الفصل السادس

التحولات الميكروبية للمركبات الكبريتية فى التربة الزراعية

Microbial Transformations of Sulfur Compounds in soil .

مقدمة :

يعتبر الكبريت من أهم العناصر الغذائية الضرورية للنبات . ويقدر محتوى قشرة الأرض من هذا العنصر بحوالى ٠,٠٦% ويوجد الكبريت على صورة عضوية وغير عضوية .. ويعد الكبريت العضوى هو المخزن الرئيسى لكبريت التربة . يوجد الكبريت العضوى في التربة على صورتين هما الكبريت المرتبط بالكربون والكبريت غير المرتبط بالكربون . ويوجد الكبريت غير العضوى أى المعدنى في التربة على شكل كبريتات تترسب في صورة أملاح ذائبة أو غير ذائبة مثل كبريتات الكالسيوم . وكبريتات المغنسيوم وكبريتات الصوديوم .

مصادر الكبريت في التربة : Sulfur sources in soil

معادن الصخور المتحجرة في باطن الأرض عند تعرضها لعمليات التجوية الكيماوية والفيزيائية فإن هذه المعادن تتحلل وتتحرر الكبريتيد الذى يتأكسد بدوره ويتحول إلى كبريتات . وكذلك الكبريت الجوى عندما يحرق الكبريت والفحم ومركبات أخرى تحتوى على الكبريت في المعامل يتطاير ثانى أكسيد الكبريت إلى الجو والذى يرجع بدوره إلى التربة مع مياه الأمطار. وقد يكون الكبريت المتحد بالمادة العضوية حيث يوجد في التربة الرطبة كمية كبيرة من الكبريت مرتبطة بمادة التربة العضوية وكذلك يوجد

الكبريت في بقايا النباتات على شكل بروتينات كبريتية وبتحلل هذه المواد يتحرر الكبريت ويتأكسد إلى كبريتات .

وتعتبر الأسمدة الكيماوية المحتوية على الكبريت مثل السوبر فوسفات التى تضاف إلى التربة بأشكال معدنية مختلفة هى المصدر الأخر لكبريت التربة . كذلك يمكن إعتبار الكبريت المنقول بواسطة مياه الرى بشكل كبريتات مصدراً للكبريت أيضاً . هذا علاوة على الكبريت الذى يضاف إلى التربة الزراعية كمخصب خاصة الأراضى القلوية مثل الجبس الزراعى . كذلك بقايا النباتات خاصة التابعة للعائلة الصليبية Crucifers حيث تحتوى على نسبة عالية من الكبريت . ووجد أيضاً أن المخلفات الحيوانية تلعب دوراً في إمداد التربة بعنصر الكبريت حيث تمثل سماد عضوى جيد للتربة .

تمتص النباتات الراقية تمتص الكبريت فى صورة أيون كبريتات SO_4^{--} وبعد عملية الإمتصاص تختزل الكبريتات داخل النبات إلى كبريت عضوى . كثيراً من عوامل النمو تؤثر في محتوى النبات من الكبريت وللكبريت دور كبير في الوظائف والعمليات الحيوية للنبات ونقص هذا العنصر يؤدى إلى عرقلة العديد من هذه العمليات مما يؤثر سلبياً في نمو النبات . ومن أهم الوظائف الحيوية التى يقوم بها الكبريت هى مساهمته في تكوين بروتينات النبات إذ أنه يختزل داخل النبات لتكوين الأحماض الأمينية مثل الـــCystine ، Cysteine والـــMethionine التى تعد كلبنات Precursors في بناء البروتين . يشارك في تكوين روابط من الكبريتيد الثنائى SH=SH مجاميع السلفاهيدريل في البروتينات أو الببتيدات المتعددة . وهذه الروابط تشارك في تكوين الإنزيمات. يعتبر الكبريت أحد أجزاء

الإنزيمات المساعدة (COA) والفيتامينات Biotin والـ Thiamine علاوة على أنه يساعد في تثبيت النيتروجين عن طريق النباتات البقولية إذ يدخل في تركيب إنزيم الـ Nitrogenase . ونظراً لأهمية الكبريت كعنصر متحرك داخل النبات فإن نقصه يؤدى إلى ظهور أعراض النقص أولاً على الأوراق والأجزاء القديمة للنبات . والنباتات التى تعانى من نقص الكبريت يقل معدل نموها ، وتكون النباتات صلبة وقابلة للكسر وتبقى سيقان النباتات ضعيفة . ثم يتغير لون الورقة من الأخضر الفاتح وفى أكثر الأحيان يتبع ذلك إصفرار داكن وبعدها إصفرار شامل على النبات .

