



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνική Σχολή

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ: N, S, O, P, C

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Χημικός PhD

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

**Οι μικροοργανισμοί διευκολύνουν
χημικές αντιδράσεις παίζοντας το
ρόλο του καταλύτη σε αυτές.**

**Διευκολύνουν τη
μεταφορά
ηλεκτρονίων.**

Μικροοργανισμοί

Αρχαιοβακτήρια αποτελούν ειδική κατηγορία και βρίσκονται σε ακραία περιβάλλοντα. (Πιθανά όμοια με μικροοργανισμούς στην αρχή της ιστορίας της Γης).

➤ **Μεθανιογόνα**

Παράγουν CH_4 .

➤ **Αλόφιλα**

Υπάρχουν σε υψηλή αλατότητα.

➤ **Θερμόφιλα**

Επιβιώνουν σε υψηλές T.

➤ **Θερμοξεόφιλα**

Επιβιώνουν σε υψηλές T και χαμηλό pH.

Έχουν πυρήνα
Μιτοχόνδρια
χλωροπλάστες
κενοτόπια.
Άλγη μύκητες
πρωτόζωα.

Προκαρυωτικοί

Απλή κυτταρική δομή, σκληρά κυτταρικά τοιχώματα αλλά δεν έχουν πυρήνα.

1^η μορφή ζωής στη Γη.

Ευκαρυωτικοί

Ιοί

Ταξινόμηση μικροοργανισμών με βάση τον τρόπο πρόσληψης του άνθρακα και της απαιτούμενης για τη δράση τους ενέργειας.

Φωτολιθότροφοι
Αυτότροφοι
φωτοσυνθετικοί

Αυτότροφοι

- Πρόσληψη του άνθρακα από CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Χρησιμοποιούν εξωτερικές πηγές ενέργειας για να συνθέσουν οργανικές ενώσεις.

Φωτοσυνθετικοί

- Χρησιμοποιούν ως πηγή ενέργειας το φως του ήλιου.

Χημειότροφοι

Χρησιμοποιούν χημικές αντιδράσεις και ανόργανες ουσίες ως πηγή ενέργειας

Χημειολιθότροφοι
Αυτότροφοι
χημειότροφοι

Ετερότροφοι

- Προσλαμβάνουν ενέργεια από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων και ως πηγή C χρησιμοποιούν ενώσεις που συντέθηκαν.

Οι μικροοργανισμοί είναι δυνατόν να είναι:

Αερόβιοι

Χρησιμοποιούν άμεσα
 O_2

Αναερόβιοι

Χρησιμοποιούν για e^-
άλλες ουσίες π.χ. SO_4^{2-}

- Υποχρεωτικά αναερόβιοι
Επιβιώνουν μόνο χωρίς O_2
- Προαιρετικά αναερόβιοι
Χρησιμοποιούν το O_2 ή
άλλες πηγές για e^-

Οι μικροοργανισμοί μεταφέρουν ηλεκτρόνια στις αντιδράσεις, μέσω καταλυτών οι οποίοι ονομάζονται ένζυμα.

ENZYMA

Πρωτεΐνες που επιταχύνουν αντιδράσεις σχηματίζοντας με τα αντιδρώντα σύμπλοκα.

ΟΞΥΓΕΝΑΣΕΣ

Καταλύουν αντιδράσεις οξείδωσης.

ΑΝΑΓΩΓΑΣΕΣ

Καταλύουν αντιδράσεις αναγωγής.

Οι μικροοργανισμοί είναι ικανοί να συνθέτουν καινούργια ένζυμα και να χρησιμοποιούν υποστρώματα που δεν ήταν πριν δυνατόν να χρησιμοποιηθούν.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι συνήθως οι ρύποι είναι οργανικές ουσίες που δεν υπήρχαν πριν στο περιβάλλον, το καθοριστικό βήμα για την αποκατάσταση της ρύπανσης, είναι η **σύνθεση ενζύμου** που θα χρησιμοποιήσει για υπόστρωμα την οργανική ουσία του ρύπου.

Πέντε ομάδες μικροοργανισμών καταλύουν τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής:

Βακτήρια, Μύκητες, Ακτινομύκητες, Άλγη και Πρωτόζωα

Βακτήρια

- Μονοκύτταροι οργανισμοί οι οποίοι υπάρχουν και σε αεροβικά και σε αναεροβικά περιβάλλοντα.
- Αυτότροφοι ή ετερότροφοι.
- Οι περισσότεροι από αυτούς είναι χημειοαυτότροφοι.
- Δρουν σε περιβάλλοντα από ουδέτερα ως μέτρια αλκαλικά

Μύκητες

- Πολυπύρηντοι οργανισμοί που τα κύτταρα τους δεν έχουν διαμερισματοποίηση.
- Ετερότροφοι.
- Δρουν συνήθως σε $pH < 7$
- ΠΑΙΖΟΥΝ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ ΡΟΛΟ ΣΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ.

Ακτινομύκητες

- Μονοκύτταροι οργανισμοί.
- Ομοιότητες με μύκητες και βακτήρια.
- Βρίσκονται σε υδάτινα και εδαφικά περιβάλλοντα.
- Κυρίως διασπών τις οργανικές ενώσεις που ήδη υπάρχουν.
- Δρουν κύρια σε $pH > 7$

Άλγη

- Είναι δυνατόν να είναι μονοκύτταροι ή πολύπλοκοι πολυπύρρηνοι οργανισμοί, με μέγεθος που μπορεί να είναι από πολύ μικρό, έως και τόσο ώστε να μοιάζουν με φυτά.
- Μετατρέπουν τον ανόργανο άνθρακα σε οργανικές ενώσεις.

Πρωτόζωα

- Μονοκύτταροι οργανισμοί.
- Τους συναντούμε στα νερά ή σε λεπτές μεμβράνες νερού, στην επιφάνεια σωματιδίων σε οικοσυστήματα αυξημένης θερμοκρασίας, καλά οξυγονομένα και ενδιάμεσων τιμών pH.

Βιογεωχημικοί κύκλοι

- Τα στοιχεία, οι χημικές ενώσεις καθώς και άλλες μορφές της ύλης, μπορούν να περνούν από τον ένα οργανισμό στον άλλο και από το ένα μέρος της βιόσφαιρας στο άλλο, μέσω των βιογεωχημικών κύκλων.
- Βιογεωχημικοί κύκλοι, χαρακτηρίζονται οι κυκλικές πορείες των χημικών στοιχείων στα οικοσυστήματα, οι οποίες επαναλαμβάνονται συνεχώς.
- Οι μικροοργανισμοί παίζουν σε αυτούς τους κύκλους σημαντικότατο ρόλο.

Η οργανική ύλη διασπάται σε ανόργανα συστατικά που με τη σειρά τους ανακυκλώνονται μέσω των βιογεωχημικών κύκλων.

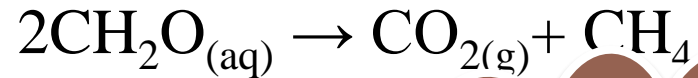
Στη Γη υπάρχει ισορροπία μεταξύ παραγωγής και διάσπασης της **οργανικής ύλης**.

- Στους παραγωγούς κύρια ανήκουν τα φυτά, (αλλά και ορισμένα βακτήρια).
- Στους αποικοδομητές οι μικροοργανισμοί.

Οι μικροοργανισμοί διασπών τις οργανικές ενώσεις κι έτσι παράγεται CO₂ που χρησιμοποιείται στη φωτοσύνθεση. Η διάσπαση μπορεί να γίνεται:

- Αερόβια παρουσία O₂
Είδη βακτηριδίων, άλγη,
πρωτόζωα και ακτινομύκητες
$$\text{CH}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$$

- Αναερόβια χωρίς O₂
Μορφές ακτινομυκήτων



Παράδειγμα, η δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων.

Στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων υπάρχουν μεγάλα δοχεία γεμάτα χαλίκια.

Μετά το 1^ο στάδιο κατά το οποίο τα σωματίδια απομακρύνονται, τα λύματα προωθούνται εκεί και οι μικροοργανισμοί πάνω στα χαλίκια επιταχύνουν την αερόβια οξείδωση οργανικής ύλης.

Κύρια σε βάλτους και λιμνάζοντα ύδατα ή υγρότοπους. Ελευθερώνεται μεθάνιο, (αέριο θερμοκηπίου και αυτό).



➤ Το άζωτο, είναι σημαντικό συστατικό τόσο των πρωτεϊνών, όσο και του DNA, RNA.

➤ Αν και αποτελεί περίπου το 79% της ατμόσφαιρας, ούτε τα φυτά ούτε τα ζώα μπορούν να το χρησιμοποιήσουν απευθείας. Το ατμοσφαιρικό άζωτο πρέπει να μετατραπεί σε άλλα αζωτούχα συστατικά πριν να απορροφηθεί από τις ρίζες των φυτών. **Η μετατροπή αυτή γίνεται με την αζωτοδέσμευση:**

- **Βιολογική αζωτοδέσμευση, (εξειδικευμένα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια).**
- **Ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση.**

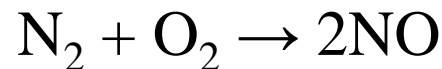
Αζωτοδεσμευτικά βακτήρια

- Μετατρέπουν το ατμοσφαιρικό άζωτο σε αμμωνία, που απορροφάται μέσω των ριζών.
- Άλλα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια ζουν στο έδαφος και άλλα σε οζίδια που υπάρχουν στις ρίζες των ψυχανθών, (π.χ. φασόλια, τριφύλλι κλπ.).
- Η αμμωνία που παράγεται στα οζίδια των ριζών μετατρέπεται σε ποικιλία αζωτούχων συστατικών, που μεταφέρονται όποτε χρειάζονται μέσω του φυτού.

