronů pro transport elektronů při respiraci

$$6\,(CH_2O) + 4\,NO_3^- \rightarrow 6\,CO_2 + 2\,N_2 + 6\,H_2O$$

Reakce je nevratná a probíhá pouze za přítomnosti organického substrátu za anoxických nebo anaerobních podmínek.

Většina denitrifikačních baktérií je chemoautotrofní organismy. Pokud je dostupný kyslík, oxidují tyto organizmy karbohydráty na CO_2 a H_2O

Nejdůležitější rody:

Bacillus, Micrococcus, Pseudomonas, Alcaligenes, Flavobacterium, Vibrio

Při pH < 4.5 je uvolňován jen N_2O, při pH > 5.0 je hlavním produktem denitrifikace N_2

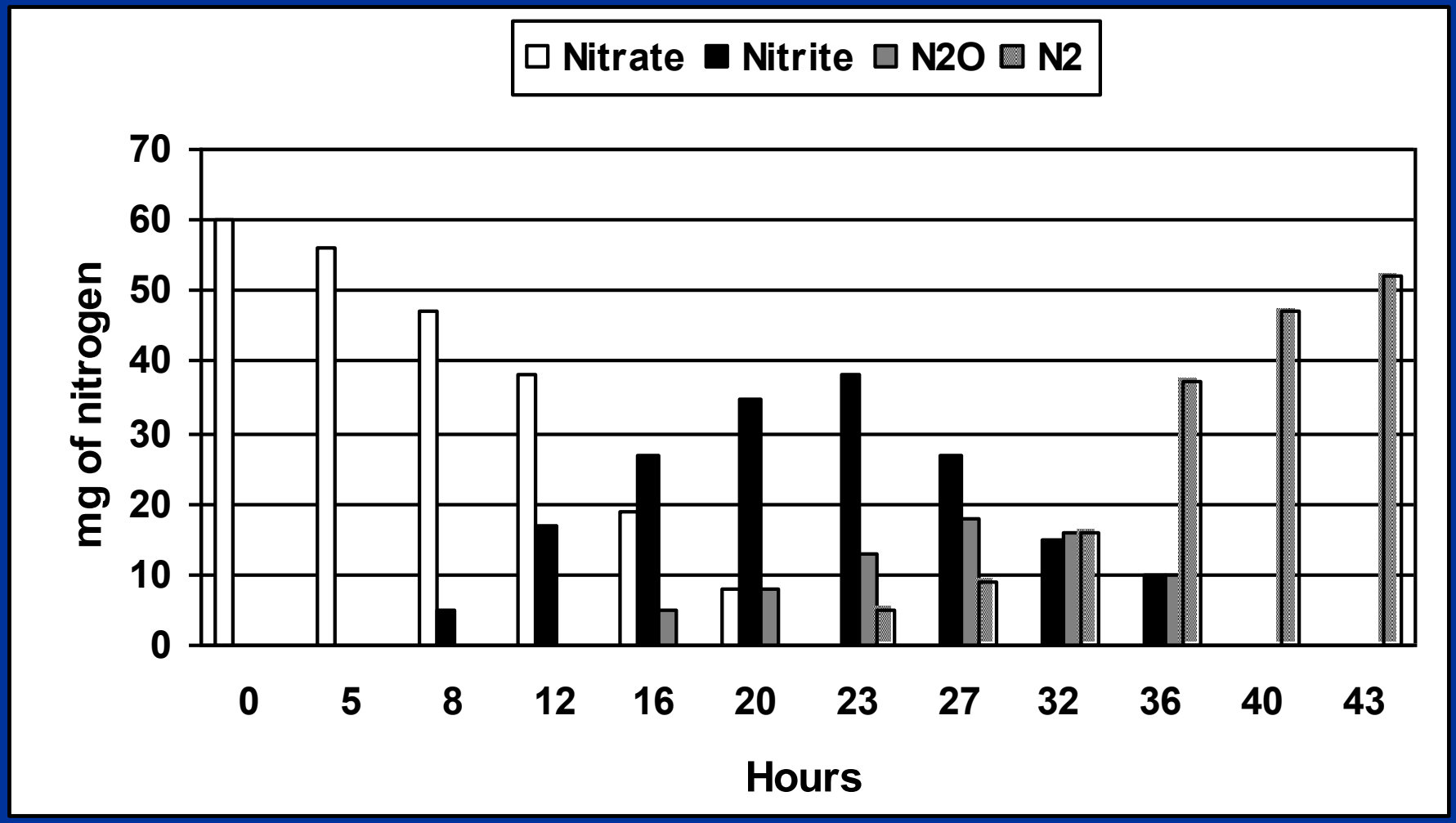
Nitrifikace a denitrifikace probíhají současně ve vodním prostředí a zaplavených sedimentech v případě, že se vyskytují aerobní i anaerobní zóny.

Kombinaci nitrifikace a denitrifikace lze vyjádřit jako: (Patrick & Reddy 1976):

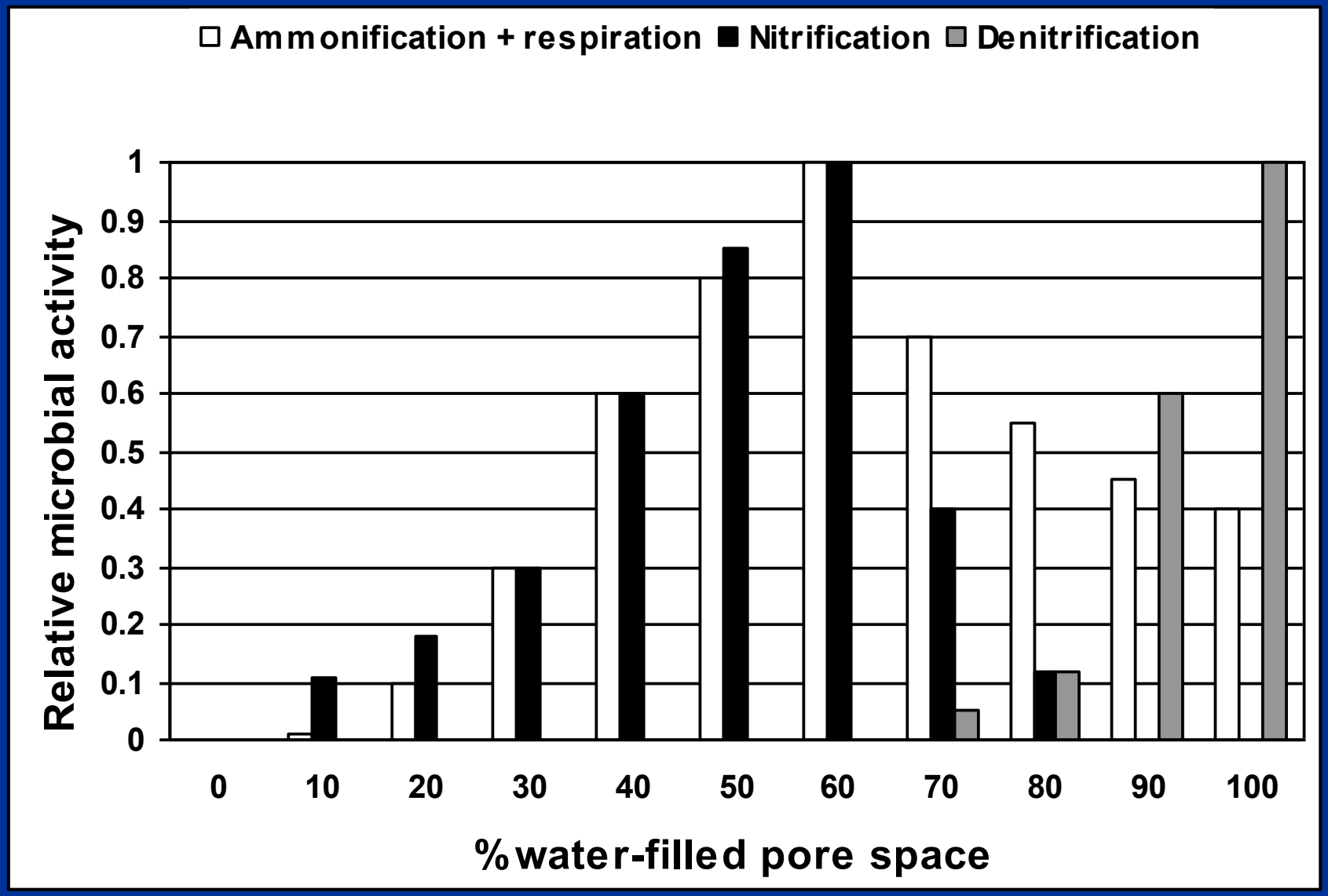
$$4\,NH_4^+ + 8\,O_2 \Rightarrow 4\,NO_3^- + 4\,H_2O + 8\,H^+$$