وعادة يوجد الكبريت في المواد العضوية على صورة مجاميع سلفهيدريل Sulfhydryl group (-SH) ، ومن أمثلة ذلك وجوده في بعض الأحماض الأمينية مثل الـ cystine ، cysteine ، Methionine وكذلك في بعض المركبات الأخرى مثل الجلوتاثيون والثيويوريا كما يدخل في تركيب بعض الفيتامينات مثل الثيامين والبيوتين .

أما صور الكبريت غير العضوية فهى مختلفة وأهمها الكبريتات ، الكبريتيت، ثيوكبريتات ، تتراثيونات ، كبريتيد الأيدروجين والكبريت . المعروف أن النباتات النامية تأخذ إحتياجاتها من الكبريت في صورة كبريتات SO_4^{--} . وتتعرض مركبات الكبريت فى التربة الزراعية لعديد من التغيرات تتضمن معدنة الكبريت العضوى Organic sulfur mineralization ، تمثيل مركبات الكبريت المعدنية في أجسام الميكروبات Inorganic sulfur immobilization . حيث تتحول المركبات البسيطة إلى مركبات مرتبطة داخل خلايا الكائنات الحية الدقيقة فى التربة الزراعية .

علاوة على أكسدة مركبات الكبريت المعدنية Oxidation of inorganic sulfur compounds وأخيراً إختزال الكبريتات Sulfur reduction .

وسيادة أى نوع من هذه التفاعلات أو التحولات تتحكم فيه العوامل البيئية السادة مثل نوع التربة ومحتواها من المادة العضوية ، وحالة التهوية ، ودرجة الحرارة وغيرها من العوامل . وتتشابه التغيرات البيولوجية في دورتى الكبريت والنيتروجين في الطبيعة لحد كبير فالعنصران يدخلان في تركيب البروتين ويدخلان أيضا في تركيب المادة العضوية في التربة في الصورة المختزلة . ولابد من حدوث معدنة لهذان العنصران حتى يصبحا في صورة ميسرة Available للنبات . كما أن أكسدة مركبات الكبريت المعدنية تشبه لحد كبير عملية التأزت Nitrification في دورة النيتروجين ، كما أن الظروف الملائمة لإختزال النترات NO_3^- هى نفسها الظروف الملائمة لإختزال الكبريتات $SO_4^{=}$. ومما يذكر أن تحلل المادة العضوية بيولوجيا في الأراضى والمياه ينتج عنه حوالى $10^{9} - 10^{10}$ كيلو جرام كبريت سنويا .

أولاً : معدنة الكبريت العضوى Organic sulfur mineralization

من المعروف أن أهم صور الكبريت التي تمتصها النباتات هي الكبريتات $SO_4^{=}$. ويوجد الكبريت في المادة العضوية خصوصا بالأحماض الامينية الداخلة في تركيب البروتين في صورة مجاميع سلفهيدريل (-SH) Sulfhydryl group , ولابد أن تحدث معدنة لمركبات الكبريت العضوية حتي يمكن أن يتحول إلي الصورة الملائمة للنبات. وعملية معدنة الكبريت تشبة عملية النشدرة Ammonification في دورة النيتروجين لحد كبير ، ولذلك فإن البروتين المحتوي علي الأحماض الأمينية الكبريتية لابد أن يتحلل بواسطة الميكروبات المحللة للبروتينات حيث يحدث تكسير للسلاسل البيتيدية

الكبريت الميسر للنبات خاصة إذا كان مصدرها نباتات صليبية Crucifers أو بقولية Legumes . هذا وهناك صوراً أخرى للكبريت العضوى حيث يوجد بالتربة يجب ذكرها وهى

Sulfate esters and ethers in the form of phenolic sulfates, sulfated polysaccharides, choline sulfate and sulfated lipids.