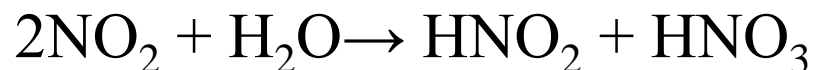
Ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση

Οι ηλεκτρικές εκκένώσεις στον κεραυνό ευνοούν την ένωση του αζώτου με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, σχηματίζοντας οξειδία του αζώτου. Τα τελευταία αντιδρούν με το νερό της ατμόσφαιρας και σχηματίζεται νιτρικό (HNO_3), οξύ. Το νιτρικό οξύ που φτάνει στην επιφάνεια της Γης διαλυμένο στο νερό της βροχής, αντιδρά με υλικά που βρίσκονται στο έδαφος και το νερό, για να σχηματίσει νιτρικά NO_3^- που απορροφώνται από τις ρίζες των φυτών απευθείας. Σε σχέση με τη βιολογική δέσμευση, ο κεραυνός είναι υπεύθυνος μόνο για μικρό τμήμα χρήσιμου αζώτου που βρίσκεται στο έδαφος.

- Γίνονται οι αντιδράσεις:

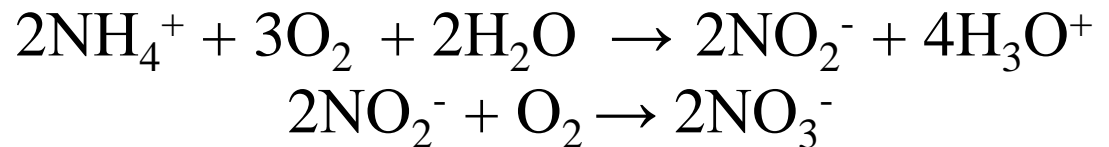


- Το NO_2 διαλύεται στο νερό της ατμόσφαιρας εύκολα και σχηματίζει νιτρώδες, (HNO_2) και νιτρικό, (HNO_3) οξύ.



Νιτροποίηση

- Κάποια δέντρα και χόρτα μπορούν να απορροφήσουν την αμμωνία που παράγεται από τα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια κατευθείαν από το έδαφος, όμως τα περισσότερα φυτά μπορούν να χρησιμοποιήσουν το άζωτο μόνο με τη μορφή νιτρικών.
- Η μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικά γίνεται από εξειδικευμένα βακτήρια μέσω της διαδικασίας που λέγεται νιτροποίηση. Για τη διαδικασία αυτή ιδανικό θεωρείται pH = 6,5-8. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι:



Επιστροφή αζώτου στο έδαφος

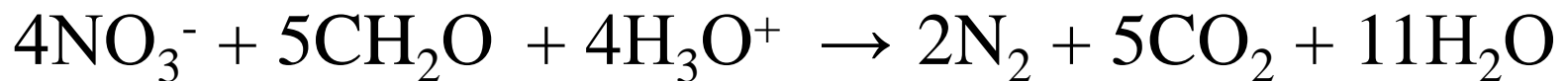
- Τα φυτά μετατρέπουν την αμμωνία ή τα νιτρικά που λαμβάνουν από το έδαφος ή τα οζίδια των ριζών σε πρωτεΐνες και άλλα συστατικά που περιέχουν άζωτο. Όταν πεθαίνουν αποσυντίθενται τα συστατικά που περιέχουν άζωτο στους ιστούς τους καταστρέφονται από τους αποικοδομητές και η αμμωνία τελικά σχηματίζεται και επιστρέφει πάλι στο έδαφος. Επίσης το άζωτο επιστρέφει πάλι στο έδαφος μέσω των αποβλήτων των ζώων. Έτσι το άζωτο κάνει συνεχώς τον κύκλο του στις τροφικές αλυσίδες.

Διάλυση αμμωνίας και νιτρικών σε υδάτινα συστήματα

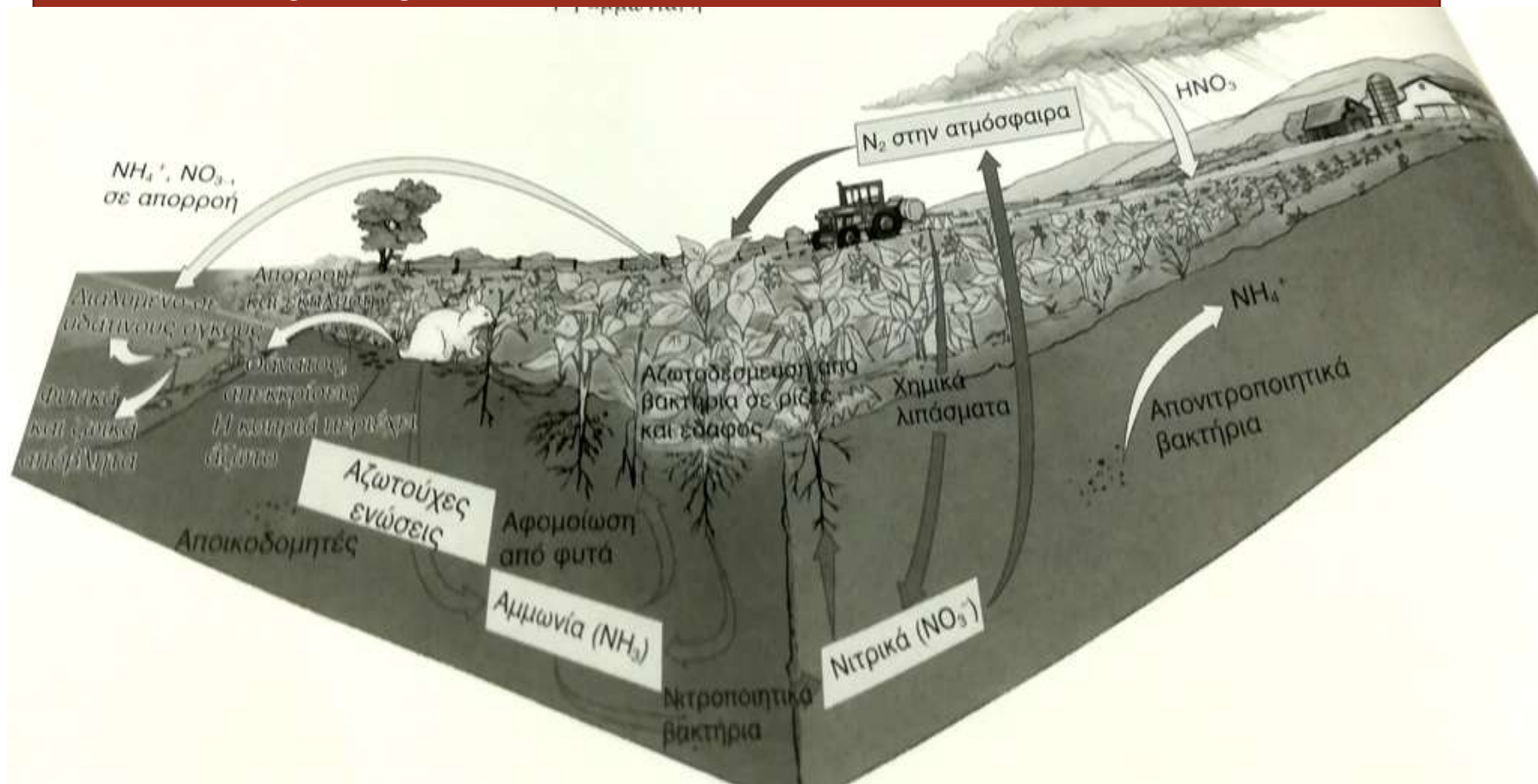
- Η αμμωνία και τα νιτρικά είναι διαλυτά στο νερό και με το φιλτράρισμα του νερού της βροχής από το έδαφος, ξεπλένονται αυτά τα συστατικά από την επιφάνεια του εδάφους.
- Πολύ συχνά αυτά τα συστατικά παρασύρονται από απορροές σε χείμαρρους, ποτάμια λίμνες και ανακυκλώνονται τελικά μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Απονιτροποίηση