$$4\,NO_3^- + 5/6\,C_6H_{12}O_6 + 4\,H^+ \Rightarrow 2\,N_2 + 5\,CO_2 + 7\,H_2O$$

$$4\,NH_4^+ + 5/6\,C_6H_{12}O_6 + 8\,O_2 \Rightarrow 2\,N_2 + 5\,CO_2 + 11\,H_2O + 4\,H^+$$



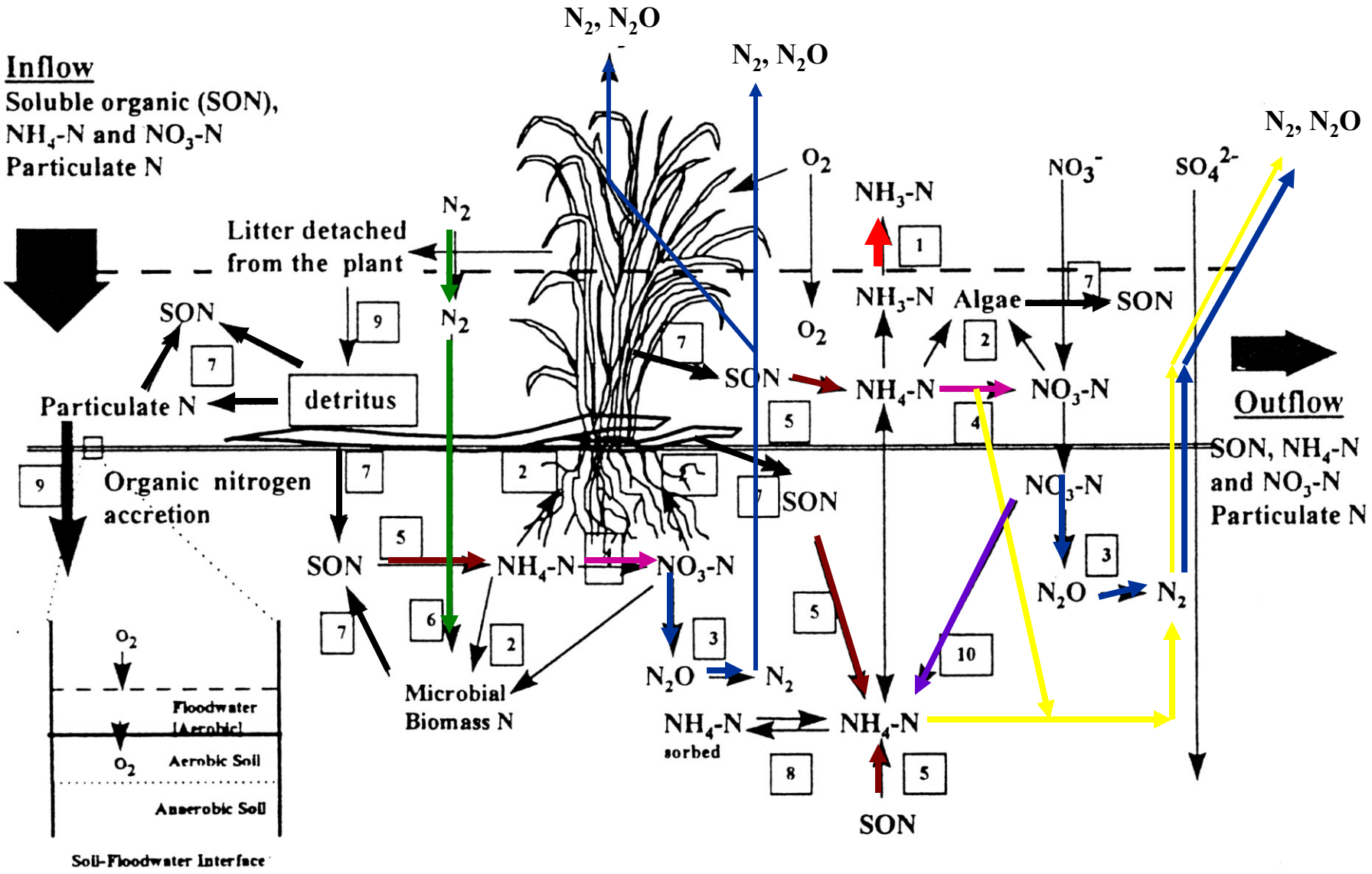
Množství jednotlivých sloučenin dusíku při denitrifikaci (Cooper a Smith, 1963)



Relativní rychlost půdní denitrifikace a dalších mikrobiálních procesů jako funkce vyplnění půdních pórů vodou (Linn a Doran, 1984)

Těkání NH_3 | Fragmentace a vyplavování | Mineralizace | Nitrifikace | Anammox

Nitrát-amonifikace | Denitrifikace | Fixace



Fixace N_2

Fixace vzdušného dusíku je konverze plynného dusíku na amoniak

Schopnost fixovat dusík mají aerobní, fakultativně anaerobní a striktně anaerobní organizmy, ale fixace v anaerobních podmínkách je vyšší

$$N{\equiv}N \Rightarrow \underset{\text{diimid}}{HN{=}NH} \Rightarrow \underset{\text{hydrazin}}{H_2N\text{-}NH_2} \Rightarrow NH_3$$

Volně žijící baktérie (*Bacillus, Klebsiella*)
Aktinomycety (*Frankia*) - *Alnus glutinosa*
Cyanobaktérie (*Anabaena*, *Nostoc*, *Scytonema*)