ثانياً : تمثيل الكبريت غير العضوى في أجسام الميكروبات

Inorganic sulfur immobilization

تستطيع الميكروبات إستخدام عدداً من صور الكبريت العضوى والمعدنى لبناء أجسامها وذلك من المواد غير العضوية مثل الكبريتات ، والثيوكبريتات ، والكبريتيدات ، الثيوسيانات ، أما المركبات العضوية فهى كالأحماض الأمينية مثل السيستين والسستين والمثيونين والبروتينات غير المتحللة وغيرها . وتختلف الصور المستخدمة حسب الميكروب ، وتحتوى الميكروبات على كبريت بنسبة تتراوح من ٠,١ – ١,٠ % بأجسامها ، وبالطبع تأخذ الميكروبات إحتياجاتها من هذا العنصر من التربة . وأثر عملية تمثيل الكبريت في أجسام الميكروبات على المحاصيل النامية في الأراضى يكون قليلا بالمقارنة مع ما يحدث في حالة النيتروجين ، وذلك لأن كمية الكبريت في أجسام الميكروبات أقل كثيراً من نسبة النيتروجين التى تتراوح من ٥ – ١٠ % حسب ما إذا كانت بكتيريا ، فطر أو أكتينوميستات حيث تكون نسبة الكربون في حدود ٥٠% في المتوسط ولكن مع ذلك فقد تحدث حالات نقص للكبريتات اللازمة لتغذية النبات في حالة إضافة مادة عضوية كربوهيدراتية سهلة التحلل، فقيرة أو خالية من الكبريت مثل السليلوز . وهذا يؤدى إلى نقص في مستوي الكبريتات نتيجة تمثيل الميكروبات للكبريت غير

العضوى أثناء نموها على حساب السكر العديد وفى هذه الحالة فإن النباتات النامية فى التربة سوف تعانى من نقص الكبريت .

ثالثاً : أكسدة مركبات الكبريت غير العضوية

Oxidation of inorganic sulfur compounds

تقوم مجموعة من البكتيريا الأتوتروفية Outotrophs بأكسدة الكبريت أو كبريتور الأيدروجين إلى كبريتات وأيون الأيدروجين . وتعتبر هذه العملية مفيدة لخصوبة التربة الزراعية حيث يتحول فيها الكبريت إلى صورة صالحة لتغذية النباتات . ويمكن تقسيم البكتيريا المؤكسدة للكبريت إلى:

١- بكتيريا كيموأوتوتروفية Chemoautotrophic bacteria

وهى بكتيريا هوائية تحصل على طاقتها من أكسدة مركبات الكبريت المعدنية ، وهذه لا تكون صبغات داخل خلاياها وتشمل المجموعات الآتية :

أ) بكتيريا كيموليثوتروفية حتمية وهذه تشمل الأجناس الآتية :

Thiobacillus, *Thiobacterium*, *thiovulum*, *Thiospira*, *Macromonas*, *Sulfolobus*

وأهم هذه الأجناس نشاطا في أكسدة مركبات الكبريت غير العضوية هو جنس *Thiobacillus* واهم صفاته المورفولوجية أن خلاياه عبارة عن عصويات ١-٣ × ٠,٥ ميكرون ، غير متجرثم ، سالب لجرام ، يتحرك بواسطة فلاجيلا طرفية . ويشمل هذا الجنس تسعة أنواع منها خمسة على درجة كبيرة من الأهمية في أكسدة مركبات الكبريت المعدنية وهى بكتيريا *Thiobacillus ferrooxidans* الذى يتميز بقدرته على استخدام أملاح

الحديدوز أو أملاح الكبريت مصدر للطاقة وكذلك بكتيريا *Thiobacillus thiooxidans* .

ويتميز هذين النوعين بتحملها الشديد للحموضة ، حيث تعتبر درجة الحموضة المثلى لهما هى ٢ - ٣,٥ . وكذلك أنواع *Thiobacillus novellus* ، *Thiobacillus thioparus* ، *Thiobacillus denitrificans* وتتميز الثلاثة أنواع الأخيرة بنموها على درجات pH متعادلة أو حتى مائلة قليلاً للقلوية .

