ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^{ο}

ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ

Με την έννοια «βιογεωχημικοί κύκλοι» γίνεται αναφορά στην αμφίδρομη πορεία των χημικών στοιχείων μεταξύ του αβιοτικού περιβάλλοντος και των ζωντανών οργανισμών. Περίπου 30 χημικά στοιχεία, όπως το οξυγόνο, ο άνθρακας, το άζωτο, ο φωσφόρος, το κάλιο, το ασβέστιο, το θείο, κ.ά., χαρακτηρίζονται ως θρεπτικά και είναι απαραίτητα για την κάλυψη των λειτουργικών αναγκών των ζωντανών οργανισμών. Η παρουσία, όμως, των στοιχείων αυτών, και η χημική μορφή με την οποία συναντώνται - άρα και η διαθεσιμότητά τους στους οργανισμούς - δεν είναι ισόποσα κατανεμημένη στα οικοσυστήματα. Αντίθετα, παρατηρούνται μεγάλες συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο αβιοτικό περιβάλλον (έδαφος, νερό, ατμόσφαιρα), που αποτελεί τις **δεξαμενές αποθήκευσης** τους και από όπου με πολύ αργούς ρυθμούς διατίθενται διαμέσου της πρωτογενούς παραγωγής και των τροφικών αλυσίδων στους ζωντανούς οργανισμούς, για να επιστρέψουν πάλι με φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες στην αβιοτική τους δεξαμενή. Για την ευκολότερη κατανόηση των βιογεωχημικών κύκλων των στοιχείων, οι δεξαμενές αποθήκευσής τους χαρακτηρίζονται αντίστοιχα ως λιθοσφαιρική, υδροσφαιρική και ατμοσφαιρική δεξαμενή. Το νερό (H_2O) μολονότι αποτελεί ένωση μελετάται ως ιδιαίτερος κύκλος (υδρολογικός ή κύκλος του νερού) εξαιτίας του σημαντικού ρόλου του στη διαλυτότητα, στη μεταφορά και ως ετούτου στη διαθεσιμότητα των άλλων στοιχείων.

Η μετακίνηση των διάφορων στοιχείων στο φυσικό περιβάλλον δεν απαιτεί πάντα την διαμεσολάβηση βιολογικών διεργασιών. Η αποσάθρωση, π.χ., των πετρωμάτων και η ιζηματοποίηση στον πυθμένα των υδάτινων οικοσυστημάτων συντελούν στη μετακίνηση θρεπτικών στοιχείων χωρίς σημαντικές ενεργειακές απαιτήσεις.

Αντίθετα, η μετακίνηση των στοιχείων αυτών στη βιολογική τους φάση (αφομοίωση, απεκκρίσεις, αποσύνθεση) απαιτούν μεταφορά ενέργειας εξαιτίας του ότι βασίζονται σε διεργασίες **οξείδωσης** (προσφορά ηλεκτρονίων, παραγωγή ενέργειας) ή **αναγωγής** (πρόσληψη ηλεκτρονίων, απαίτηση σε ενέργεια). Οι πρωτογενείς παραγωγοί, δηλαδή τα φυτά, οι οποίοι απαιτούν ενέργεια για την αναγωγή του άνθρακα και τον σχηματισμό των υδατανθράκων, καλύπτουν τις απαιτήσεις τους από την ηλιακή ενέργεια.

Επειδή, όμως, η παραγωγή ενέργειας υπερτερεί των αντιστοίχων απαιτήσεων δημιουργείται πλεόνασμα ενέργειας το οποίο δεν αξιοποιείται και «χάνεται» με τη μορφή θερμότητας. Σε αντίθεση λοιπόν με τη ροή της ύλης (στοιχείων) στα οικοσυστήματα που παρουσιάζει κυκλική μορφή (ανακύκλωση), η ροή της ενέργειας δείχνει να είναι γραμμική. Σε πολλές περιπτώσεις, οι βιογεωχημικοί κύκλοι των στοιχείων διαταράσσονται από την ανθρώπινη παρέμβαση, εξαιτίας της μετακίνησης και χρησιμοποίησης μεγάλων ποσοτήτων ορισμένων στοιχείων από τις δεξαμενές αποθήκευσής τους (π.χ. άνθρακας, θείο, μόλυβδος, υδράργυρος, κ.ά.).

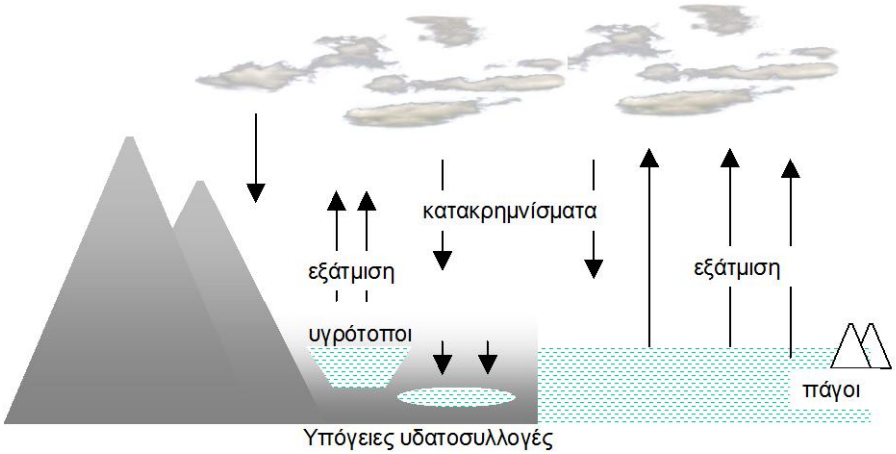
Η κατανόηση των βιοχημικών κύκλων των στοιχείων αποτελεί τη βάση για την άσκηση της πολιτικής διαχείρισης και εκμετάλλευσης των φυσικών πόρων, την ανάπτυξη της πρωτογενούς, της ζωικής και της τριτογενούς παραγωγής, καθώς και την επιλογή και εφαρμογή των μεθόδων επεξεργασίας και διάθεσης των αποβλήτων που προκύπτουν από τις παραγωγικές διαδικασίες.