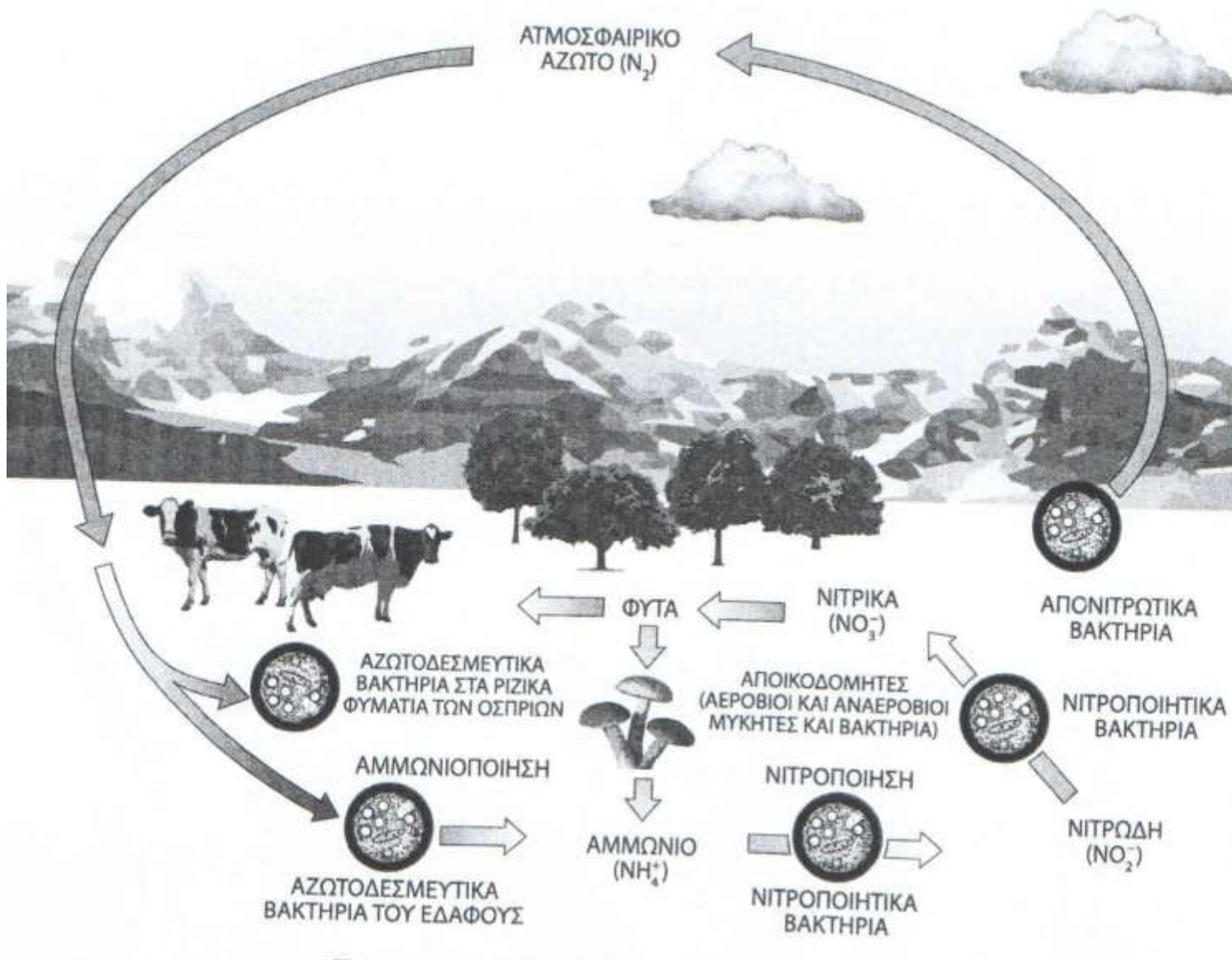
- Μια άλλη διαδικασία η οποία αφαιρεί τα νιτρικά από το έδαφος είναι η απονιτροποίηση. Κατά τη διαδικασία αυτή τα βακτήρια διεξάγουν σειρά αντιδράσεων που μετατρέπουν τα νιτρικά σε αέριο άζωτο. Μια αντίδραση απονιτροποίησης είναι δυνατόν να γραφτεί ως εξής:



Κύκλος Αζώτου



Εικόνα προερχόμενη από το βιβλίο: «Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας», James E. Girard, Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Μόσχος Πολυσίου, Πέτρος Ταραντίλης, Χρήστος Παππάς, Μετάφραση Αικατερίνη Βενετσάνου, Χριστίνα Μήτση, Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2018



«Περιβαλλοντική Χημεία», **IBÁÑEZ JORGE G.HERNÁNDEZ-ESPARZA**
MARGARITADORIA-SERRANO CARMENFREGOSO-INFANTE ARTUROMOHAN
SINGH MONO, Μετάφραση: Νικολαΐδου Βασιλική, Πρεβεδώρος Θεόδωρος, Βακάκη
 Βασιλική, 2016, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας

Διατάραξη κύκλου του αζώτου

- Στο φυσικό περιβάλλον υπάρχει ισορροπία μεταξύ της ποσότητας του αζώτου που αφαιρείται από την ατμόσφαιρα και της ποσότητας του αζώτου που επιστρέφει.
- Οι αγρότες για να εξασφαλίσουν μέγιστη ανάπτυξη φυτών χρησιμοποιούν πολλές φορές συνθετικά ανόργανα λιπασμάτα που περιέχουν αμμωνία και νιτρικά. Τα επιπλέον συστατικά που περιέχουν άζωτο, καταλήγουν σε λίμνες και ποτάμια και κάποιες φορές οι συνέπειες για το περιβάλλον είναι βλαβερές.

- **Εναλλακτική της χρήσης λιπασμάτων λύση για την αναπλήρωση του αζώτου στο έδαφος είναι η φύτευση αζωτοδεσμευτικής σοδειάς όπως το τριφύλλι που να οργωθεί μέσα στο έδαφος. Άλλη λύση αποτελεί το άπλωμα κοπριάς στο έδαφος, ώστε τα φυσικά βακτήρια του εδάφους να αποσυνθέσουν και να ελευθερώσουν συστατικά με άζωτο.**

Κύκλος του φωσφόρου

- Ο P είναι μια βασική θρεπτική ουσία, που απαντάται στα μακρομόρια των ανθρώπων και άλλων οργανισμών. Η πιο συχνή μορφή φωσφόρου στα βιολογικά συστήματα, είναι οι φωσφοδιεστερικοί δεσμοί που συνδέουν τα μόρια των νουκλεϊνικών οξέων.
- Είναι αναπόσπαστο τμήμα στο μόριο της ATP και η υδρόλυση του η οποία οδηγεί στην ADP, είναι η βάση για τις περισσότερες αντιδράσεις μεταφοράς ενέργειας στα βιολογικά συστήματα.
- Συστατικά εξάλλου όλων των ζωντανών κυττάρων, αποτελούν τα φωσφολιπίδια και τα φωσφοσάκχαρα.

- Αντιθέτως με τον κύκλο του αζώτου και του άνθρακα, ο κύκλος του φωσφόρου δεν περιλαμβάνει την ατμοσφαιρική φάση.
- Ουσιαστικά η μεγαλύτερη πηγή φωσφόρου για τα φυτά και τα ζώα, δεν είναι άλλη από τα πετρώματα που τα περισσότερα, (σχεδόν το σύνολο αυτών), περιέχουν μικρές ποσότητες φωσφόρου, κύρια με τη μορφή φωσφορικών PO_4^{3-} .

Ο κύκλος του φωσφόρου, είναι
κυρίως κύκλος ιζημάτων

- Όπως διαβρώνονται τα πετρώματα, διαλύονται αργά τα φωσφορικά και απελευθερώνονται στα εδάφη.

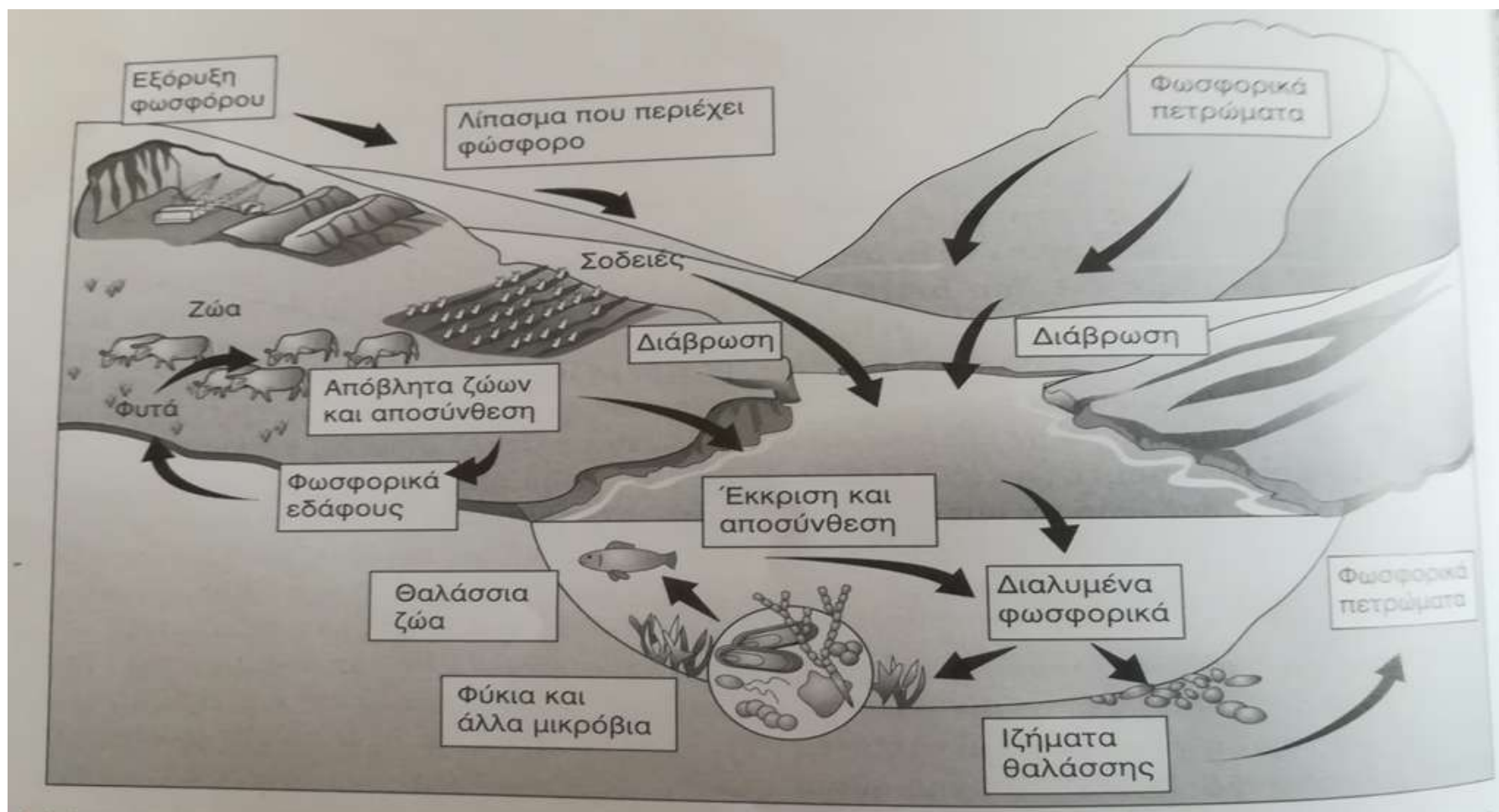
- **Οι φωσφορικές ενώσεις στο έδαφος, μπορούν να απορροφηθούν από τα φυτά, και έτσι να περάσουν σε ζώα που τρώνε τα φυτά.**
- **Όλα τα φωσφορικά που σχηματίζονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων, δεν είναι διαθέσιμα για τα φυτά. Αυτό διότι ορισμένα συνδέονται ισχυρά με στοιχεία όπως το αργίλιο, ο σίδηρος και το ασβέστιο, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν αδιάλυτα στο νερό συστατικά.**