Nostoc punctiforme

Anabaena laponica

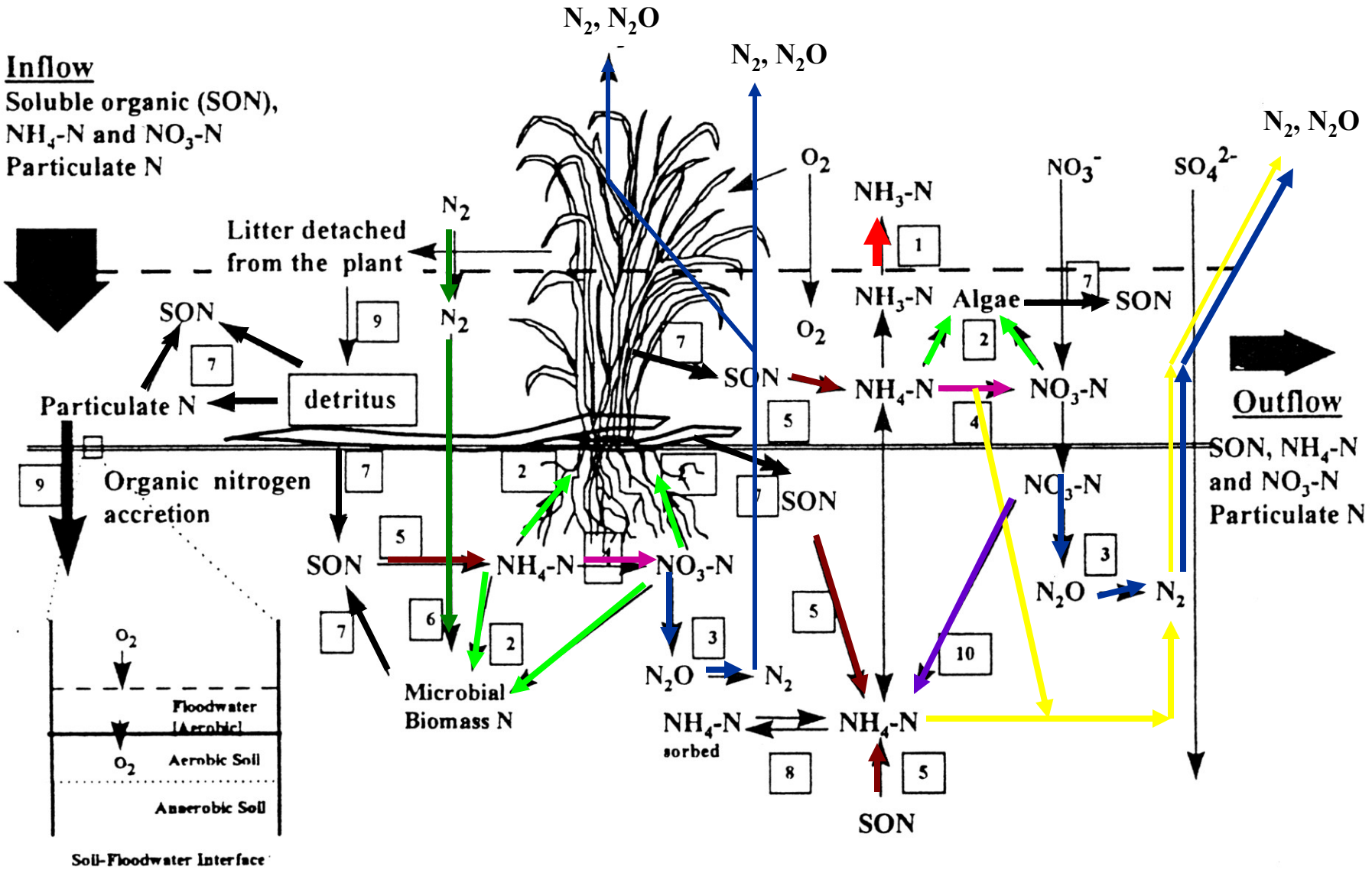
Foto Jan Kaštovský

Tolypothrix elenkini

Foto Tomáš Hauer

Těkání NH_3 | Fragmentace a vyplavování | Mineralizace | Nitrifikace | Anammox

Nitrát-amonifikace | Denitrifikace | Fixace | Příjem rostlinami



Asimilace dusíku je soubor biologických procesů, kterými se transformují anorganické formy dusíku na organické sloučeniny, které slouží jako stavební bloky pro buňky.

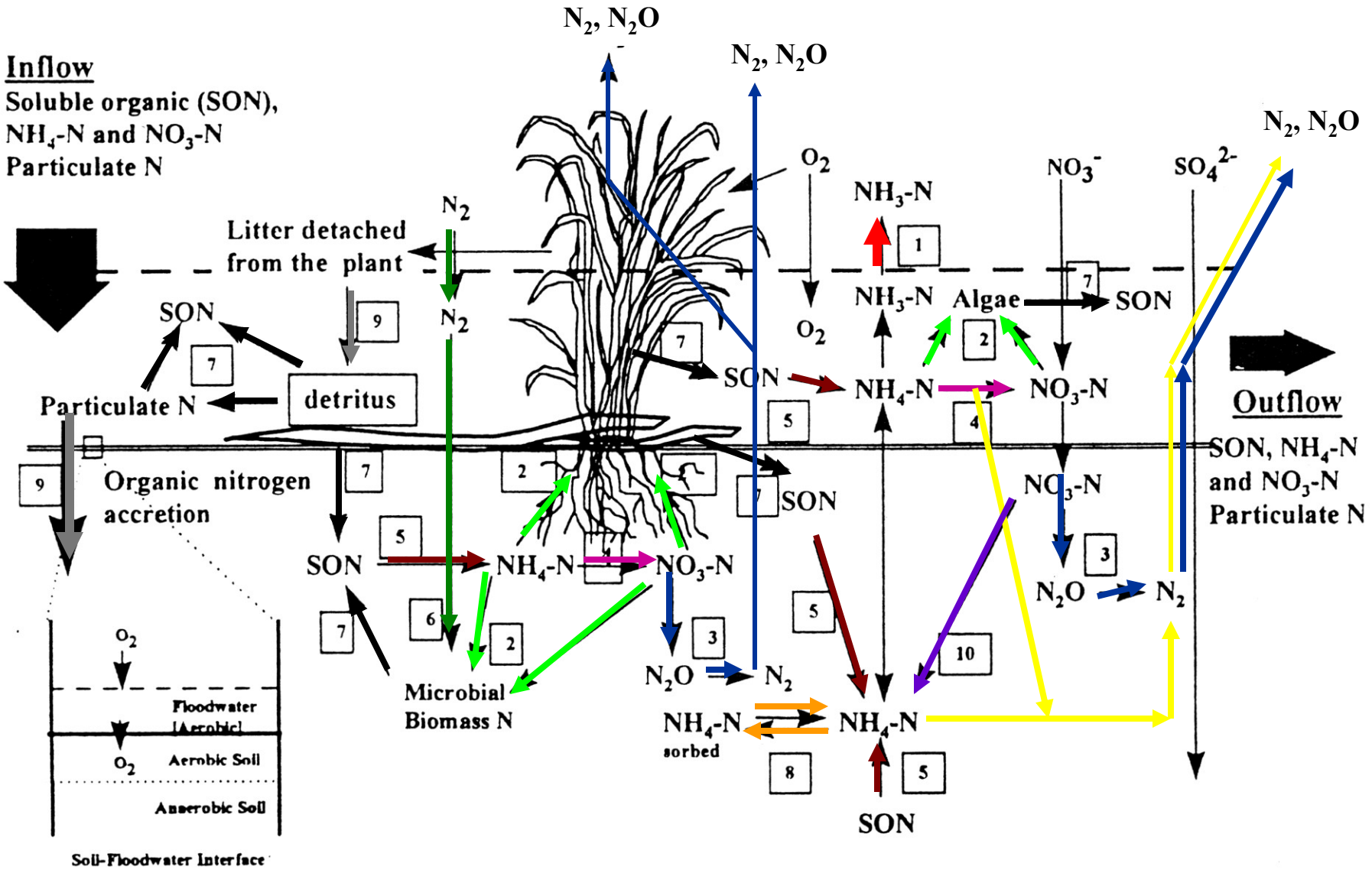
Většina vyšších i nižších rostlin je schopna asimilovat jak amoniak tak dusitany a dusičnany. Amoniak jako zdroj dusíku je energeticky výhodnější, protože dusičnany je nutné redukovat (nitrát reduktáza).