3.1 ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ Η ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η παρουσία του νερού είναι σημαντικότατη για τη ζωή στη Γη όχι μόνον επειδή αποτελεί διαλυτικό και μεταφορικό για τα θρεπτικά στοιχεία μέσο αλλά, κυρίως, επειδή συμμετέχει στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, δηλαδή στην παραγωγή της οργανικής ύλης.

Μολονότι το σώμα των ζωντανών οργανισμών αποτελείται κατά μεγάλο ποσοστό (~ 71%) από νερό, το ποσοστό του δεσμευμένου στην οργανική ύλη νερού είναι μικρό. Οι κύριες δεξαμενές αποθήκευσης του νερού είναι οι ωκεανοί, η ατμόσφαιρα, οι πάγοι, τα ποτάμια, οι λίμνες και οι υπόγειες υδατοσυλλογές. Η μετακίνηση του νερού μεταξύ των διαφόρων δεξαμενών που προαναφέρθηκαν γίνεται είτε με τη φυσική ροή του στην επιφάνεια ή το υπέδαφος της Γης, είτε διαμέσου των φαινομένων της **εξάτμισης** των επιφανειακών νερών και της **συμπύκνωσης** των υδρατμών της ατμόσφαιρας. Η **διαπνοή** (αποβολή του νερού από τα φύλλα των φυτών) αποτελεί, επίσης, μέρος της συνολικής εξάτμισης του νερού. Η κύρια πηγή εξάτμισης του νερού είναι κυρίως οι ωκεανοί. Το νερό, όμως, που επιστρέφει διαμέσου των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων (βροχή, χιόνι, χαλάζι) πέφτει κατά μεγάλο μέρος στην επιφάνεια του εδάφους και στη συνέχεια μεταφέρεται (ποτάμια) στους ωκεανούς ή στις υπόγειες υδατοσυλλογές. Η εξάτμιση συντελείται με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας που στη συνέχεια «χάνεται» ως θερμότητα.

Σύμφωνα με τον Ricklefs (1996) η διαθέσιμη ποσότητα νερού στον πλανήτη εκτιμάται στα 1.400.000 x 10^{18} g περίπου. Από την ποσότητα αυτή, το 97% αποτελεί το νερό των ωκεανών, το 2,07% των πάγων, το 0,6% των υπόγειων υδροφόρων δεξαμενών, το 0,007% το νερό των λιμνών και ποταμών ενώ το 0,001% αποτελεί νερό με τη μορφή των υδρατμών. Ελάχιστο συγκριτικά είναι το ποσοστό του νερού που βρίσκεται δεσμευμένο στους ζωντανούς οργανισμούς (7x10^{-6}%). Λογικά, φαίνεται ότι η ανθρώπινη παρουσία έχει μικρή επίδραση στον υδρολογικό κύκλο. Δεδομένου όμως του ότι το διαθέσιμο «γλυκό» νερό αποτελεί επίσης μικρό ποσοστό στον υδρολογικό κύκλο (σχήμα 3.1), ο κίνδυνος της περαιτέρω μείωσής του εξαιτίας της αλόγιστης χρήσης και των επεμβάσεων στο ευρύτερο περιβάλλον είναι ορατός.