وتنمو أنواع البكتيريا السابق ذكرها تحت الظروف الهوائية ، فيما عدا الميكروب *Thiobacillus denitrificans* فهو يستخدم النترات كمستقبل للإلكترونات تحت الظروف اللاهوائية حيث يقوم بتحويل النترات إلى مركبات نيتروجينية غازية ويؤكسد في نفس الوقت الثيوكبريتات أو بعض المركبات الكبريتية الأخرى .

وكما سبق أن أشرنا فإن جميع الأنواع السابقة تعتبر كيموأوتوتروفية حتما تحصل على الكربون من CO_2 الجوى ولا تستطيع تحلل مركبات الكربون العضوية فيما عدا *T. novellus* حيث أن له القدرة على أكسدة مركبات الكربون العضوية للحصول منها على الطاقة .

ويتميز جنس *Thiobacillus* بانه لا يرسب حبيبات الكبريت داخل خلاياه وتقوم الأنواع التابعة لهذا الجنس بأكسدة مركبات الكبريت غير العضوية مثل الكبريت المعدنى ، الثيوكبريتات ، تتراثيونات .

T. thiooxidans & *T. novellus*

$$Na_2S_2O_3 + 2O_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHSO_4 + \text{energy}$$

T. thioparus

$$5Na_2S_2O_3 + 4O_2 + H_2O \longrightarrow 5Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4S + energy$$

$$Na_2S_4O_6 + Na_2CO_3 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_4 + 2S + CO_2 + energy$$

T. denitrificans

$$5S + 6KNO_3 + 2H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 4KHSO_4 + 3N_2 + energy$$

ب) جنس Beggiatoa

يتبع عائلة Beggiatoaceae من رتبة Cytophagales في "The Gliding Bacteria". الميكروب يتجمع خيطى الشكل ويوجد في شكل Trichome ، ويترسب الكبريت داخل الخلايا ثم يختفى بالأكسدة إلى SO_4^{--} حيث يقوم الميكروب بأكسدة مركبات الكبريت كما يلى :

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2S + 2H_2O + energy$$

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + energy$$

جـ) جنس *Thiothrix*

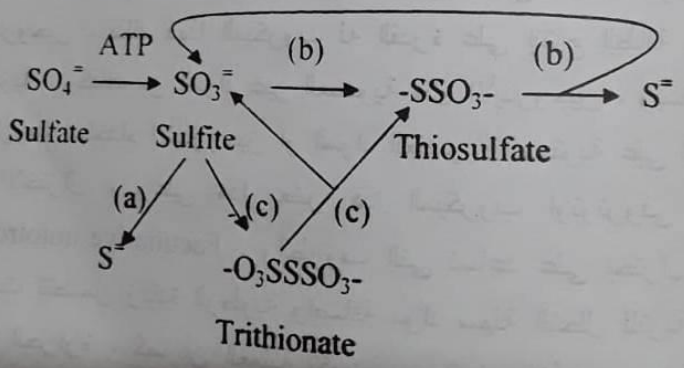
يتبع لعائلة Leucotrichaceae من ذات الرتبة السابقة وهو يشبه لحد كبير ميكروبات الـ*Beggiatoa* من حيث التجمع في شكل خيطى والترسيب لحبيبات الكبريت داخل الخلايا ولكنه يتميز عنه في أنه يكون شكل خيطى متفرع يشبه الوردة من عديدات الخلايا وحيث تنقسم الخلايا الطرفية لخيوط مكونة وحدات تكاثرية تعرف باسم "جونيدات Gonidia" وهى وسيلة إنتشاره في الطبيعة .