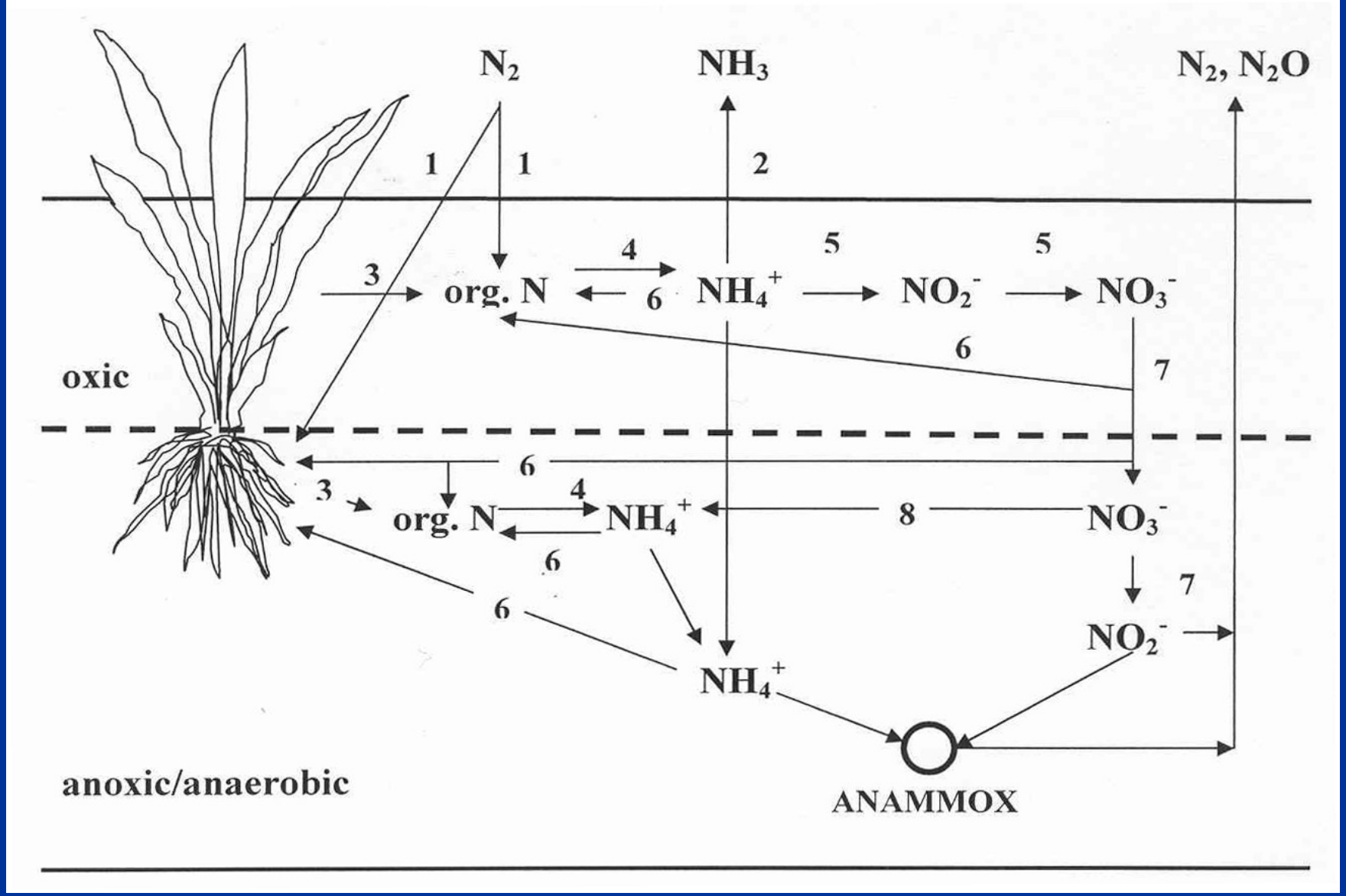
Po odumření rostlinných tkání se dusík dostává zpět do vodního prostředí

Těkání NH_3 | Fragmentace a vyplavování | Mineralizace | Nitrifikace | Anammox

Nitrát-amonifikace | Denitrifikace | Fixace | Příjem rostlinami | Sorpce a desorpce

Ukládání





Hlavní transformace dusíku v aerobních (oxických) a anaerobních a anoxických zónách akvatického systému. 1-fixace N_2, 2-těkání amoniaku, 3-vyplavování, 4-ammonifikace (mineralizace), 5-nitrifikace, 6-příjem, 7-difúze nitrátů a následná denitrifikace, 8-nitrát-ammonifikace

Rychlost jednotlivých transformačních procesů, optimální teplota a pH

Proces		Rozpětí ($g\ N\ m^{-2}\ d^{-1}$)	Teplota[1] (^oC)	pH[1]
Amonifikace		0.004 - 0.357	40 – 60	6.5 - 8.5
Nitrifikace		0.010 - 0.290	30 - 40	6.6 - 8.0
Denitrifikace		0.003 - 1.020	60 - 75	6.0 - 8.0
Fixace	půda	0.00001- 0.120		5.0 – 8.0
	voda	0.00096 - 0.127		
	rostliny[2]	0 - 0.470		
Těkání		up to 2.20		> 8.0
Rostl. příjem		0.018 - 0.510		
emerzní rostliny		0.032 - 0.163		
volně plovoucí		0.018 – 0.510		
Ukládání org. N		0.04 - 0.093		

[1]optimální, [2]microorganizmy rostoucí na rostlinách

Fosfor (P)

Transformace fosforu v mokřadech

Adsorpce/desorpce

Srážení/rozpouštění

Asimilace (rostliny/baktérie)

Fragmentace a vyplavování

Mineralizace

Sedimentace (nárůst půdního profilu)