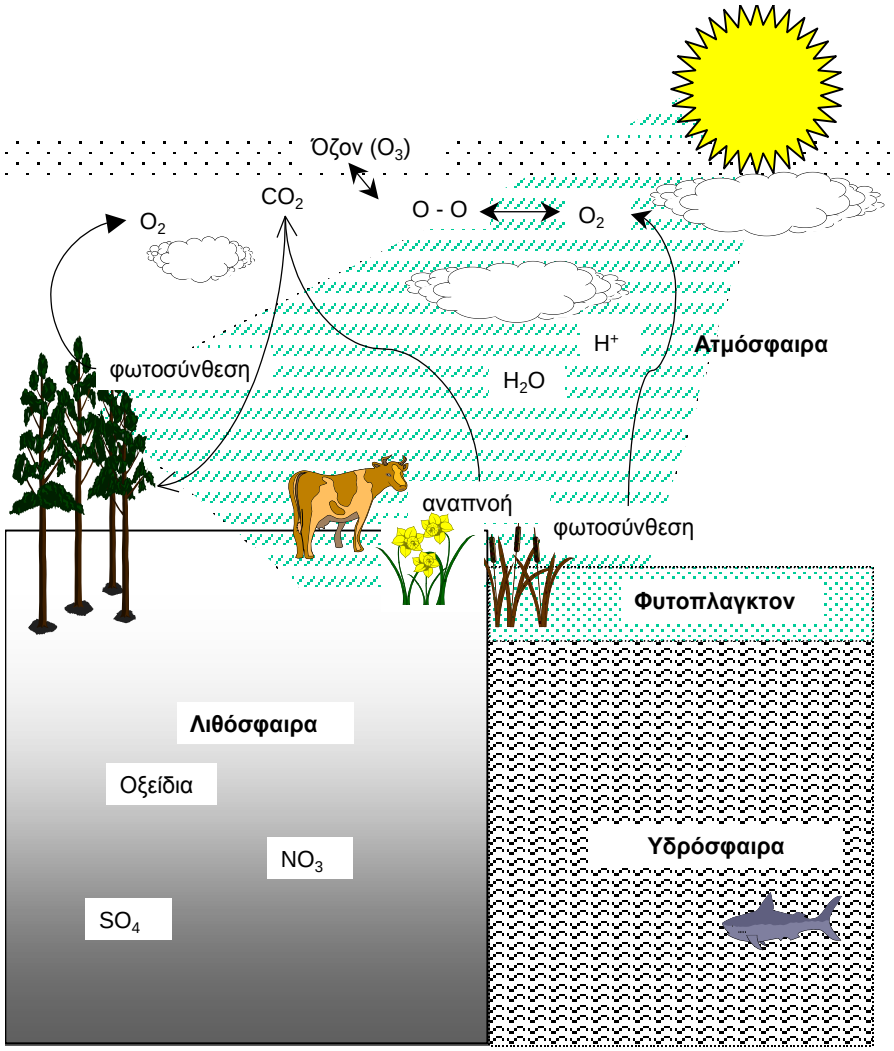
Σχήμα 3.1. Ο υδρολογικός κύκλος

Υπολογίζεται ότι το 20% περίπου του νερού που προέρχεται από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και πέφτει στο έδαφος καταλήγει στη θάλασσα, ενώ το υπόλοιπο 80% φορτίζει τις επιφανειακές και υπόγειες υδατοσυλλογές (Odum, 1997). Η υπέρμετρη, όμως, άντληση των υπόγειων δεξαμενών για να ικανοποιηθούν οι αρδευτικές (εντατική καλλιέργεια), βιομηχανικές και αστικές ανάγκες, σε συνδυασμό με τις αποξηράνσεις φυσικών υδατοσυλλογών, την καταστροφή δασικών εκτάσεων και την κατασκευή αποστραγγιστικών καναλιών, οδηγούν στην μείωση των αποθεμάτων του γλυκού νερού, το οποίο ακόμη και σε περιοχές με υψηλή βροχόπτωση καταλήγει στη θάλασσα, χωρίς να γίνεται εμπλουτισμός των υπόγειων δεξαμενών. Η εντατική άρδευση, επιπρόσθετα, προκαλεί την **αλάτωση** των

καλλιεργούμενων εδαφών εξαιτίας της εκτεταμένης εξάτμισης του νερού, ιδίως σε περιοχές με θερμό και ξηρό κλίμα.

3.2 ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Η κύρια δεξαμενή οξυγόνου είναι η ατμόσφαιρα. Εκτός από τη στοιχειακή του μορφή (O_2), το οξυγόνο στην ατμόσφαιρα συναντάται είτε με τη μορφή υδρατμών (H_2O), είτε με τη μορφή οξειδίων ανόργανων στοιχείων με κυρίαρχη την ένωσή του ως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Η σχέση, άλλωστε, του οξυγόνου με το διοξείδιο του άνθρακα διέπεται από συνεχή εναλλαγή η οποία καθορίζεται από βιολογικούς παράγοντες διαμέσου της φωτοσύνθεσης των φυτών και της αναπνοής φυτών και ζώων. Η ισορροπία στη σχέση αυτών των λειτουργιών επιτρέπει τη σταθερή παρουσία του οξυγόνου στην ατμοσφαιρική του δεξαμενή. Ταυτόχρονα όμως, στην ατμόσφαιρα και κάτω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, οι υδρατμοί διασπώνται σε υδρογόνο και οξυγόνο. Ένα μέρος του υδρογόνου χάνεται στο διάστημα, ενώ το υπόλοιπο επανενώνεται με το οξυγόνο για το σχηματισμό νερού. Μέρος του ελεύθερου οξυγόνου οξειδώνει ανόργανα στοιχεία όπως Fe, Mn ή ενώσεις όπως CO, H_2S (κυρίως ηφαιστειακής προέλευσης) και μετακινείται από την ατμοσφαιρική του δεξαμενή.



Σχήμα 3.2. Βιογεωχημικός κύκλος του οξυγόνου.

Στο επίπεδο της στρατόσφαιρας (10-40 Km από το φλοιό της Γης), το μοριακό οξυγόνο διασπάται με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας σε δύο ελεύθερα άτομα οξυγόνου. Το άτομο οξυγόνου ενώνεται άμεσα με το O_2 και σχηματίζεται το όζον (O_3), ενώ ταυτόχρονα το τελευταίο διασπάται (αμφίδρομη αντίδραση) προς μοριακό και ατομικό οξυγόνο.

Το όζον θεωρείται τοξικό στοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς επειδή προκαλεί ερεθισμό των οφθαλμών και του αναπνευστικού συστήματος και καταστροφή των φυτών. Στο επίπεδο όμως της στρατόσφαιρας η στιβάδα του όζοντος λειτουργεί ευεργετικά για τους ζωντανούς οργανισμούς επειδή παίζει το ρόλο του προστατευτικού καλύμματος απέναντι στη βλαπτική υπεριώδη ακτινοβολία. Τα τελευταία χρόνια (>1985) παρατηρήθηκε **λέπτυνση της στιβάδας του όζοντος** («τρύπα του όζοντος») πάνω από την Ανταρκτική. Το γεγονός αποδόθηκε (Smith and Smith, 1998) -εξαιτίας της ανίχνευσης μονοξειδίου του χλωρίου (ClO) που διασπά το όζον- στη ρύπανση της ατμόσφαιρας. Το ClO προέρχεται από τους χλωροφθοράνθρακες (CFCs) που χρησιμοποιούνται ως αεριοπροωθητικά, ψυκτικά ή διαλυτικά μέσα. Λέπτυνση της στιβάδας του όζοντος προκαλεί, επίσης, το μεθάνιο (CH_4), καθώς και τα οξείδια του αζώτου (N_xO) που προέρχονται από την απονιτροποίηση των συνθετικών αζωτούχων λιπασμάτων. Τα N_xO στην τροπό-σφαιρα (έως 10 Km από την επιφάνεια της Γης) καθώς και ορισμένοι υδρογονάνθρακες αντιδρούν με το O_2 σχηματίζοντας O_3 καθώς και άλλους ρύπους (αλδεϋδες, ακετυλονιτρίλια κ.ά.) που συντελούν στην ανάπτυξη **του φωτοχημικού νέφους**.