تحت ظروف لا هوائية مكونة كبريتور الأيدروجين ، ومن أهم هذه الميكروبات :

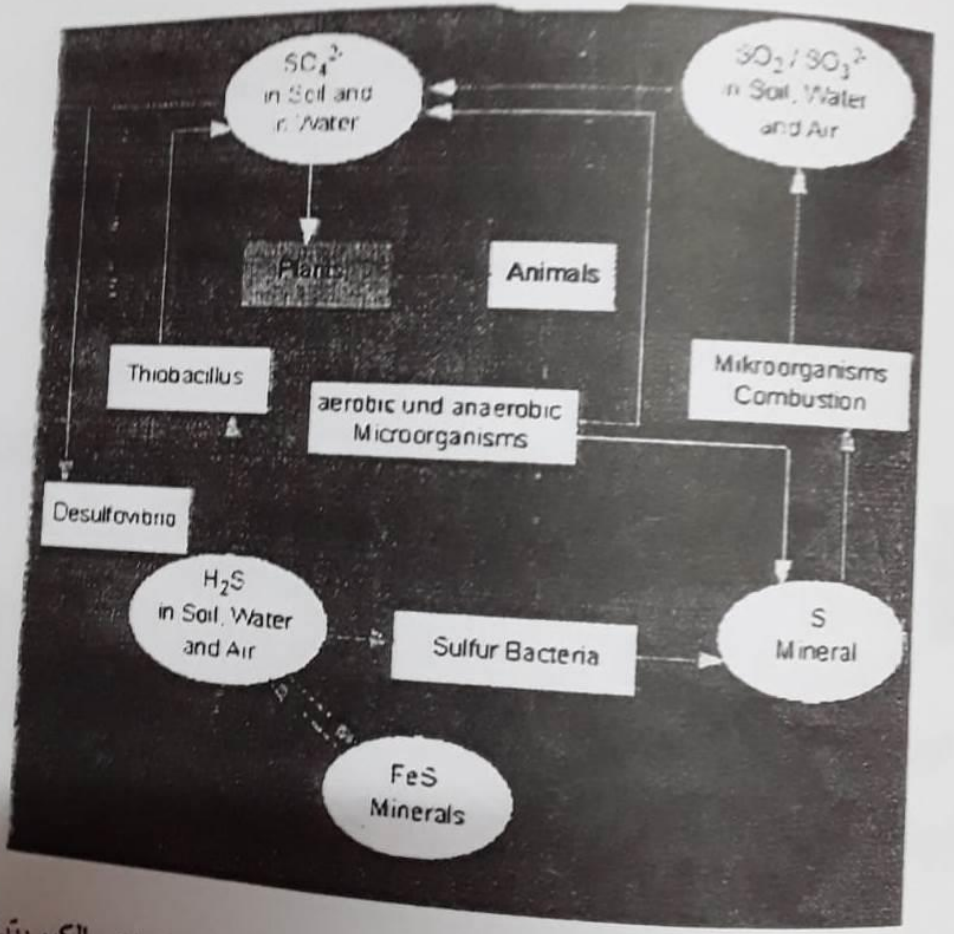
١- ***Desulfovibrio desulfuricans***

أفراد هذا الجنس تقوم بإنتاج H_2S من الكبريتات بمعدلات سريعة ، بعض أفراده قد تنمو في الحرارة المرتفعة وهى بكتيريا عصوية منحنية ، غير متجرثمة ، سالبة لجرام ، لا هوائية حتما ، متحركة بواسطة فلاجيلا طرفية قطبية . ويتميز هذا الميكروب بأنه لا ينمو على درجة pH أقل من ٥,٥ ، وهذا ينعكس على عدم تكوين الكبريتيد بكميات كبيرة في الأراضى الحامضية.

ويوجد هناك ثلاثة مسارات للتمثيل الغذائى للكبريتيد وهى موضحة في شكل رقم ٢٠ : (أ) إختزال مباشر لإنتاج الكبريتيد مع عدم تكوين نواتج من الكبريت الحر ، (ب) تتكون أولاً الثيوكبريتات التى تتكسر بعد ذلك لإنتاج الكبريتيد مع إعادة تكوين بعض الكبريت ، (جـ) إنتاج الثيونات الثلاثية أولاً التى تتحول بعد ذلك إلى خليط من الثيوكبريتات والكبريتيت .



شكل رقم ٢٠ : المسارات المحتملة لإختزال الكبريتات بواسطة ***Desulfovibrio***



شكل رقم ٢١ : التحولات الميكروبيولوجية للمركبات الكبريتية فى التربة الزراعية