Ukládání

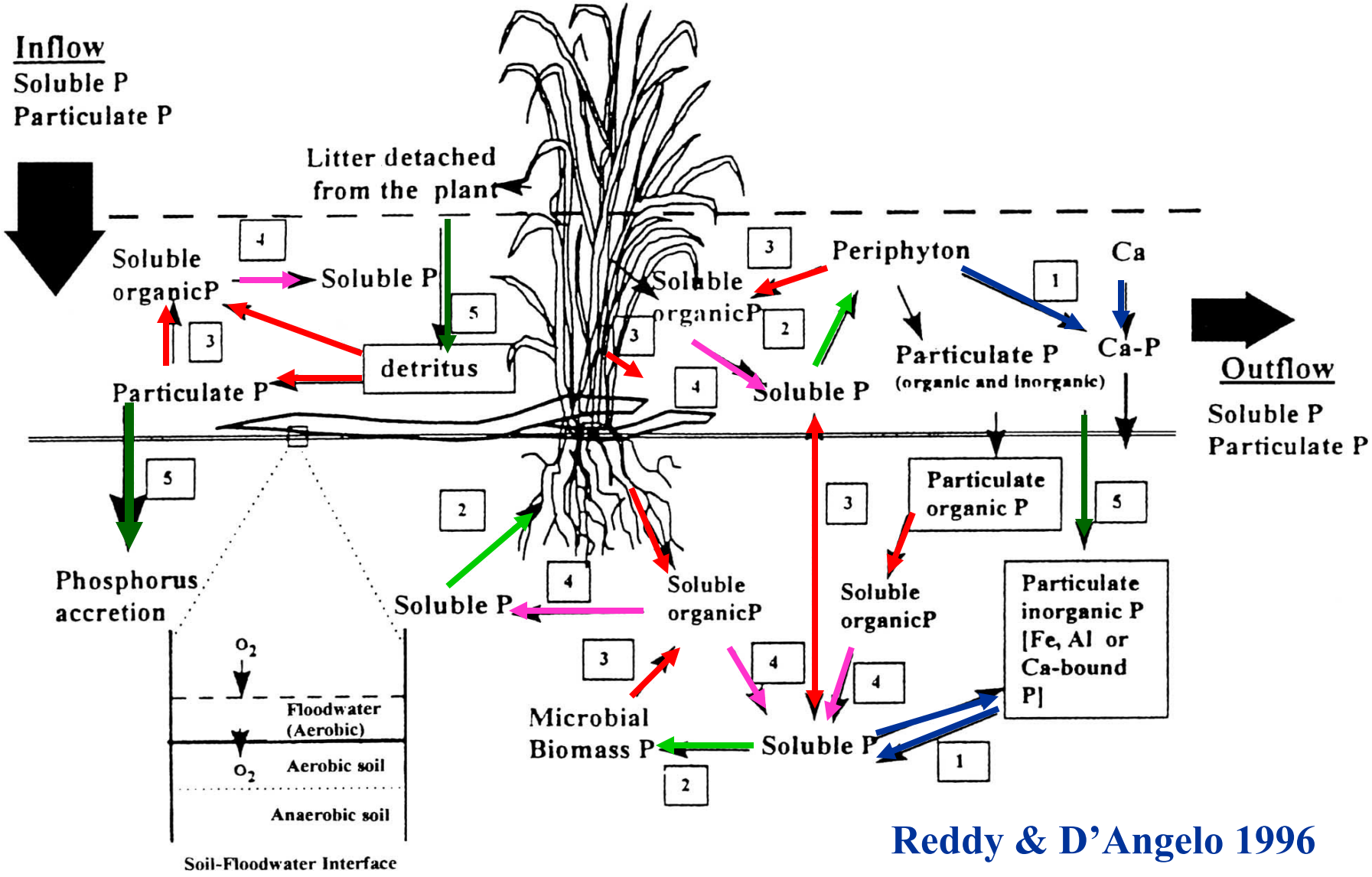
Adsorpce/desorpce; srážení/rozpouštění

Rostlinný/microbiální příjem

Fragmentace a vyplavování

Mineralizace

Sedimentatace a ukládání



Reddy & D'Angelo 1996

Mechanismy kontrolující dlouhodobé (LT) a krátkodobé (ST) ukládání fosforu v akvatických systémech (Richardson 1999)

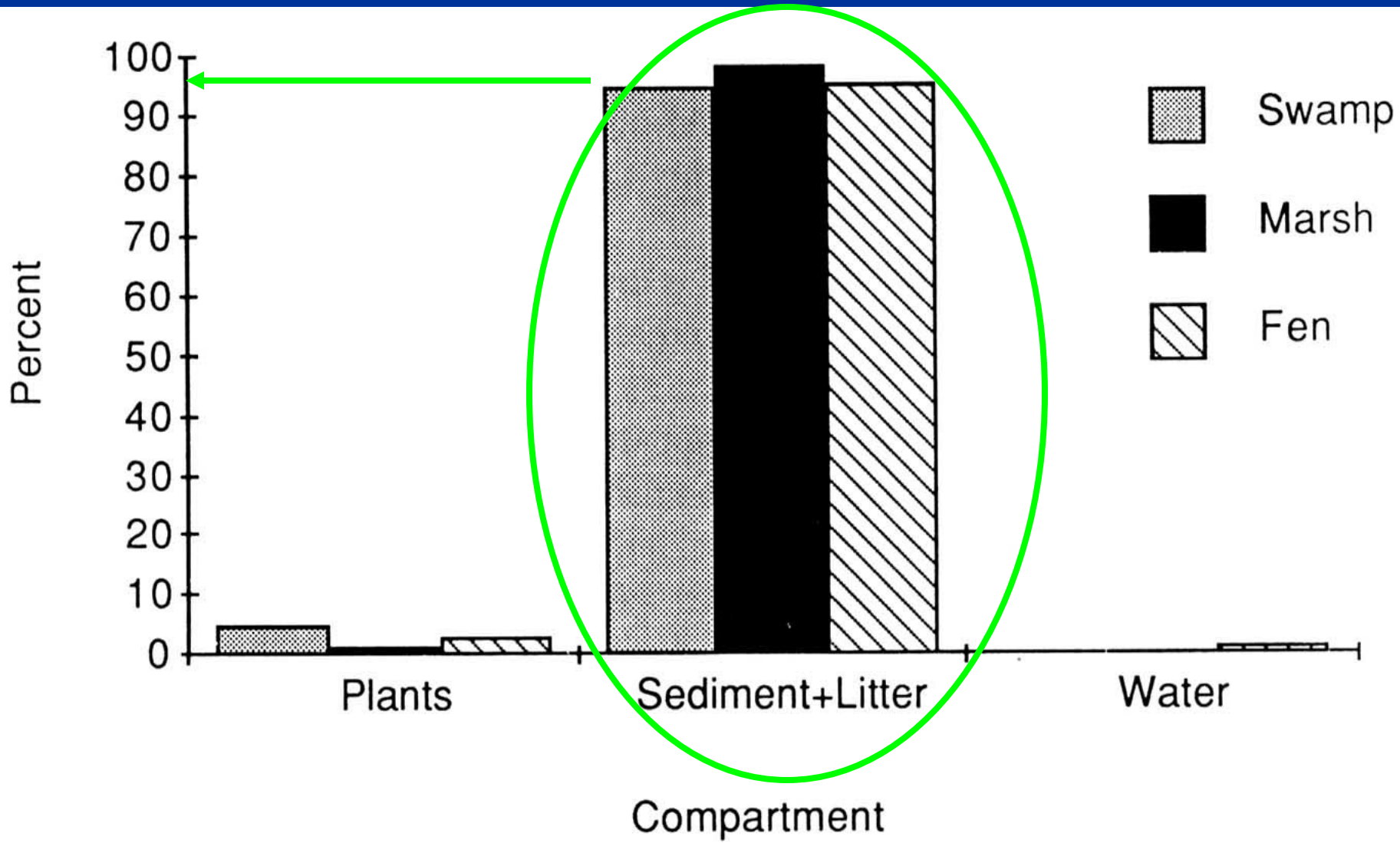
Mechanismus	Míra	Rychlost
Přirůstání půdního profilu (LT)	vysoká	velmi malá
Adsorpce půdy (LT)	nízká/střední	střední
Srážení (LT)	střední	vysoká
Rostlinný příjem (ST)	nízká/střední	malá
Sorpce detritu (ST)	nízká	vysoká
Mikrobiální příjem (ST)	velmi nízká	velmi vysoká