Εξαιτίας της οξειδωτικής ικανότητάς του, το οξυγόνο συναντάται στα οικοσυστήματα με τη μορφή νιτρικών, θειικών, ανθρακικών, φωσφορικών, πυριτικών κ.ά. ενώσεων. Το οξυγόνο στις περιπτώσεις αυτές παραμένει δεσμευμένο στα οικοσυστήματα και επανέρχεται στην ατμόσφαιρα διαμέσου της αναπνοής των φυτών και των ζώων ως CO_2.

3.3 ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

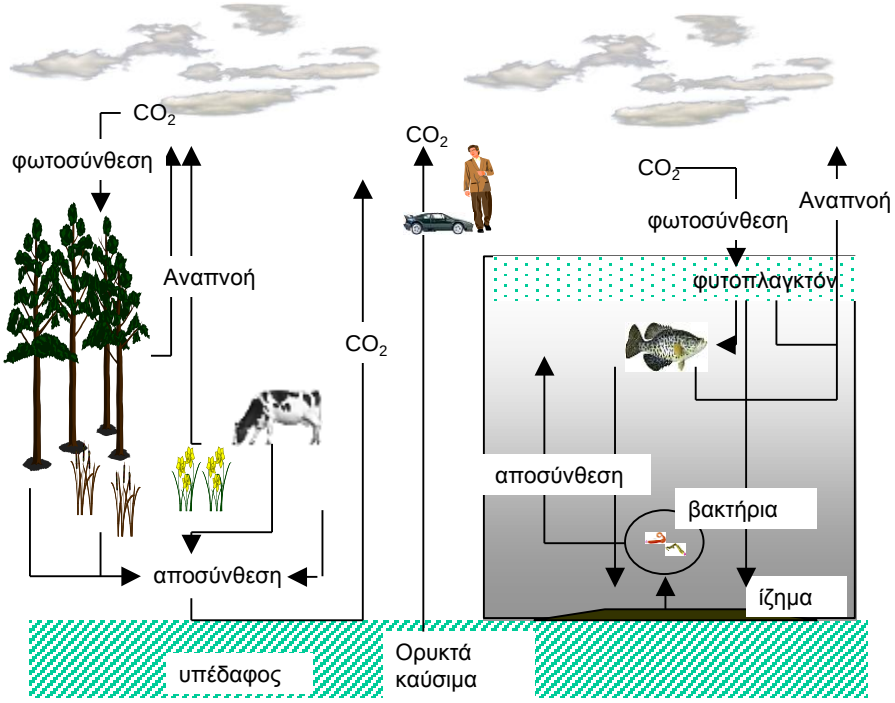
Ο άνθρακας αποτελεί κύριο συστατικό όλων των οργανικών ενώσεων και συμμετέχει ως διοξείδιο του άνθρακα στην κυρίαρχη διαδικασία δέσμευσης της ηλιακής ενέργειας, δηλαδή τη φωτοσύνθεση. Στον κύκλο του άνθρακα υπάρχει συνεχής εναλλαγή μεταξύ των οργανικών και ανόργανων μορφών του. Η κύρια ανόργανη μορφή του (CO_2) ανάγεται σε οργανική διαμέσου της φωτοσύνθεσης και η οργανική οξειδώνεται σε ανόργανη μορφή (πάλι ως CO_2) διαμέσου της αναπνοής των φυτών και των ζώων. Επειδή η οξειδωτική διεργασία της οργανικής μορφής του άνθρακα (αναπνοή) είναι εξώθερμος, η διαδικασία θεωρείται και ως "επιστροφή" της ενέργειας που δεσμεύτηκε κατά τη φωτοσύνθεση. Εξαιτίας της "άμεσης" σύνδεσης του άνθρακα με τη ροή της ενέργειας, η **παραγωγικότητα** των οικοσυστημάτων εκφράζεται συνήθως ως γραμμάρια C/τετραγωνικό μέτρο/έτος.

Ο άνθρακας διαθέτει τόσο ατμοσφαιρική όσο και υδροσφαιρική και λιθοσφαιρική δεξαμενή (Σχήμα 3.3).

Η ατμοσφαιρική δεξαμενή θεωρείται μικρή συγκριτικά με τις άλλες, αλλά ταυτόχρονα και ο χώρος όπου συμβαίνουν έντονες μεταβολές στις συγκεντρώσεις του άνθρακα κατά τη διάρκεια των τελευταίων 2 αιώνων. Στην ατμοσφαιρική του δεξαμενή συναντάται κυρίως με τη μορφή του CO_2 (345 ppm) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις ως CH_4 (1,6 ppm) και CO (0,1 ppm), (Odum, 1997). Δεδομένου ότι η παρουσία του CO_2 διέπεται από τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα και την αναπνοή των φυτών, οι συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα ποικίλουν κατά τη διάρκεια του 24ώρου. Πηγές CO_2 είναι τα φυτά και τα ζώα με την αναπνοή τους, η οξείδωση οργανικής ύλης και οι εκπομπές των ηφαιστείων. Το CH_4 και το CO προέρχονται από την ατελή αποσύνθεση οργανικού υλικού, οξειδώνονται εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και μετατρέπονται σε CO_2. Το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί προϊόν της

ατελούς καύσης των ορυκτών καυσίμων (ιδίως στους κινητήρες των αυτοκινήτων) και είναι δηλητηριώδες.