Η διαλυτότητα του P στο νερό εξαρτάται από το pH σε πολύ μεγάλο βαθμό.

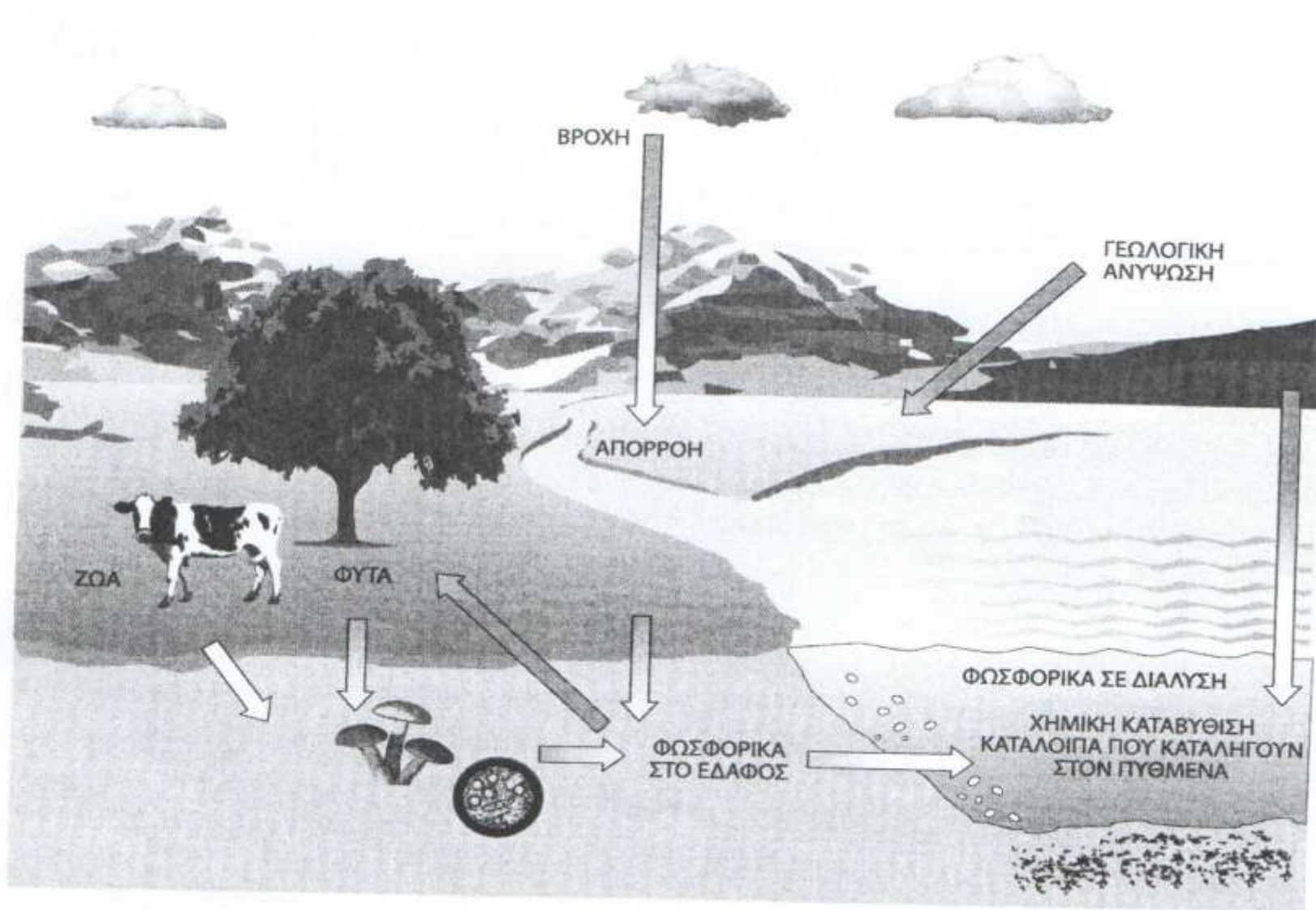
- Σε $\text{pH} < 4$, σχηματίζονται αδιάλυτα φωσφορικά άλατα του Fe και του Al.**
- Σε $\text{pH} > 8$, σχηματίζεται σχεδόν αδιάλυτο φωσφορικό ασβέστιο.**
- Όταν $4 < \text{pH} < 8$, ο φώσφορος παρουσιάζει τη μέγιστη διαλυτότητα.**

- Όταν τα φυτά και τα ζώα πεθαίνουν, οι μικροοργανισμοί διασπών τα οργανικά φωσφορικά συστατικά των νεκρών ιστών σε ανόργανα φωσφορικά που γίνονται διαθέσιμα στα φυτά. Ο μέσος όρος περιεκτικότητας του φωσφόρου στα φυτά είναι 0,1%.
- Επειδή το έδαφος είναι πολύ συχνά φτωχό σε τύπους φωσφορικών που απορροφούνται αμέσως από τα φυτά, συχνά χρησιμοποιούνται συνθετικά λιπάσματα που είναι πλούσια σε διαθέσιμα φωσφορικά.
- Ακριβώς όπως και στην περίπτωση των νιτρικών λιπασμάτων, η εκροή σημαντικών ποσοτήτων φωσφορικών λιπασμάτων, είναι δυνατόν να έχει σοβαρές δυσμενείς επιπτώσεις σε υδάτινα οικοσυστήματα.

- Όταν οι ενώσεις που περιέχουν φωσφόρο από τα σώματα, ή τα απόβλητα θαλάσσιων οργανισμών καταβυθίζονται στον πυθμένα του ωκεανού, σχηματίζουν νέα ιζηματογενή στρώματα.
- Σε μεγάλες χρονικές περιόδους, το ιζηματογενές πέτρωμα που περιέχει φωσφόρο μπορεί να μετακινηθεί από τον ωκεανό στη γη, με μια γεωλογική διαδικασία πολύ αργή. Σε αυτή τα φωσφορικά ιόντα, έχουν χρόνο παραμονής στον ωκεανό από 20.000 έως 100.000 χρόνια.



Εικόνα προερχόμενη από το βιβλίο: «Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας», James E. Girard, Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Μόσχος Πολυσίου, Πέτρος Ταραντίλης, Χρήστος Παππάς, Μετάφραση Αικατερίνη Βενετσάνου, Χριστίνα Μήτση, Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2018



«Περιβαλλοντική Χημεία», IBÁÑEZ JORGE G.HERNÁNDEZ-ESPARZA MARGARITADORIA-SERRANO CARMENFREGOSO-INFANTE ARTUROMOHAN SINGH MONO, Μετάφραση: Νικολαΐδου Βασιλική, Πρεβεδώρος Θεόδωρος, Βακάκη Βασιλική, 2016, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας

Διατάραξη κύκλου P-Ευτροφισμός

- Τα θρεπτικά συστατικά στα οποία ανήκει και ο P, είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και τη διατήρηση υγιών οικοσυστημάτων.
- Οι άνθρωποι ωστόσο έχουν επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τον κύκλο του φωσφόρου με τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων, με αποτέλεσμα οι υπερβολικές ποσότητες που παράγονται, να είναι επιβλαβείς για τα υδρόβια οικοσυστήματα.
- Φυσικός ευτροφισμός, είναι η διαδικασία με την οποία οι λίμνες βαθμιαία γερνούν.
- Ο ευτροφισμός ο οποίος οφείλεται στη ρύπανση των υδάτων λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, οδηγεί σε υπερβολική αύξηση του πληθυσμού των φυκών. Η σήψη αυτών των φυκών οδηγεί στη μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου.