Krátkodobá a dlouhodobá kapacita ukládání fosforu ve vodních ekosystémech (Houghton Lake,Michigan, USA, Richardson, 1999)

	Rozmezí (g m^{-2} yr^{-1})	%
Baktérie	0.5-1.0	12-13
Řasy	1.0	12-25
Makrofyta	1.0-2.5	25-30
Adsorpce půdy	1.5-3.8	38-46
Krátkodobá kapacita	**4.0-8.3**	
Dlouhodobá kapacity (5ti leté sledování)		

0.92 0.15

Ukládání fosforu v různých částech mokřadů (Verhoeven 1986)



Transformace síry v mokřadech

Aerobní podmínky

Asimilační redukce sulfátů (rostlinný příjem): $SO_4^{2-} \rightarrow$ org. S

Mineralizace: org. S $\rightarrow SO_4^{2-}$

Oxidace sirníků: $H_2S + O_2 \rightarrow S + 2\,H_2O$ + energie

Thiobacillus

Oxidace elementární S: $2\,S + 3\,O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4$ + energie

Anaerobní podmínky

Disimilační redukce sulfátů: SO_4^{2-} + mléčnan $\rightarrow H_2S$ + acetát + CO_2

Desulfovibrio

SO_4^{2-} + acetát $\rightarrow H_2S + CO_2$

Asimilace H_2S : $CO_2 + 2\,H_2S \rightarrow 2\,S^o + H_2O + CH_2O$

světlo

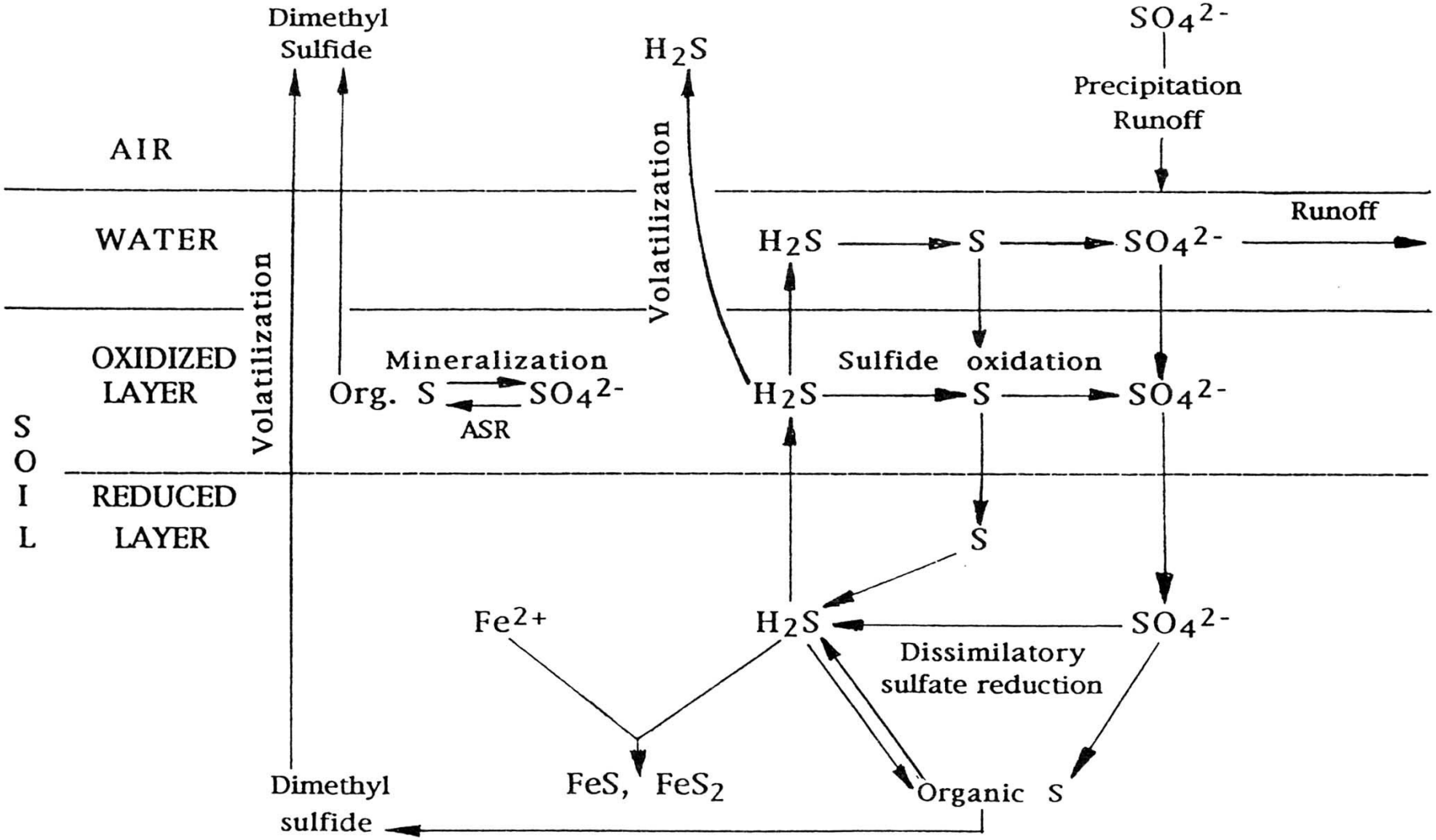
Mikrobiální příjem

(Těkání) H_2S, $(CH_3)_2S$

Tvorba Fe sulfidů (FeS, FeS_2)

Fotosyntetické baktérie: fialové (*Chromatium*), zelené (*Chloribium*)