Σημαντικές πηγές μεθανίου αποτελούν οι υγρότοποι (ιδίως οι ορυζώνες), εξαιτίας της δράσης αναερόβιων βακτηρίων και τα βοοειδή, εξαιτίας της δραστηριότητας των βακτηρίων της μεγάλης κοιλίας.



Σχήμα 3.3. Βιογεωχημικός κύκλος του άνθρακα.

Η μεθανογένεση αυτή (1) και (2) αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της συσχέτισης του μεθανίου με την εμφάνιση του **φαινομένου του θερμοκηπίου**.

$$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (2)$$

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου συνίσταται στην ικανότητα της ατμόσφαιρας της Γης να επιτρέπει μεν στην ηλιακή ενέργεια να προσπίπτει ως ακτινοβολία στην επιφάνεια του πλανήτη αλλά ν' αποτρέπει τη διάχυσή της στο Σύμπαν ως θερμότητα. Κύριοι συντελεστές αυτής της λειτουργίας είναι το CO_2 και οι υδρατμοί. Η αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 στην ατμόσφαιρα, εξαιτίας της επέμβασης του ανθρώπου στη λιθοσφαιρική του κυρίως δεξαμενή (ορυκτά καύσιμα), οδήγησε στην άνοδο της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1ºC στη διάρκεια του περασμένου αιώνα.

Στην υδροσφαιρική του δεξαμενή, ο άνθρακας συναντάται ως ανόργανος με τη μορφή ανθρακικών ή όξινων ανθρακικών ιόντων στο νερό και ως ανθρακικό ασβέστιο είτε στα ιζήματα είτε ως συστατικό του σκελετού και του περιβλήματος υδρόβιων οργανισμών (π.χ. μαλάκια).

Όταν το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται στο νερό (3) προκύπτει το διιστάμενο ανθρακικό οξύ (4) σύμφωνα με τα ακόλουθα:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \quad (3)$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^= \quad (4)$$

Όταν υπάρχει ασβέστιο, δημιουργείται το σχεδόν αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο (5) το οποίο καθιζάνει στον πυθμένα των υδατοσυλλογών δεσμεύοντας κατ' αυτόν τον τρόπο άνθρακα:

$$Ca^{2+} + CO_3^{=} \leftrightarrow CaCO_3 \qquad (5)$$

Στις περιπτώσεις εκείνες που στα υδάτινα οικοσυστήματα παρατηρείται έντονη φωτοσυνθετική δραστηριότητα (άνθιση του ύδατος), η δέσμευση του CO_2 οδηγεί στην ιζηματοποίηση του ασβεστίου και στην αύξηση του pH του νερού.

Στην οργανική του μορφή ο άνθρακας συναντάται στα ιζήματα των υδάτινων οικοσυστημάτων, όπου σχηματίζονται τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, άνθρακας).

Στη λιθοσφαιρική του δεξαμενή ο άνθρακας απαντάται στις ανόργανες μορφές του ως άλας ($CO_3^{=}$, HCO_3^{-}) και στην οργανική του μορφή ως νεκρή οργανική ύλη και ορυκτά καύσιμα. Η μετατροπή των οργανικών μορφών άνθρακα σε CO_2 γίνεται είτε με τη βιολογική οξείδωση, είτε με την καύση.

3.4 ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Το άζωτο (N_2) ως στοιχείο αποτελεί το 79% της ατμόσφαιρας. Παρά την κυρίαρχη όμως παρουσία του, η διαθεσιμότητά του στους ζωντανούς οργανισμούς για τον σχηματισμό των απαραίτητων πρωτεϊνών περιορίζεται από το γεγονός ότι πρώτα απαιτείται η μετατροπή του σε δεσμεύσιμη μορφή (σχήμα 3.4). Η μετατροπή αυτή και η **δέσμευση** του αζώτου πραγματοποιείται με δύο κυρίως τρόπους:

- Με την επίδραση της κοσμικής ακτινοβολίας ή της ενέργειας των μετεωρολογικών φαινομένων (κεραυνοί, αστραπές), το άζωτο της ατμόσφαιρας ενώνεται με το οξυγόνο και το υδρογόνο με αποτέλεσμα τη δημιουργία νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων τα οποία καταπίπτουν στην επιφάνεια της Γης ως αμμωνία και νιτρικό οξύ. Εκτιμάται ότι περίπου 0,89 Kg N/ στρέμμα προσπίπτει στην επιφάνεια του πλανήτη κατ' αυτόν τον τρόπο (Smith and Smith, 1998).
- Με βιολογική δέσμευση, που πραγματοποιείται από συμβιωτικά βακτήρια σε συνδυασμό με ψυχανθή φυτά, από μη συμβιωτικά βακτήρια στα ριζίδια άλλων φυτών καθώς και από τα κυανοβακτήρια των υδάτινων οικοσυστημάτων (blue-green algae) τα οποία θεωρούνται φύκη. Η δέσμευση πραγματοποιείται με τη διάσπαση του μοριακού αζώτου σε δύο ελεύθερα άτομα αζώτου, τα οποία σε συνδυασμό με το υδρογόνο σχηματίζουν δύο μόρια αμμωνίας. Εκτιμάται ότι βιολογικά δεσμεύονται περίπου 10 – 20 Kg N/ στρέμμα, ετησίως.