**Ο ευτροφισμός καταστρέφει τα
υδατικά οικοσυστήματα
προκαλώντας ανοξικές συνθήκες**

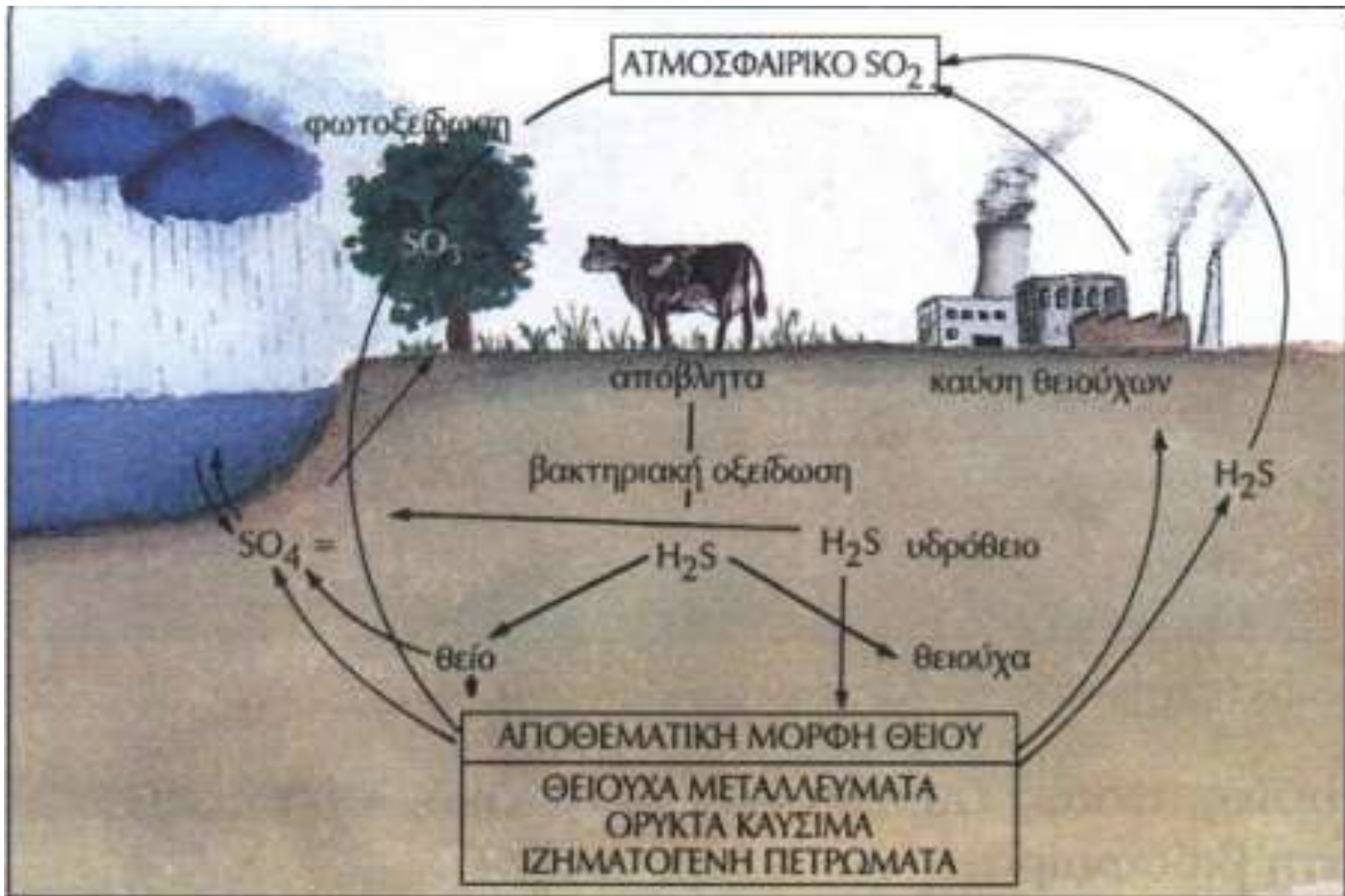
- **Ο ευτροφισμός ο οποίος οφείλεται στην ρύπανση λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, είναι δυνατόν επίσης να προκαλέσει την τοξική αναζωογόνηση των φυκών.**
- **Όλα τα παραπάνω, οδηγούν στην αύξηση του ποσοστού θνησιμότητας των ζώων και των φυτών και στην καταστροφή των υδάτινων οικοσυστημάτων.**

Κύκλος Θείου

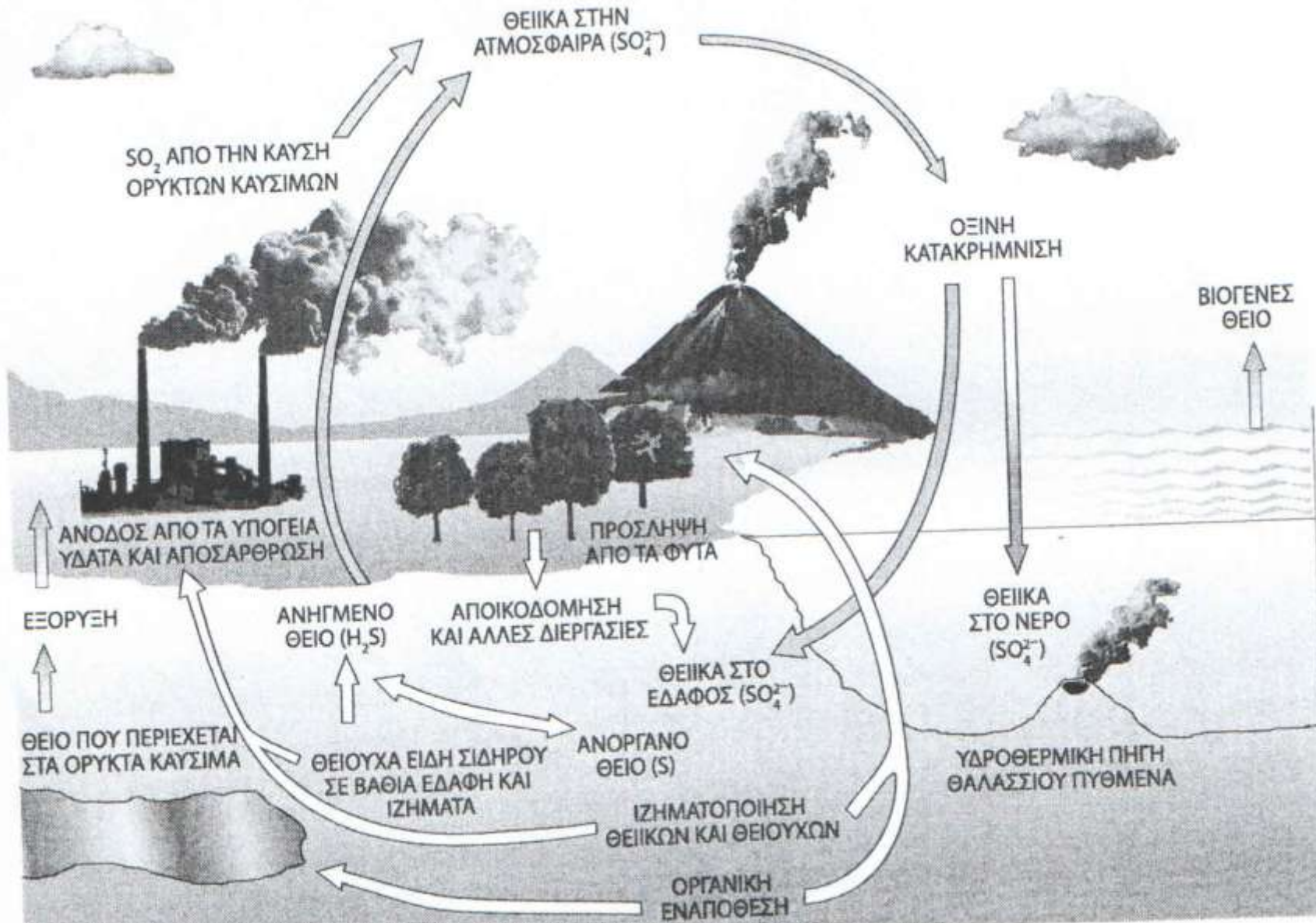
- Το θείο, είναι ένα από τα 10 πιο άφθονα στοιχεία στο φλοιό της γης. Είναι δραστικό στοιχείο, με οξειδωτικές καταστάσεις από -2 έως +6.
- Στους ζώντες οργανισμούς, κυρίως βρίσκεται στις σουλφυδρυλομάδες των αμινοξέων και στα πολυμερή τους.
- Όταν οξειδωθεί πλήρως, δίνει θειικά είδη. Τα θειικά είναι το 2^ο πιο άφθονο ανιόν στα θαλάσσια ύδατα και αποτελούν τη μεγαλύτερη, αργά ωστόσο ανακυκλούμενη δεξαμενή θείου στα θαλάσσια περιβάλλοντα.
- Ταχύτερα ανακυκλούμενη, όμως μικρότερη δεξαμενή θείου, είναι η ζώσα και η νεκρή οργανική ύλη.
- Επίσης δεξαμενές θείου, (που σε μεγάλο βαθμό όμως μένουν αδρανείς), είναι τα μεταλλικά σουλφίδια στα πετρώματα, οι αποθέσεις στοιχειακού θείου και τα ορυκτά καύσιμα.

Το 90% του θείου στο έδαφος είναι σε οργανική μορφή:

- **50% βρίσκεται σε δεσμούς C-O-S, (δηλαδή θειοεστέρες),**
- **20% σε θειούχα αμινοξέα,**
- **20% σε μεγάλη ποικιλία θειούχων ενώσεων.**



Ζάνης Πρόδρομος, «Σημειώσεις για τη Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας», Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2014.