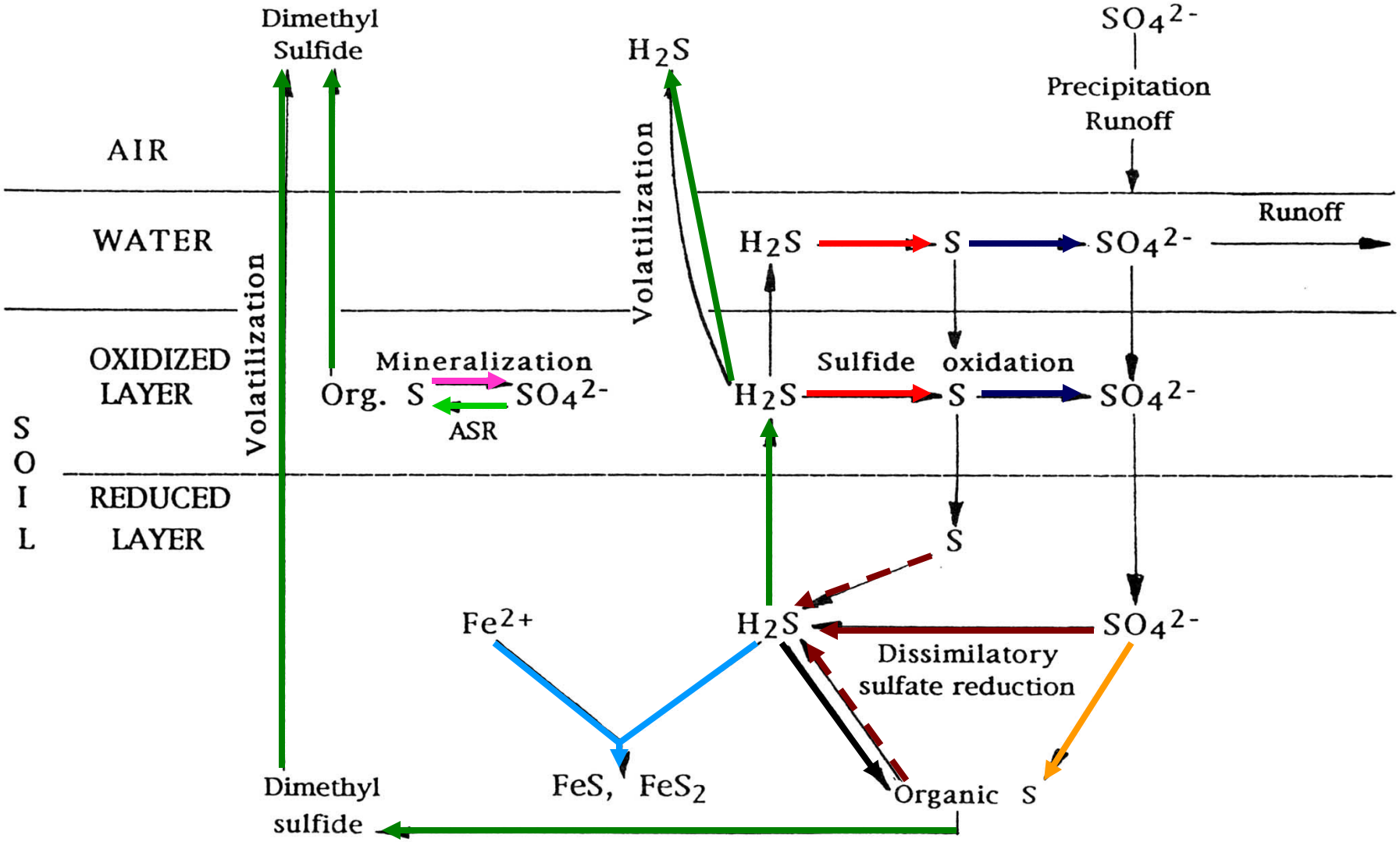
Transformace síry v mokřadech



Asimilační redukce síranů | Mineralizace | Oxidace sulfidů | Oxidace elementární S

Disimilačníredukce sulfátů | Microbiální příjem | Asimilace H_2S | Těkání

Tvorba Fe sulfidů



Elementární síra na odtoku z ČOV Mořina

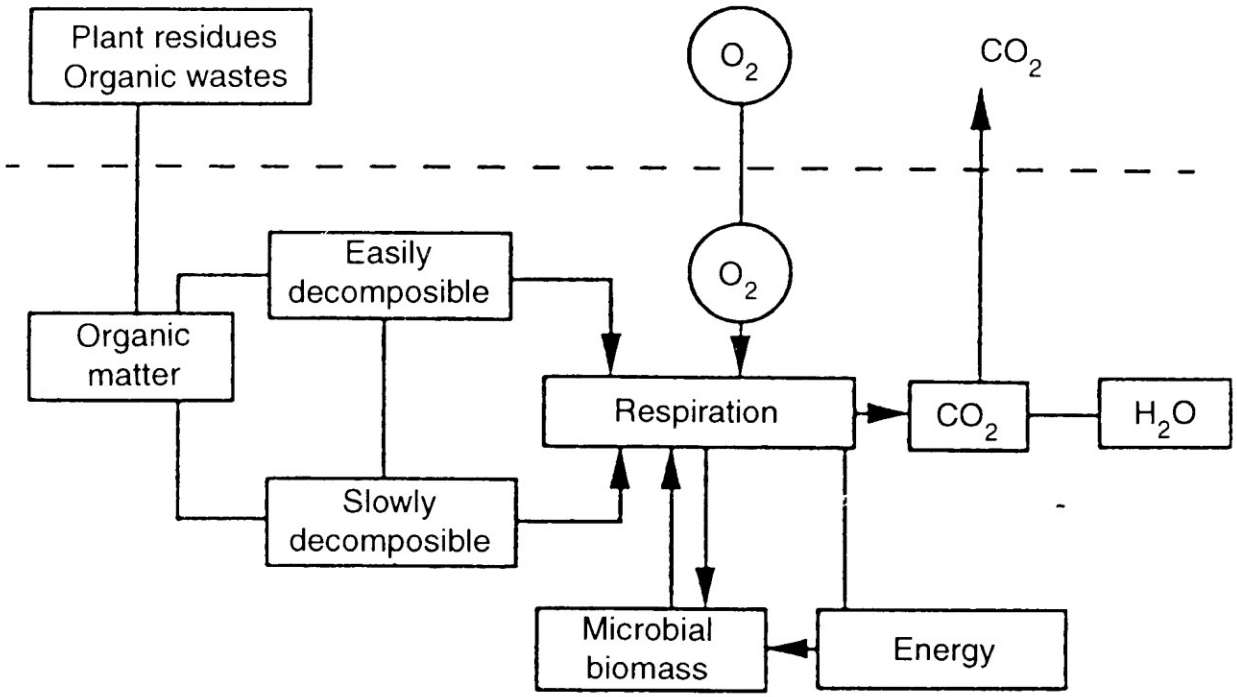
A

Aerobic respiration

O_2 reduction

Eh ≥ 300 mV

Zone I



B

Faculative anaerobic respiration

Zone II

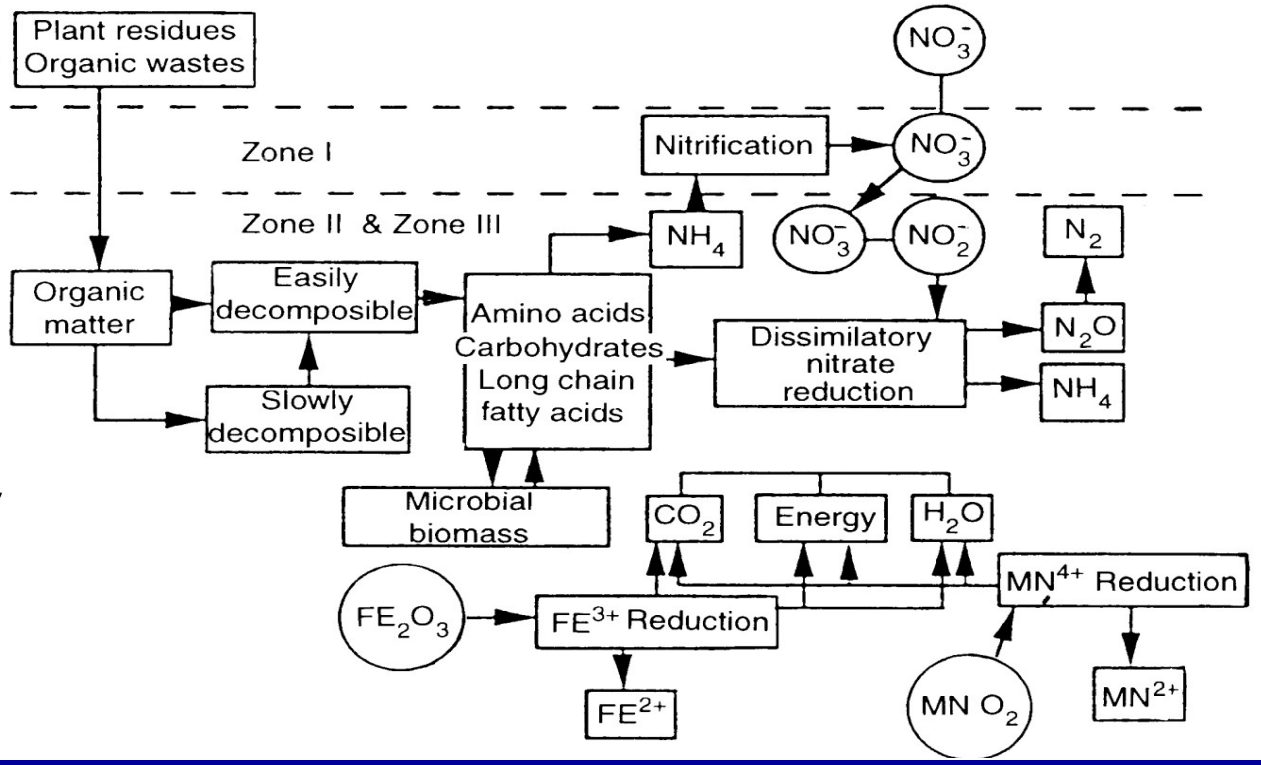
NO_3^-, Mn^{4+} } reduction

Eh = 100 to 300 mV

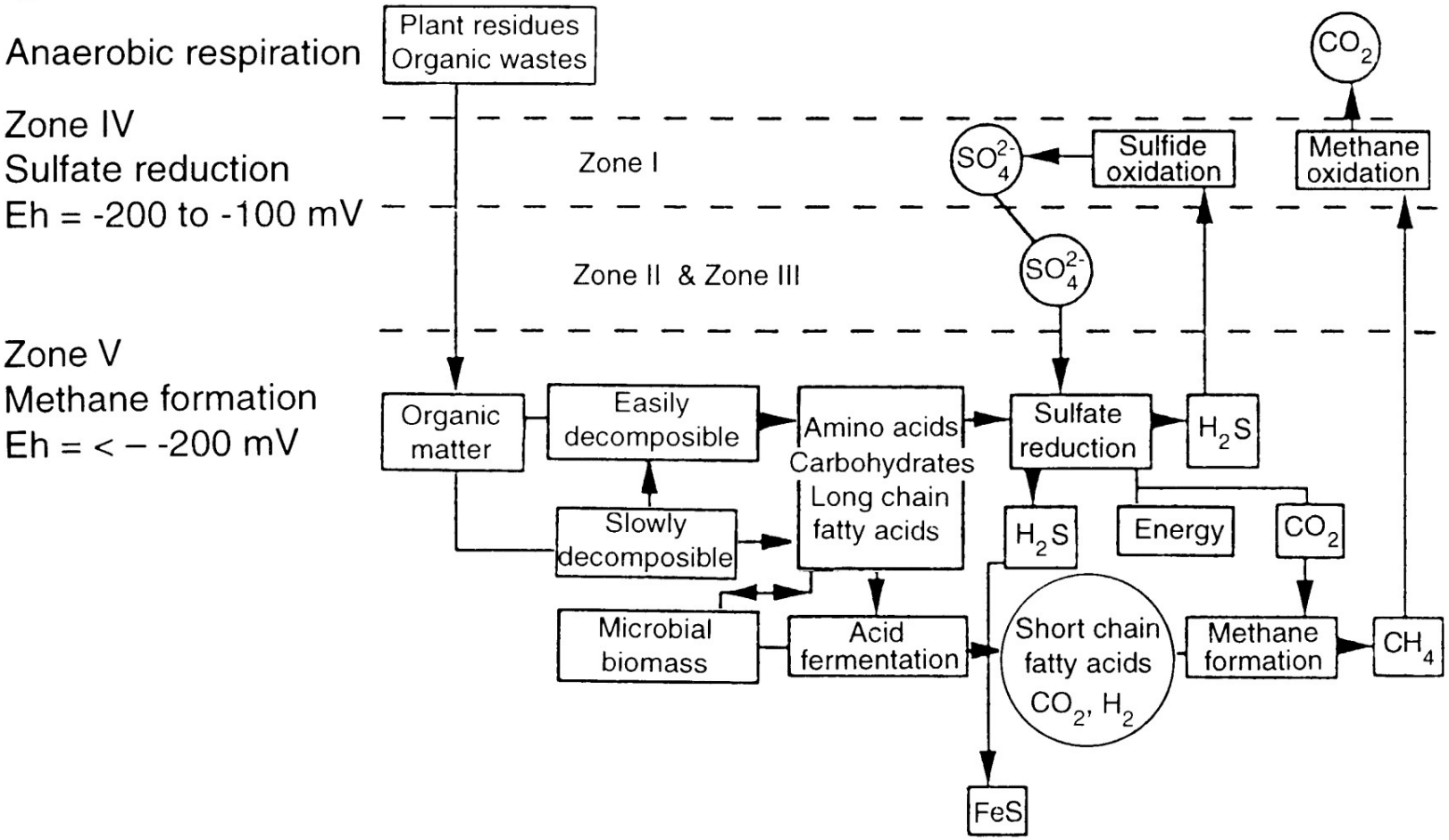
Zone III

Fe^{3+} reduction

Eh = -100 to 100 mV



C


Anaerobic respiration
Zone IV
Sulfate reduction
Eh = -200 to -100 mV
Zone V
Methane formation
Eh = < – -200 mV
Plant residues
Organic wastes
Zone I
Zone II & Zone III
CO_2
SO_4^{2-}
Sulfide oxidation
Methane oxidation
Organic matter
Easily decomposible
Amino acids
Carbohydrates
Long chain fatty acids
Sulfate reduction
H_2S
Slowly decomposible
Energy
Microbial biomass
Acid fermentation
Short chain fatty acids
CO_2, H_2
Methane formation
CH_4
FeS