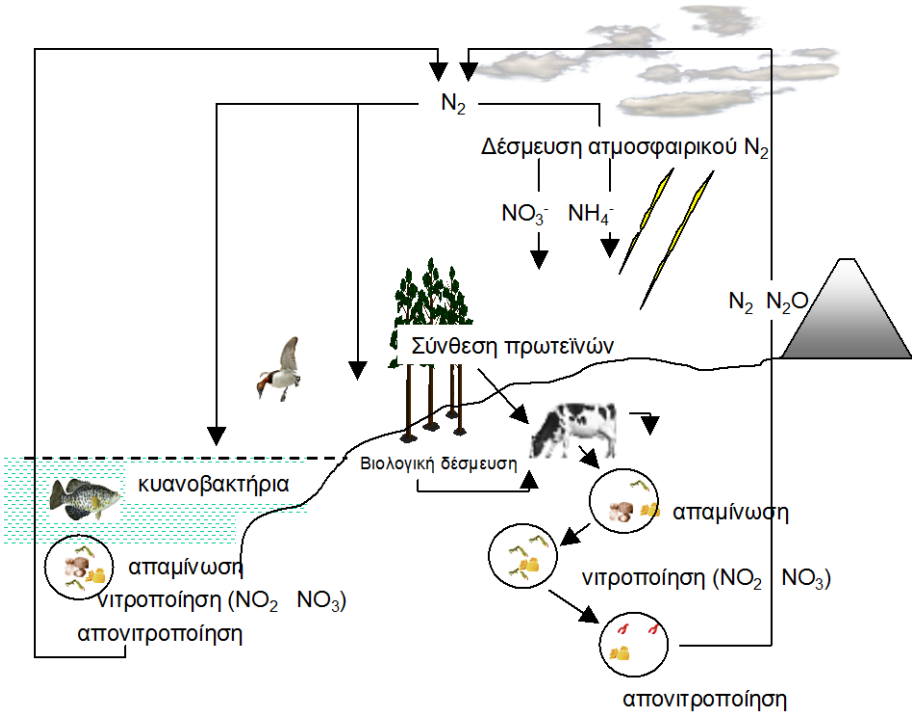
Το δεσμευμένο πλέον άζωτο συμμετέχει στο σχηματισμό των αζωτούχων οργανικών ενώσεων και αποδεσμεύεται διαμέσου της νεκρής οργανικής ύλης (οργανικά απόβλητα, νεκροί οργανισμοί). Η πορεία της **αποδέσμευσης** του αζώτου από την οργανική του μορφή σε ανόργανη - διαθέσιμη στα φυτά (πρωτογενείς παραγωγούς) - μορφή ή σε μοριακό άζωτο, γίνεται με τη βοήθεια των αποσυνθετών οργανισμών διαμέσου των διαδικασιών της απαμίνωσης, της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης:

- Κατά τη διαδικασία της **απαμίνωσης** οι αποσυνθέτες οργανισμοί αποσπούν από το οργανικό αζωτούχο μόριο την αμινοομάδα και σχηματίζουν αμμωνία. Το άζωτο με τη μορφή της αμμωνίας, είναι πλέον διαθέσιμο να επανεισαχθεί διαμέσου των φυτών στις τροφικές αλυσίδες.
- Η **νιτροποίηση** αποτελεί τη διαδικασία οξείδωσης της αμμωνίας αρχικά σε νιτρώδη και στη συνέχεια σε νιτρικά. Η διαδικασία της νιτροποίησης πραγματοποιείται από δύο ομάδες μικροοργανισμών ως ακολούθως:

$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 2H^+$ (Nitrosomonas)

$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$ (Nitrobacteria)

Το άζωτο με τη μορφή νιτρικών είναι πλέον διαθέσιμο στα φυτά για το σχηματισμό αζωτούχων οργανικών ενώσεων (πρωτεΐνες) και διαμέσου των φυτοφάγων ζώων εισέρχεται στις τροφικές αλυσίδες. Κατά τη διαδικασία της μετατροπής της αμμωνίας σε νιτρώδη απελευθερώνεται και το αέριο N_2O (νιτρώδες οξείδιο) ως προϊόν ατελούς οξείδωσης.



Σχήμα 3.4. Ο βιογεωχημικός κύκλος του αζώτου.

- Η **απονιτροποίηση** αποτελεί τη διαδικασία μετατροπής των νιτρικών σε αέριο στοιχειακό άζωτο. Η διαδικασία πραγματοποιείται κυρίως από βακτήρια του γένους Pseudomonas κάτω από αναερόβιες συνθήκες όπου τα νιτρικά υποκαθιστούν το O_2 ως οξειδωτικό για την αναπνοή:

$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$ (Pseudomonas)

Κατά τη διαδικασία της απονιτροποίησης παράγεται επίσης N_2O σε ποσότητες που αυξάνονται ανάλογα με το ρυθμό της. Το αέριο αυτό είναι αρκετά αδρανές και αποτελεί την πλέον διαδεδομένη, μετά το N_2, μορφή αζώτου στην ατμόσφαιρα, όπου συγκεντρώνεται στα ανώτερα τμήματά της (στρατόσφαιρα) και εμπλέκεται στη δομή της οζονόσφαιρας.

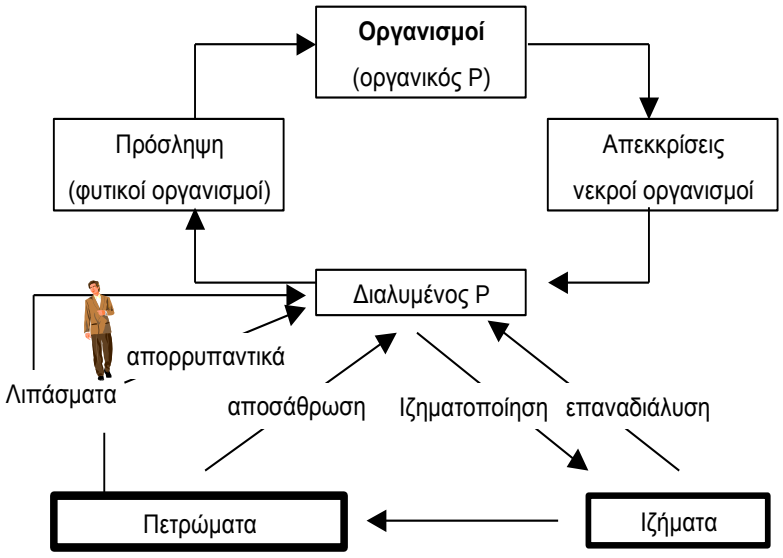
3.5 ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Ο φωσφόρος αποτελεί σημαντικό στοιχείο της αναπαραγωγής και του μεταβολισμού των κυττάρων. Περιέχεται στα μόρια της τριφωσφορικής (ATP), διφωσφορικής (ADP) και μονοφωσφορικής (AMP) αδενοσίνης που αποτελούν ενεργειακούς μεταφορείς, καθώς επίσης και στα μόρια του DNA και RNA που περιέχουν και μεταφέρουν τους γενετικούς κώδικες.

Η μεγαλύτερη δεξαμενή αποθήκευσης του φωσφόρου είναι η λιθοσφαιρική εξαιτίας του γεγονότος ότι οι ενώσεις του φωσφόρου χαρακτηρίζονται από τη μικρή διαλυτότητά τους στο νερό και τη χαμηλή τους πτητικότητα. Η μετακίνηση του φωσφόρου μεταξύ των δεξαμενών υπακούει περισσότερο σε φυσικά φαινόμενα (αποσάθρωση και έκπλυση εδαφών, ιζηματοποίηση, άνεμο,ι κ.λ.π.) και εξαρτάται από τις μετακινήσεις των σωματιδίων μέσα στα οποία εμπεριέχεται (σχήμα 3.5). Χαρακτηριστικό του βιογεωχημικού κύκλου του φωσφόρου είναι η έλλειψη ατμοσφαιρικής δεξαμενής. Στην ατμόσφαιρα ο φωσφόρος συναντάται αποκλειστικά ως περιεχόμενο των αιωρούμενων σωματιδίων (σκόνη).

Στα υδάτινα οικοσυστήματα ο φωσφόρος συγκεντρώνεται στα ιζήματα και ελάχιστα είναι διαθέσιμος σε διαλυτή μορφή στο νερό. Η ιζηματοποίηση του φωσφόρου ευνοείται από τη μετατροπή των φωσφορικών ιόντων σε δυσδιάλυτα άλατα μετάλλων όπως το ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe) και αργίλιο (Al). Μόνο κάτω από αναερόβιες συνθήκες, στον πυθμένα των υδατοσυλλογών ο φωσφόρος απελευθερώνεται και εισέρχεται στην υδάτινη μάζα (Ricklefs, 1996). Δεδομένου ότι οι φυτικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν αναλογικά το άζωτο και το φωσφόρο, η χαμηλή συγκέντρωση του τελευταίου λειτουργεί ως **περιοριστικός παράγοντας** και έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της ανάπτυξης των υδρόβιων φυτικών οργανισμών.

Στο έδαφος, ο φωσφόρος απαντάται σε ανόργανη και οργανική μορφή. Από το σύνολο του ανόργανου φωσφόρου που απαντάται ως PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, διαθέσιμη στους φυτικούς οργανισμούς είναι μόνο το πολύ μικρό ποσοστό του διαλυμένου στο νερό του εδάφους φωσφόρου. Τα φυτά προσλαμβάνουν τον φωσφόρο από το έδαφος (Chapman and Reiss, 1992) ως HPO_4^{2-} (pH>7) ή ως $H_2PO_4^-$ (pH<7). Στους οργανισμούς ο φωσφόρος απαντάται ως PO_4^{3-} σε διάφορες ενώσεις όπως τα νουκλεϊνικά οξέα, οι φωσφοριωμένοι υδατάνθρακες και τα λιπίδια. Η νεκρή οργανική ύλη μετατρέπεται σε ανόργανη από τους αποσυνθέτες οργανισμούς και ο φωσφόρος είναι εκ νέου διαθέσιμος στα φυτά.



Σχήμα 3.5. Ο βιογεωχημικός κύκλος του φωσφόρου.

Η ανθρώπινη παρέμβαση στον κύκλο του φωσφόρου συνίσταται στη χρήση και εμπλουτισμό των καλλιεργούμενων εδαφών με χημικά λιπάσματα τα οποία περιέχουν φωσφόρο και στη χρήση φωσφορικών ενώσεων ως αποσκληρυντικών του νερού στη σύσταση των απορρυπαντικών. Η πηγή φωσφόρου στην περίπτωση των λιπασμάτων είναι

τα φυσικά πετρώματα, γεγονός το οποίο σημαίνει τη διαταραχή της κατεξοχήν δεξαμενής αποθήκευσής του. Επιπλέον, η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων εξισορροπεί μεν την έλλειψη φωσφόρου στις εντατικές καλλιέργειες φυτών (εξάλειψη του φωσφόρου ως περιοριστικού παράγοντα), αλλά η υπερβολική χρήση λιπασμάτων σε συνδυασμό με την έκπλυση των εδαφών οδηγούν μεγάλες ποσότητες φωσφόρου στα υδάτινα οικοσυστήματα με αποτέλεσμα τον **ευτροφισμό** τους και την εμφάνιση του φαινομένου της «**άνθισης του ύδατος**». Το ίδιο αποτέλεσμα προκαλείται και από τα απορρυπαντικά, τα οποία διαμέσου των αποχετευτικών αγωγών καταλήγουν επίσης στα υδάτινα οικοσυστήματα.