«Περιβαλλοντική Χημεία», IBÁÑEZ JORGE G.HERNÁNDEZ-ESPARZA MARGARITADORIA-SERRANO CARMENFREGOSO-INFANTE ARTUROMOHAN SINGH MONO, Μετάφραση: Νικολαΐδου Βασιλική, Πρεβεδώρος Θεόδωρος, Βακάκη Βασιλική, 2016, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας

Οξείδωση σουλφιδίων σε οξειδωτικές συνθήκες, η οποία συνήθως καταλύεται μικροβιακά

Το HS^- που προέρχεται από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, οξειδώνεται κατά την:



Καταλύεται από χημειοαυτότροφα βακτήρια

- Σε περίπτωση που έχουμε τέλματα με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, το περιβάλλον γίνεται έντονα αναγωγικό κι έτσι τελικά καταβυθίζονται σουλφίδια μετάλλων.
- Εάν τέτοια εδάφη αποστραγγιστούν και εκτεθούν σε ατμοσφαιρικό O_2 , τα θειούχα ορυκτά οξειδώνονται και ελευθερώνουν μέταλλα, θειικά ιόντα και ιόντα υδρογόνου, που οδηγούν σε μείωση pH και άρα αύξηση της οξύτητας των εδαφών. Παρόμοιες αντιδράσεις γίνονται αν θειούχα κοιτάσματα ή θειούχα ορυκτά αποβλήτων εκτεθούν στην ατμόσφαιρα.

Οι μειωμένες τιμές pH, οδηγούν σε μείωση της δράσης των αποικοδομητών

Οξείδωση σιδηροπυρίτη, (FeS₂)

- $2 \text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
- Ο Fe^{2+} οξειδώνεται σε Fe^{3+} σύμφωνα με την αντίδραση: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ η οποία καταλύεται βακτηριακά.

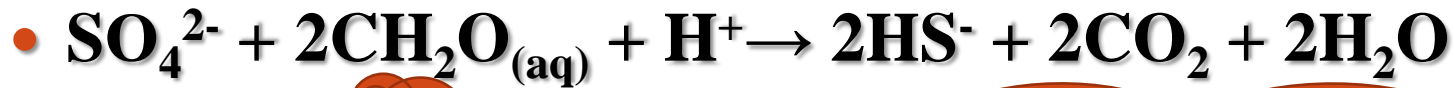
καθοριστικό για την
ταχύτητα στάδιο

- Ο Fe^{3+} , δρα οξειδώνοντας περαιτέρω τον σιδηροπυρίτη.



Αυτοεπιταχυνόμενη
διαδικασία

Αναγωγή των θεικών σε πλούσια σε οργανική ύλη αναγωγικά περιβάλλοντα



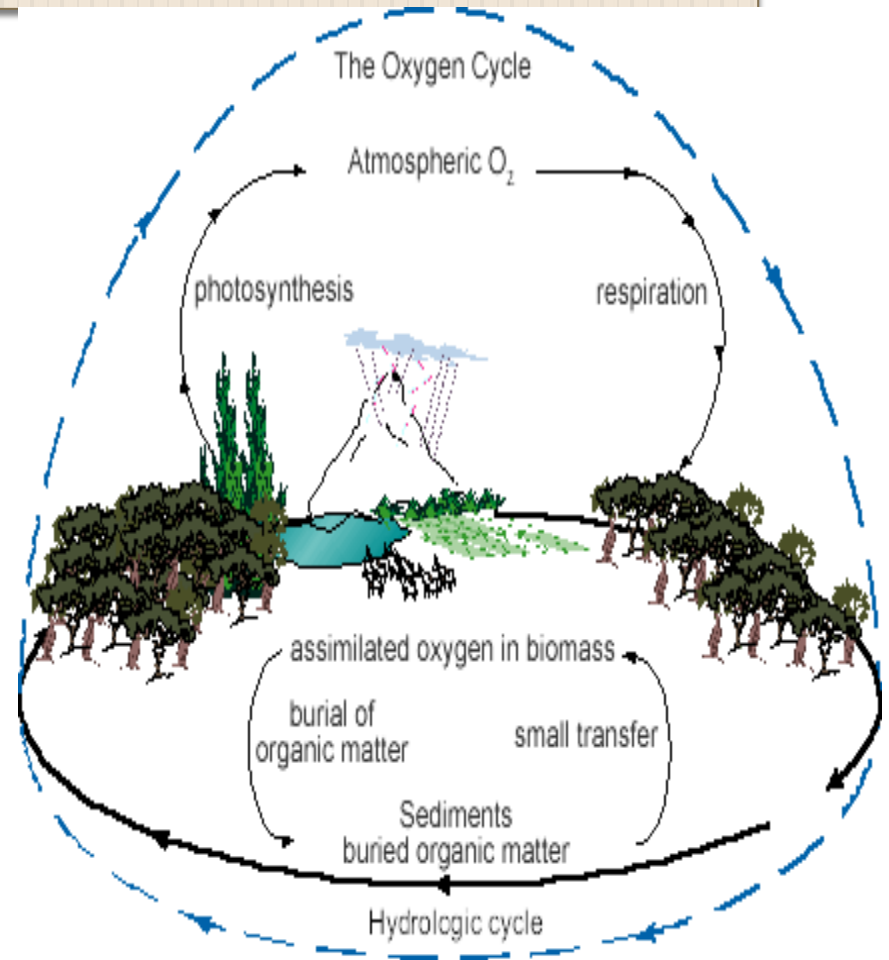
Η αντίδραση καταλύεται από αναερόβια βακτήρια, τα οποία δρουν σε τιμές pH μεγαλύτερες των 5,5 και ανάγουν τα θειικά.

Διατάραξη κύκλου του θείου

- Στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές, τα επίπεδα του θείου στον αέρα είναι αυξημένα εξαιτίας των πολλών καύσεων.
- Οι θειούχες ενώσεις λόγω αυτών των καύσεων μετατρέπονται σε οξειδία του θείου, τα οποία σε μικρό ποσοστό δεσμεύονται και αξιοποιούνται από τα φυτά και σε μεγαλύτερο ποσοστό είτε αντιδρούν με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας δίνοντας θειώδες οξύ που πέφτει στο έδαφος, είτε μετατρέπονται σε τριοξείδιο του θείου που με τη σειρά του μετατρέπεται σε θειικό οξύ που πέφτει στο έδαφος.

Κύκλος του οξυγόνου

- Παντού γύρω μας βρίσκεται το οξυγόνο. Αποτελεί το 21% της ατμόσφαιρας .
- Είναι δραστικό στοιχείο που εύκολα ενώνεται με άλλα.
- Συστατικό του CO_2 , των NO_2 , των PO_4^{3-} , άρα κομμάτι των κύκλων N, P, C.
- Το οξυγόνο αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι των περισσότερων ορυκτών και πετρωμάτων.



https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewiW8P6p6_beAhVEsKQKHV7iCEQQjB16BAgBEAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.universetoday.com%2F61080%2Foxgen-cycle%2F&psig=AOvVaw3jZlyPzZ8CbdUNLED5o7e1&ust=1543485907358290

Κύκλος του οξυγόνου

- Ο κύκλος του οξυγόνου είναι σύνθετος και συνδέεται με πολλούς άλλους κύκλους.
- Η φωτοσύνθεση καθώς και η αναπνοή, είναι η βάση του κύκλου του άνθρακα και του οξυγόνου.
- Κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης ελευθερώνεται οξυγόνο και κατά τη διάρκεια της αναπνοής, καταναλώνεται οξυγόνο.
- Οι κύκλοι άνθρακα και οξυγόνου συνδέονται και όταν πετρέλαιο, ξύλο ή άλλα οργανικά καίγονται. Τότε καταναλώνεται οξυγόνο και ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα.

Κύκλος του οξυγόνου

- Κομμάτι στον κύκλο του οξυγόνου αποτελεί επίσης και η συνεχής ανταλλαγή οξυγόνου μεταξύ της ατμόσφαιρας και των σωματιδίων νερού στους ωκεανούς (κατά κύριο λόγο). Το οξυγόνο που είναι διαλυμένο στην επιφάνεια, μέσω των ρευμάτων, μεταφέρεται σε βαθύτερα στρώματα. Το διαλυμένο οξυγόνο, είναι για τα ψάρια και γενικότερα για τη θαλάσσια ζωή σημαντικότατο.

Κύκλος του άνθρακα

18% περίπου του σώματός μας.
Χωρίς C δεν θα είχαμε π.χ.
μεμβράνες κυτταρικές ή DNA

- **Ο άνθρακας είναι ένα ουσιαστικό στοιχείο στα σώματα των ζωντανών οργανισμών. Έχει μεγάλη οικονομική σημασία για τους σύγχρονους ανθρώπους, στη μορφή των ορυκτών καυσίμων.**

Πρωτογενής αρχέγονος άνθρακας



- Ο μανδύας της γης, είναι η βασική πηγή όλου του άνθρακα στην επιφάνεια της.
- Δια μέσω ηφαιστειακών διεργασιών, (που οδήγησαν στη μερική απαέρωση του μανδύα), εκλύθηκε στην ατμόσφαιρα.



Κύκλος του άνθρακα

- Το αέριο CO_2 της ατμόσφαιρας, καθώς και το διαλυμένο στους ωκεανούς CO_2 , είναι οι κυριότερες πηγές άνθρακα.
- Αν και μεγάλες ποσότητες άνθρακα, υπάρχουν στα πετρώματα με τη μορφή ανθρακικών αλάτων όπως ο ασβεστόλιθος, αυτές δεν είναι άμεσα διαθέσιμες για τις καθημερινές ανάγκες των φυτών και των ζώων, διότι ανακυκλώνονται πολύ αργά.
- Το CO_2 της ατμόσφαιρας, είναι το αρχικό υλικό στο οποίο όλοι οι ζώντες οργανισμοί στηρίζονται, παρόλο που οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται στα 360 ppm.