3.5 ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Το θείο αποτελεί σημαντικό στοιχείο για τη διαβίωση των φυτικών και ζωικών οργανισμών εξαιτίας της συμμετοχής του σε πλήθος βιοχημικών αντιδράσεων. Όπως και το άζωτο, το θείο συμμετέχει στο σχηματισμό των πρωτεϊνών και η ιδιότητα του να σχηματίζει ποικίλες ενώσεις κάνει περισσότερο πολύπλοκο τον βιογεωχημικό του κύκλο.

Στην ατμόσφαιρα, το θείο προέρχεται από ποικίλες πηγές όπως από την καύση των ορυκτών καυσίμων, τις ηφαιστειακές εκρήξεις και την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων. Η κύρια μορφή με την οποία το θείο εισέρχεται στην ατμοσφαιρική του δεξαμενή είναι το υδρόθειο (H_2S) το οποίο γρήγορα οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου (SO_2) που είναι ευδιάλυτο στο νερό και έτσι σύντομα επιστρέφει με τις βροχοπτώσεις στην επιφάνεια της Γης με τη μορφή αραιού θειικού οξέως (σχήμα 3.6).

Οι ευδιάλυτες μορφές θείου προσλαμβάνονται από τα φυτά και χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό θειούχων αμινοξέων, αν και πολλοί φυτικοί οργανισμοί έχουν την ικανότητα τα δεσμεύουν θείο από την ατμόσφαιρα. Με τις απεκκρίσεις των ζώων και τον θάνατο των φυτικών και ζωικών οργανισμών, το θείο επιστρέφει στο έδαφος ή στην υδρόσφαιρα. Η αποσύνθεση της οργανικής ύλης από τα βακτήρια απελευθερώνει το θείο, ως σουλφυδριλική ρίζα (-SH) οπότε προκύπτει υδρόθειο το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται σε θειικά ιόντα.

Σε αναερόβιες συνθήκες, τα θειικά όπως και τα νιτρικά ιόντα χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς για την αποδόμηση των υδατανθράκων (1):

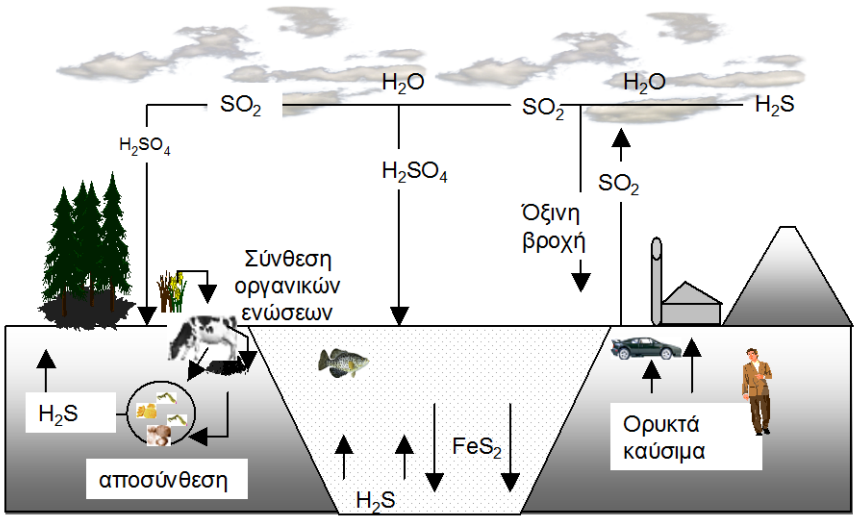
$$2CH_2O + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

Το υδρόθειο που προκύπτει, σχηματίζει ενώσεις με πολλά μέταλλα τα οποία στην περίπτωση των υδάτινων οικοσυστημάτων καθιζάνουν στον πυθμένα (2)(3).

$$3H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S + 6H_2O \qquad (2)$$

$$S + FeS \rightarrow FeS_2 \qquad (3)$$

Σε αερόβιο περιβάλλον, το υδρόθειο οξειδώνεται από τους μικροοργανισμούς (θειοβακτήρια, Thiobacillus) με αποτέλεσμα την παραγωγή θειικού οξέος.



Σχήμα 3.6. Ο βιογεωχημικός κύκλος του θείου.

Η πλέον σημαντική επέμβαση του ανθρώπου στον βιογεωχημικό κύκλο του θείου γίνεται με την καύση των ορυκτών καυσίμων που έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα. Το SO_2 είναι τοξικό τόσο για τους φυτικούς, όσο και για τους ζωικούς οργανισμούς (προσβάλλει το αναπνευστικό σύστημα). Εξαιτίας δε της διαλυτότητάς του στο νερό, γρήγορα επιστρέφει στην επιφάνεια της Γης με τη μορφή της **όξινης βροχής**. Το φαινόμενο οφείλεται στη συνολική παρουσία διαφόρων οξειδίων, κυρίως του αζώτου και του θείου, στο βρόχινο νερό. Εμφανίζεται ιδιαίτερα σε βιομηχανικές και μεγάλες αστικές περιοχές όπου πραγματοποιείται μεγάλη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων και συνίσταται σε βροχοπτώσεις με πολύ χαμηλό (όξινο) pH, όταν νερό της βροχής σε περιοχές χωρίς ιδιαίτερη ατμοσφαιρική ρύπανση έχει pH ≈ 5,6. Η όξινη βροχή θεωρείται υπεύθυνη για την καταστροφή καλλιεργειών και δασών αλλά και για την οξίνιση πολλών λιμναίων οικοσυστημάτων.