Φωτοσύνθεση δέσμευση CO₂

- Το CO₂, παραλαμβάνεται από τα φύλλα των φυτών. Εκεί μαζί με το νερό και με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας, σχηματίζει γλυκόζη και οξυγόνο, σύμφωνα με την αντίδραση:

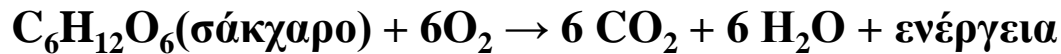
χλωροφύλλη



- Τα φυτά του εδάφους παίρνουν το απαιτούμενο νερό από το χώμα, ενώ τα υδρόβια από το περιβάλλον τους. Αμφότερα δε, μέσω του ριζικού τους συστήματος. Το νερό μέσω των ριζών, μεταφέρεται στα φύλλα.
- Ένα μέρος των σακχάρων τα οποία σχηματίζονται αποθηκεύεται στα φύλλα και ένα μέρος αυτών, σχηματίζει σύμπλεγμα πολυσακχάρων και μεγάλων μορίων που φτιάχνουν τους ιστούς. Το οξυγόνο ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Αναπνοή απελευθέρωση CO₂

- Όταν τα ζώα τρώνε τα φυτά, τα πολυσάκχαρα μέσω της πέψης, μετατρέπονται σε απλά μεταξύ των οποίων και γλυκόζη, η οποία απορροφάται από το αίμα και μεταφέρεται στα κύτταρα των ζώων. Εκεί κατά την αναπνοή, αντιδρά με το οξυγόνο στο αίμα και σχηματίζονται CO₂ και νερό, ενώ ελευθερώνεται ενέργεια.



Ενώ η αντίδραση είναι η αντίστροφη της φωτοσύνθεσης, τα ενδιάμεσα στάδια και στις δύο διαδικασίες, είναι πολύπλοκα και διαφορετικά.

- Οι αποικοδομητές, οι οποίοι τρέφονται με τα νεκρά υπολείμματα φυτών και ζώων, επίσης ελευθερώνουν CO₂ και H₂O στην ατμόσφαιρα.

⊙ Στα φυτά, γίνεται και φωτοσύνθεση την ημέρα με το ηλιακό φως και αναπνοή το βράδυ.

Καύση ορυκτών καυσίμων, αναπόσπαστο κομμάτι του κύκλου του άνθρακα

- Κατά την αρχαιότητα, (300 εκατομμύρια χρόνια πριν περίπου), εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες νεκρών καθώς και σάπιων υπολειμμάτων φυτών και ζώων θάφτηκαν σε μεγάλα βάθη πρώτου διασπαστούν πλήρως. Τα υπολείμματα αυτά κατά τη διάρκεια του χρόνου συμπιέστηκαν και μέσω χημικών αντιδράσεων μετατράπηκαν στα λεγόμενα ορυκτά καύσιμα, δηλαδή το πετρέλαιο, τη βενζίνη και το φυσικό αέριο.
- Κατά τη διάρκεια της καύσης των ορυκτών καυσίμων, το οξυγόνο της ατμόσφαιρας χρησιμοποιείται ώστε να μετατραπεί ο άνθρακας αυτών σε CO₂.

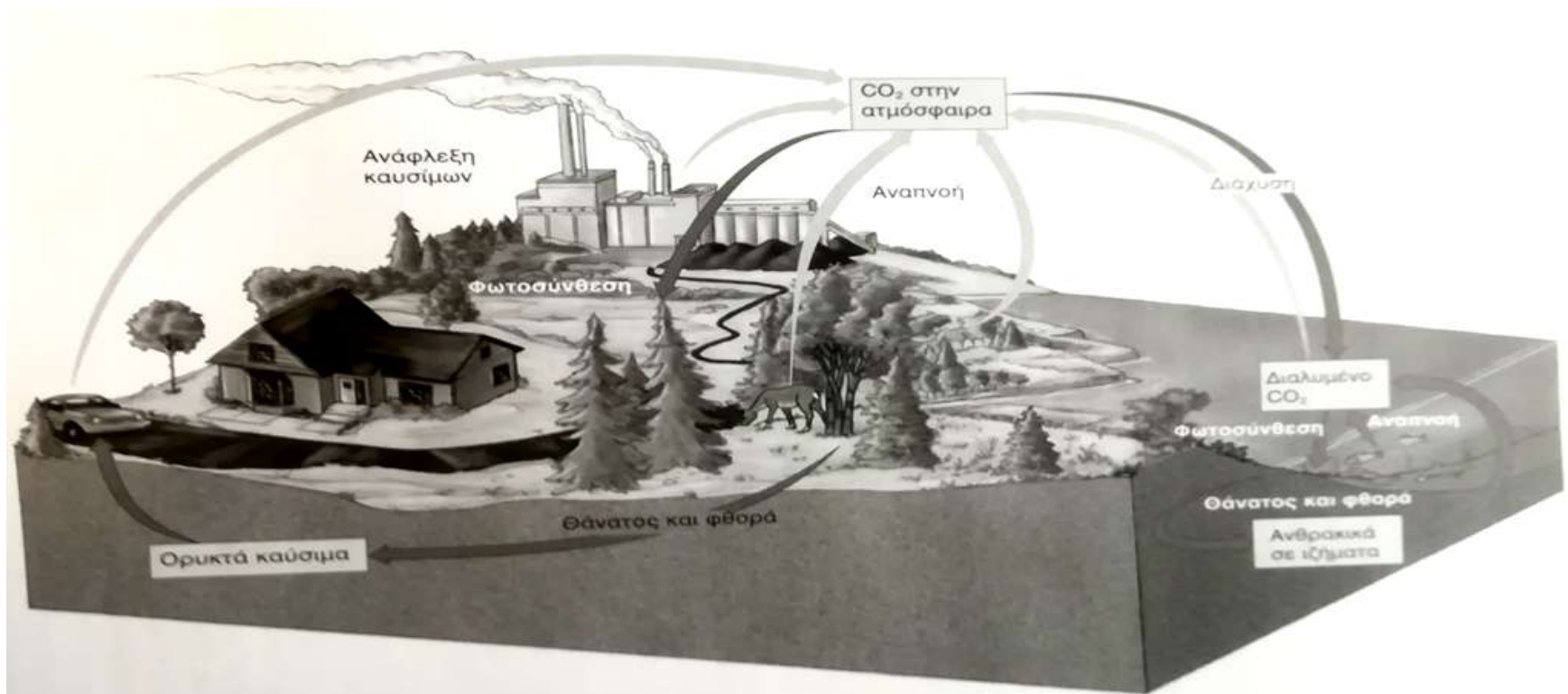


Συνεχής ανταλλαγή του CO₂ μεταξύ της ατμόσφαιρας και των ωκεανών

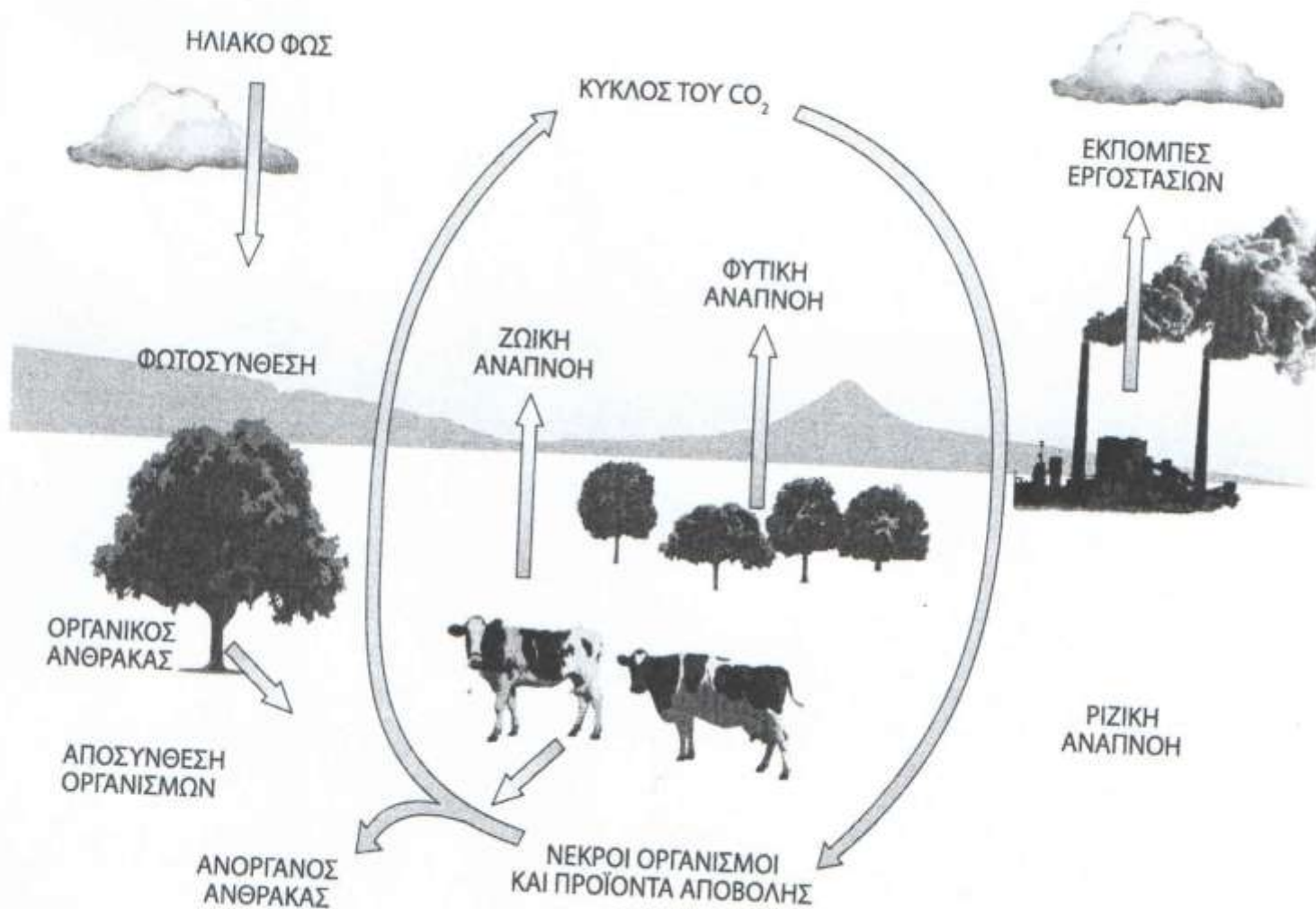
- Η διαδικασία αυτή κρίνεται σημαντική, για να διατηρηθεί σε σταθερό επίπεδο η συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού CO₂.
- Τα επίπεδα συγκέντρωσης του διαλυμένου CO₂ στους ωκεανούς, εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία των ωκεάνιων υδάτων και από τη σχετική συγκέντρωση συγκεντρώσεων CO₂ τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στο νερό.
- Χαμηλώνοντας η θερμοκρασία του νερού, μειώνεται η συγκέντρωση CO₂ στο νερό και έτσι διαλύεται περισσότερο CO₂.
- Σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα, βρίσκεται το επιφανειακό στρώμα του νερού στους ωκεανούς.
- Μικρό κομμάτι του διαλυμένου CO₂, αντιδρά με συστατικά του νερού όπως το ασβέστιο και σχηματίζει αδιάλυτα ανθρακικά άλατα, που επικάθονται στους ωκεανούς.

Διάβρωση ανθρακικών πετρωμάτων

- Η διάβρωση των πετρωμάτων χημικά, από τη βροχή με ελαφρά φυσική οξύτητα, είναι πολύ αργή διαδικασία, που και μέσω αυτής ελευθερώνεται CO_2 στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα προερχόμενη από το βιβλίο: «Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας», James E. Girard, Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Μόσχος Πολυσιού, Πέτρος Ταραντίλης, Χρήστος Παππάς, Μετάφραση Αικατερίνη Ζενετσάνου, Χριστίνα Μήτση, Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2018



«Περιβαλλοντική Χημεία», IBÁÑEZ JORGE G.HERNÁNDEZ-ESPARZA MARGARITADORIA-SERRANO CARMENFREGOSO-INFANTE ARTUROMOHAN SINGH MONO, Μετάφραση: Νικολαΐδου Βασιλική, Πρεβεδώρας Θεόδωρος, Βακάκη Βασιλική, 2016, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας

Διατάραξη του κύκλου του άνθρακα

- Το CO₂ στο φυσικό του κύκλο, περνά στην ατμόσφαιρα μέσω της αναπνοής, της αποικοδόμησης, καθώς και μέσω αργών γεωλογικών διαδικασιών. Απομακρύνεται από αυτή, μέσω της φωτοσύνθεσης και της διαλυτοποίησης του στα φυσικά νερά.
- Ωστόσο, τα τελευταία 200 χρόνια, η εκτεταμένη καύση τόσο των ορυκτών ανθράκων, όσο και των ορυκτών καυσίμων, καθώς επίσης και η αποψίλωση των δασών, έχει οδηγήσει στη σταθερή αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂.

Το θέμα αποτελεί αντικείμενο ερευνητικής μελέτης τα τελευταία χρόνια, εφόσον και το CO₂ ανήκει στα "αέρια του θερμοκηπίου, greenhouse gas" επηρεάζοντας το κλίμα της γης.

Φαινόμενο θερμοκηπίου

- Από το στρώμα του CO_2 , δημιουργείται φράγμα στη θερμότητα που εκπέμπει το έδαφος με τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα αυτή να μην είναι δυνατόν να διαφύγει. (Για παράδειγμα σε ένα θερμοκήπιο, το γυαλί εμποδίζει τη διάχυση της θερμότητας προς τα έξω.)
- Επομένως τα αυξανόμενα επίπεδα CO_2 στον αέρα, είναι δυνατόν να ανεβάσουν την ατμοσφαιρική θερμοκρασία και κατά συνέπεια τη μέση θερμοκρασία του πλανήτη.

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σε φυσικά συστήματα

- Το κύριο οξειδωτικό μέσο στα φυσικά περιβάλλοντα, είναι το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, ενώ το κύριο αναγωγικό μέσο, είναι σε αυτά ο οργανικός άνθρακας.
- Στην οξείδωση της οργανικής ύλης στα υδάτινα συστήματα, καταναλώνεται πρώτα το διαλυμένο οξυγόνο των συστημάτων αυτών.

Σε περίπτωση που το διαλυμένο οξυγόνο δεν επαρκεί, τότε η οργανική ύλη αποσυντίθεται με την αναγωγή των νιτρικών, των νιτρωδών και των θεικών.

Στην περίπτωση που έχουμε βακτηριακή αναγωγή ανθρακικών και ζύμωση, (με επιπλέον μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής E_h), παράγεται μεθάνιο.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής προχωρούν με την ακόλουθη σειρά:

**Αεροβική
Αναπνοή**

**Απονιτρο-
ποίηση**

**Αναγωγή
νιτρικών**

Ζύμωση

**Αναγωγή
θεικών
ιόντων**

**Ζύμωση
μεθανίου**

Σε περίπτωση που υπάρχει MnO_2
ανάγεται σε Mn^{3+} και αν υπάρχει
 $\text{FeOOH}_{(s)}$ ή $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ανάγεται σε Fe^{2+}

Η οικολογική διαδοχή των μικροοργανισμών, είναι ίδια με την αλληλουχία διαδοχής των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής

Αερόβιοι
ετερό-
τροφοι

Απονιτρο-
ποιητές

Ζύμωση

Αναγωγείς
Θεικών

Μεθανο-
βακτήρια

Όταν η οργανική ύλη μιας λίμνης αυξάνεται πολύ, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής λαμβάνουν χώρα στα βαθιά νερά και όταν σε ακραίες συνθήκες η λίμνη μετατρέπεται σε βάλτο, πιθανά παράγεται και μεθάνιο.

Οξειδοαναγωγική ρύθμιση

- Σε περίπτωση που το διαλυμένο οξυγόνο είναι ελάχιστο, έπεται η απότομη πτώση του Eh, έως ότου πραγματοποιηθούν σε σημαντικό ποσοστό οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής θεικών και νιτρικών.

➤ **Θεικά:** ανάγονται προς HS⁻
➤ **Νιτρικά:** Ανάγονται προς νιτρώδη ή άζωτο

Θεικά και νιτρικά: Αποδέκτες ηλεκτρονίων για την οξείδωση της οργανικής ύλης

- Εφόσον εκλείψουν τα οξειδωτικά μέσα, δηλαδή τα θεικά και τα νιτρικά εξαντληθούν, υπάρχει μικρή πτώση του Eh, μέχρι να γίνει η ζύμωση σημαντική.

Αναερόβια αποσύνθεση –
απουσία οξυγόνου

Κατάταξη Οξειδοαναγωγικών Περιβαλλόντων

Οξικά:

Σημαντικά ποσά διαλυμένου οξυγόνου

- Διαλυμένα αέρια $O_2 > 30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Ανοξικά:

Χωρίς σημαντικά ποσά διαλυμένου οξυγόνου

- Σουλφιδικό $H_2S \geq 1$
- Μη σουλφιδικό $H_2S < 1$

Υποξικά:

Περιέχουν κάποια ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου

- Διαλυμένα αέρια $O_2 < 30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- $O_2 \geq 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Βιβλιογραφία

- «Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας» G. NELSON EBY, Μετάφραση Νίκος Λυδάκης Σημαντήρης, Δέσποινα Πεντάρη, 2011, Εκδόσεις Κωσταράκη
- «Ατμοσφαιρική Ρύπανση», Ιωάννης Γεντεκήκης, Καθηγητής, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Εκδόσεις Κλειδάριθμος
- «Σημειώσεις για τη Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας», Ζάνης Πρόδρομος, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2014
- <https://www.khanacademy.org>
- <https://en.wikipedia.org/>
- «Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας», James E. Girard, Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Μόσχος Πολυσίου, Πέτρος Ταραντίλης, Χρήστος Παππάς, Μετάφραση Αικατερίνη Βενετσάνου, Χριστίνα Μήτση, Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2018
- «Περιβαλλοντική Χημεία», IBÁÑEZ JORGE G.HERNÁNDEZ-ESPARZA MARGARITADORIA-SERRANO CARMENFREGOSO-INFANTE ARTUROMOHAN SINGH MONO, Μετάφραση: Νικολαΐδου Βασιλική, Πρεβεδώρος Θεόδωρος, Βακάκη Βασιλική, 2016, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας.