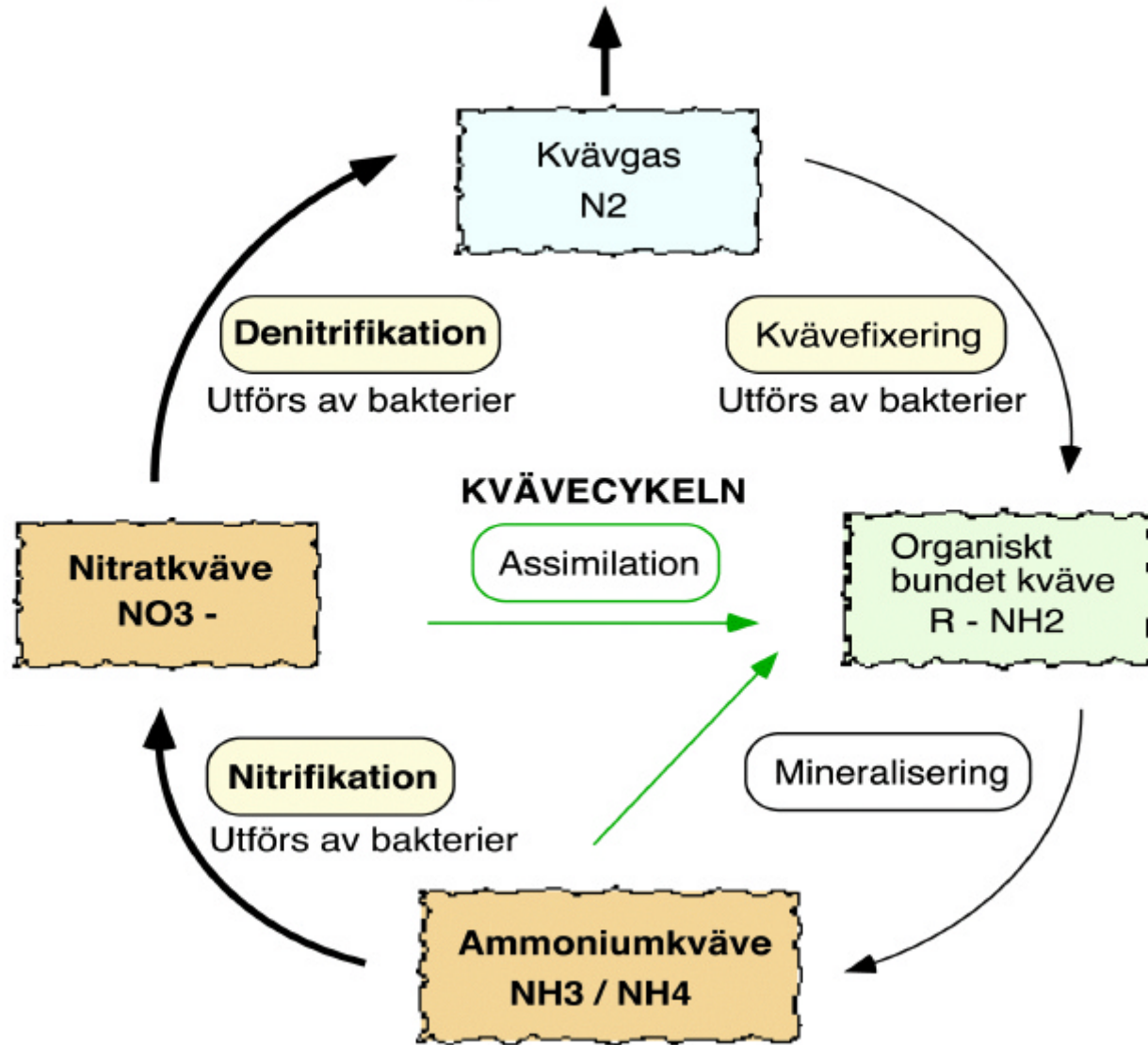


Kväve – former och transformering

Lars Leonardson
Ekologiska inst/Limnologi
Lunds universitet

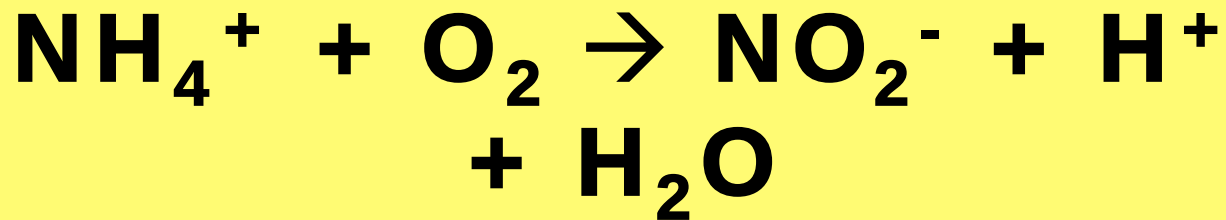
Kvävgas till atmosfären



Nya pusselbitar i kvävet's kretslopp

- Anaerob ammoniumoxidation
- Oxidation av metan genom denitrifikation
- Denitrifikation i nitratfria miljöer

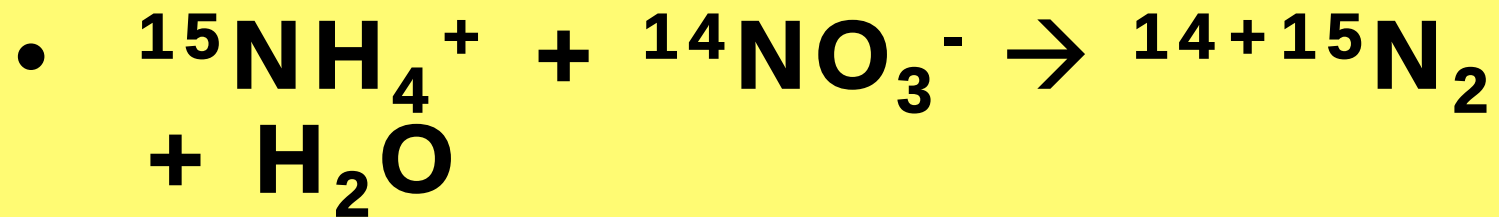
Aerob **ammonium oxidation**



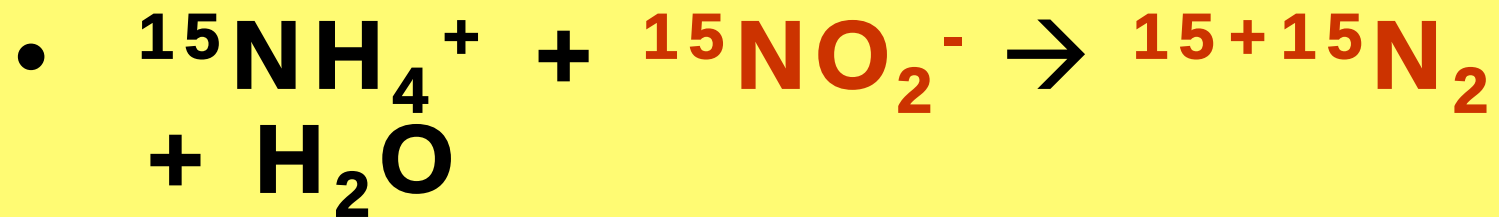
**Anaerob
AmmoniumOxidation**

= AnAmmOx

1. Anammox med nitrat eller nitrit till kvävgas

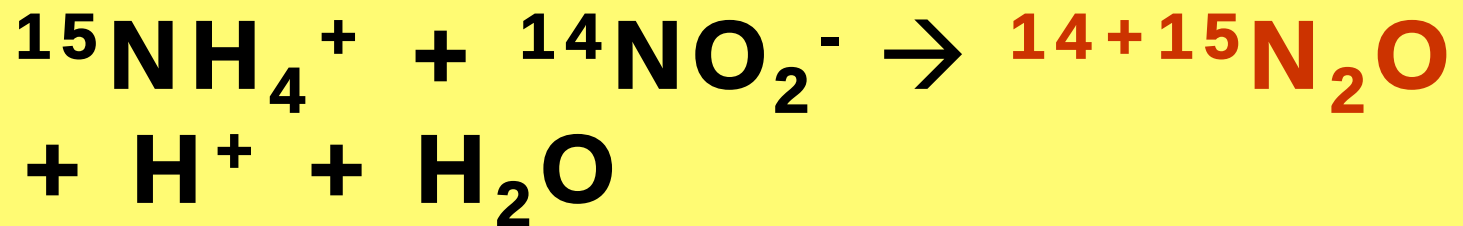


(van de Graaf et al. 1995)



(Davies et al. 2005, Strous et al. (2006))

2. Anammox med med nitrit till lustgas



(Davies et al. 2005)

3. Anammox med mangan till nitrat

- $\text{NH}_4^+ + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+}$
(Bartlett et al. 2005)

Redox-stegen

- $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ **Hög e^- -affinitet**
- $2\text{NO}_3^- + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2$
- $\text{Mn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
- $\text{NO}_3^- + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+$
- $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- $2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- $\text{SO}_4^{2-} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{S}$
- $\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$ **Låg e^- -affinitet**

Historien bakom I

Kuznetsov (1970): bakterier kan vinna energi genom att **oxidera oorganiska svavelföreningar i anaerob miljö, t ex S_2O_3^- , till sulfat genom att utnyttja NO_3^- som electronacceptor:**

- $\text{S} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{N}_2$

Anaeroba kemolitotrofa bakterier

Thiobacillus denitrificans

Historien bakom II

Broda (1977) "Two kinds of lithotrops missing in nature." Z. Allg. Mikrobiol. 17:491-493.

Diskuterar utifrån termodynamiska och energimässiga överväganden oxidation av NH_4^+ till N_2 med NO_3^- , CO_2 eller O_2 .

Historien bakom III

1990 diskuterar **van de Graaf, Mulder, Slijkhuis, Robertson & Kuenen** möjligheten att det kan ske "Anoxic ammonium oxidation", föreslår att **ammonium kan vara elektrondonator för denitrifikation** (N_2), i Proc. 5th European Congress on Biotechnology.

Genombrottet

1995: van de Graaf et al. och Mulder et al. (forskargrupp vid Delft univ, Holland)

- Anammox experimentellt visad;
 $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$
- Mikrobiell process
- Processen döps till **Anammox** och patenteras!!

De nya processerna I

Flera forskargrupper (t ex **Davies et al. 2005**, **Zhu Jing-ping et al. 2006**) visar att oxidation med nitrit är den dominerande och mest energigivande processen.



Nitrat av underordnad betydelse

De nya processerna I I

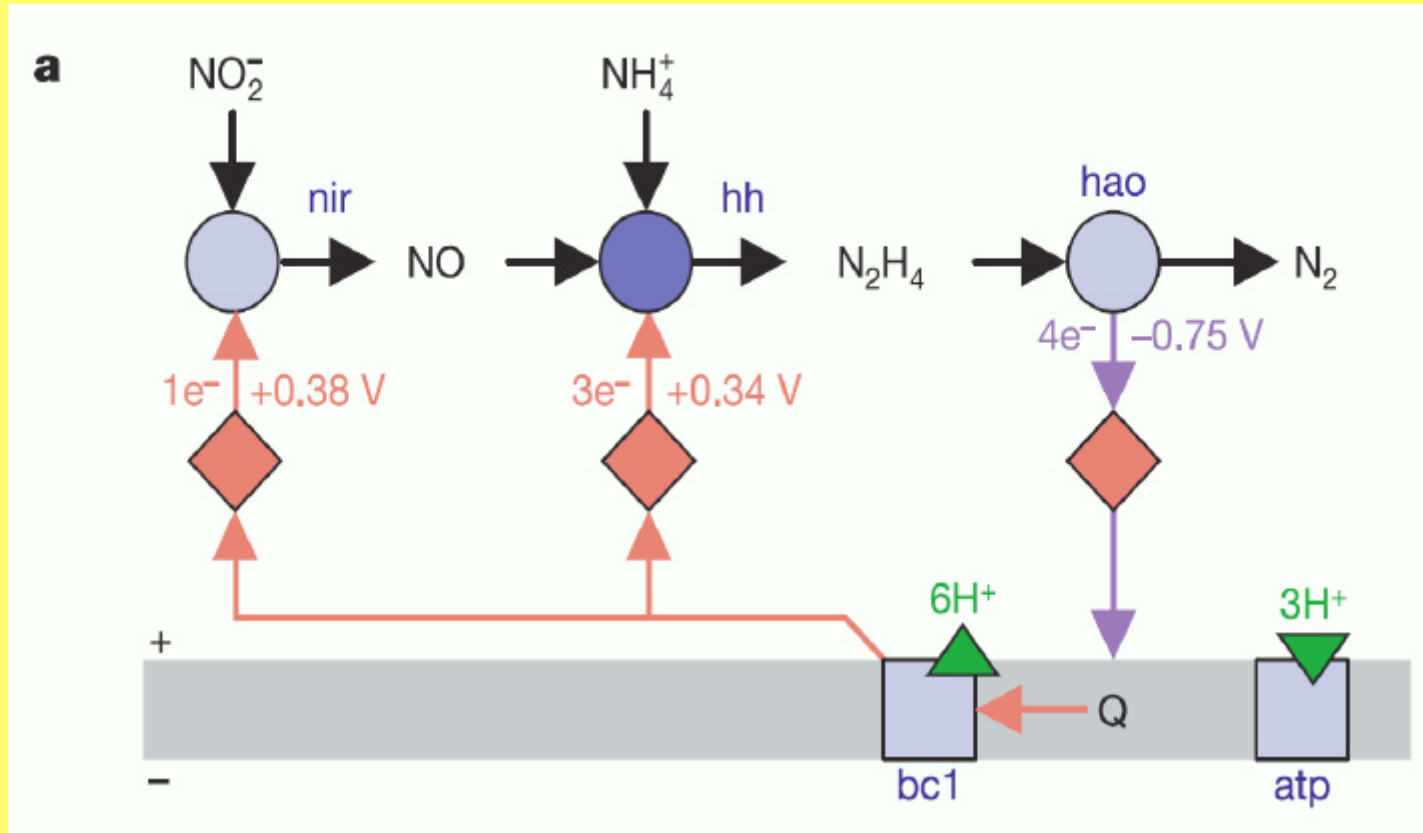
Anammox med manganoxid

- **Bartlett et al.** diskuterar denna process på ASLO-konferens i Spanien 2005.
- Forskargrupp vid Göteborgs univ studerar processen i Gullmarsfjorden (**Hulth m fl**).

Anammox-bakterierna

- Ordning: Planktomycetales
- Anaeroba autotrofa kemolitotrofa
- Flera kandidater
- En art *Kuenenia stuttgartiensis*
- **Hela genomet** kartlagt av Strous et al. (2006). Metaboliska processer klarlagda med molekylärbiologiska metoder.

AnAm mOx



Metabolic pathways of *K. stuttgartiensis* inferred from the present genomic data, previous experimental evidence and thermodynamic calculations. From Strous et al. (2006)

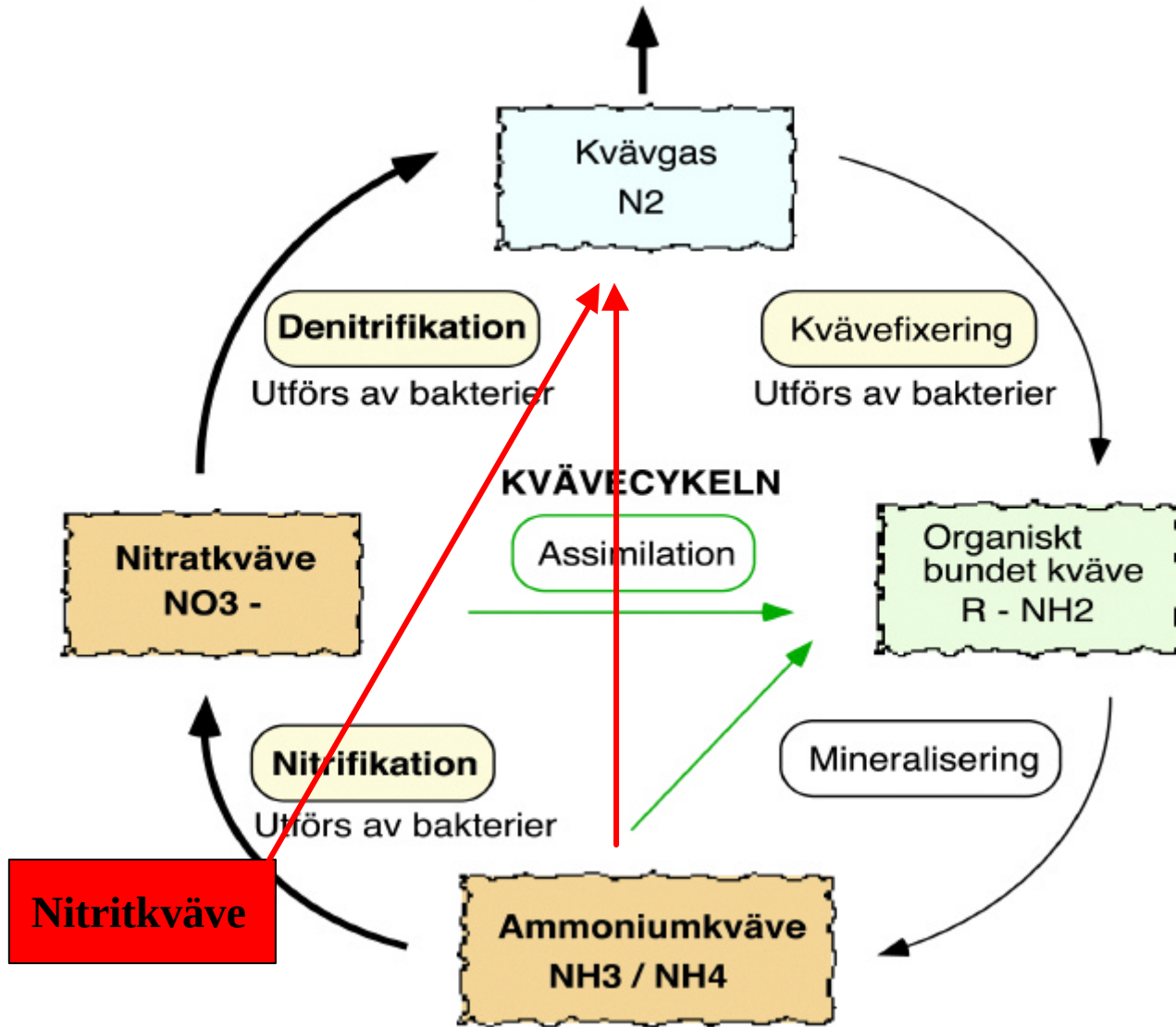
Var har Anammox påträffats?

- Avloppsslam
- Marina miljöer: kemoklinen i Svarta havet, marina sediment, under kemoklinen i Golfo Dulce vid Costa Rica, Gullmarsfjorden. "Där man har letat efter processen."
- Anses finnas i limniska sediment

Betydelse

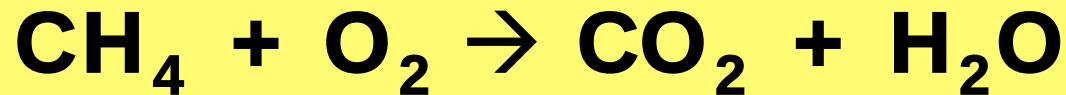
- I marina miljöer - anammox (NO_2^- , NO_3^-) bidrar med **30-50 %** av omvandlingen av kväveföreningar till kvävgas i världens oceaner (**Devol 2004**).
- I limniska miljöer - okänd, brist på data.
- Anammox med MnO_2 - okänd, brist på data.

Kvävgas till atmosfären



Oxidation av metan genom denitrifikation

- Traditionell **aerob** oxidation med syrgas



- **Nyhet:** **anaerob** oxidation med nitrat eller nitrit till kvävgas (Raghoebarsing et al. 2006)

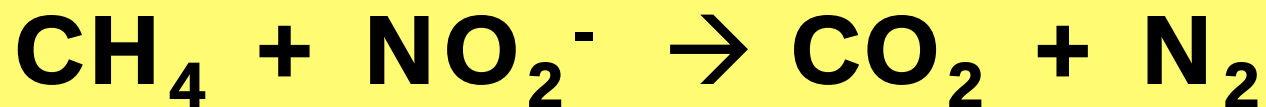
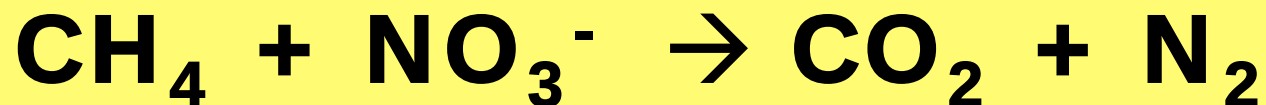
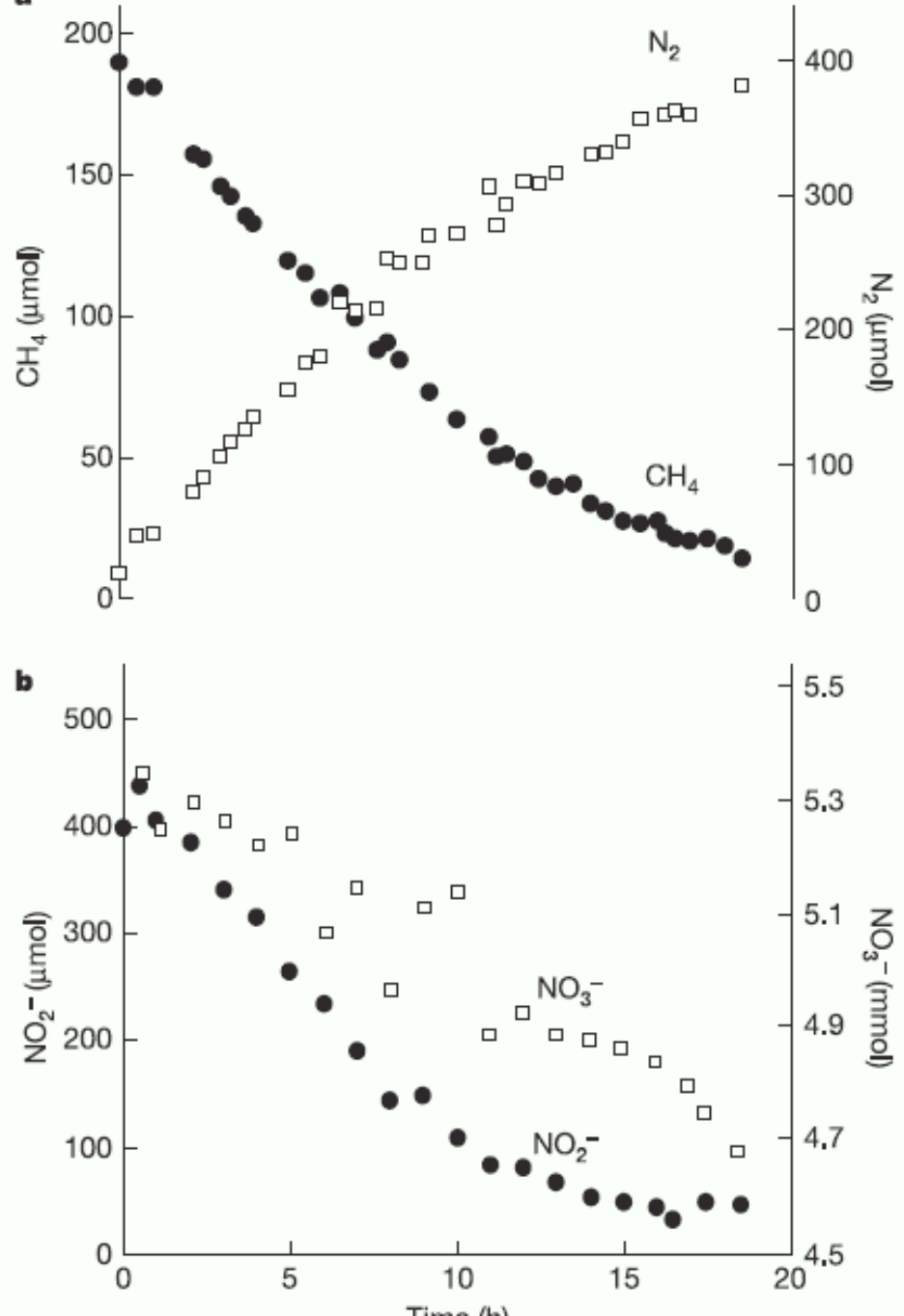


Figure 1. AOM is coupled to the denitrification of nitrite by the enrichment culture after 16 months of enrichment. a, b, The total amounts of methane, dinitrogen gas, nitrate and nitrite present in the culture vessel are indicated. From Raghoebarsing et al. (2006).



Organismer

Ett mikrobiellt konsortium:

- En okänd N-reducerande **bakterie**
- En metanoxiderande "**archaeon**",
avlägset besläktad med marina
metanotrofa arkeer
- Archaeonerna förekommer som
"cluster" i en matrix av bakterieceller

Organismer

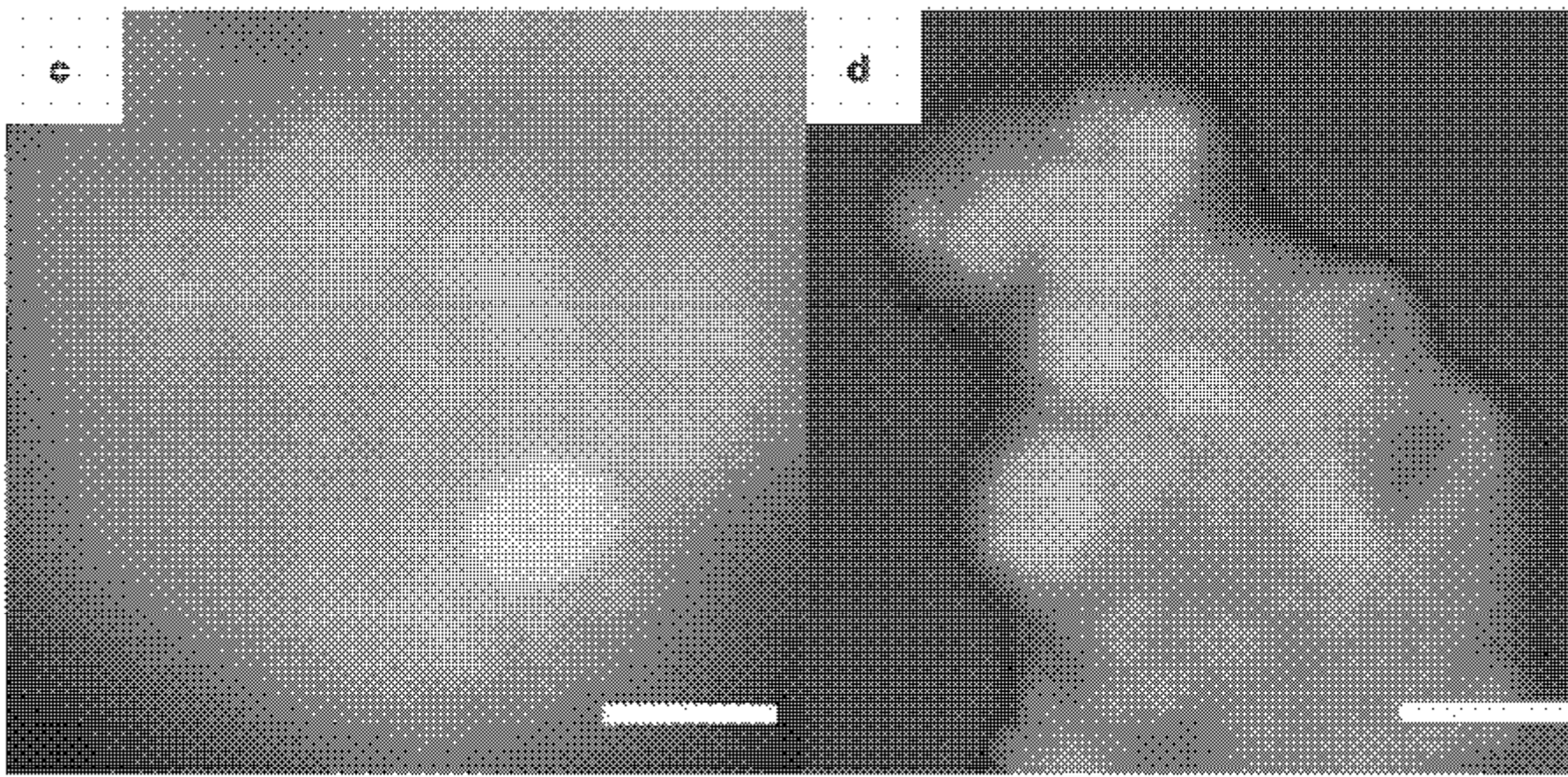


Figure 2. Epifluorescence micrographs of in situ detection of the archaeal and bacterial members of the consortium mediating AOM coupled to denitrification (16S rRNA, FISH). c. The bacterial partner is pink, and the archaeal partner is green. d. The bacterial partner is green, and the archaeal partner is pink. Scale bars, 5μm. From Raghoebarsing et al. (2006).

Betydelse

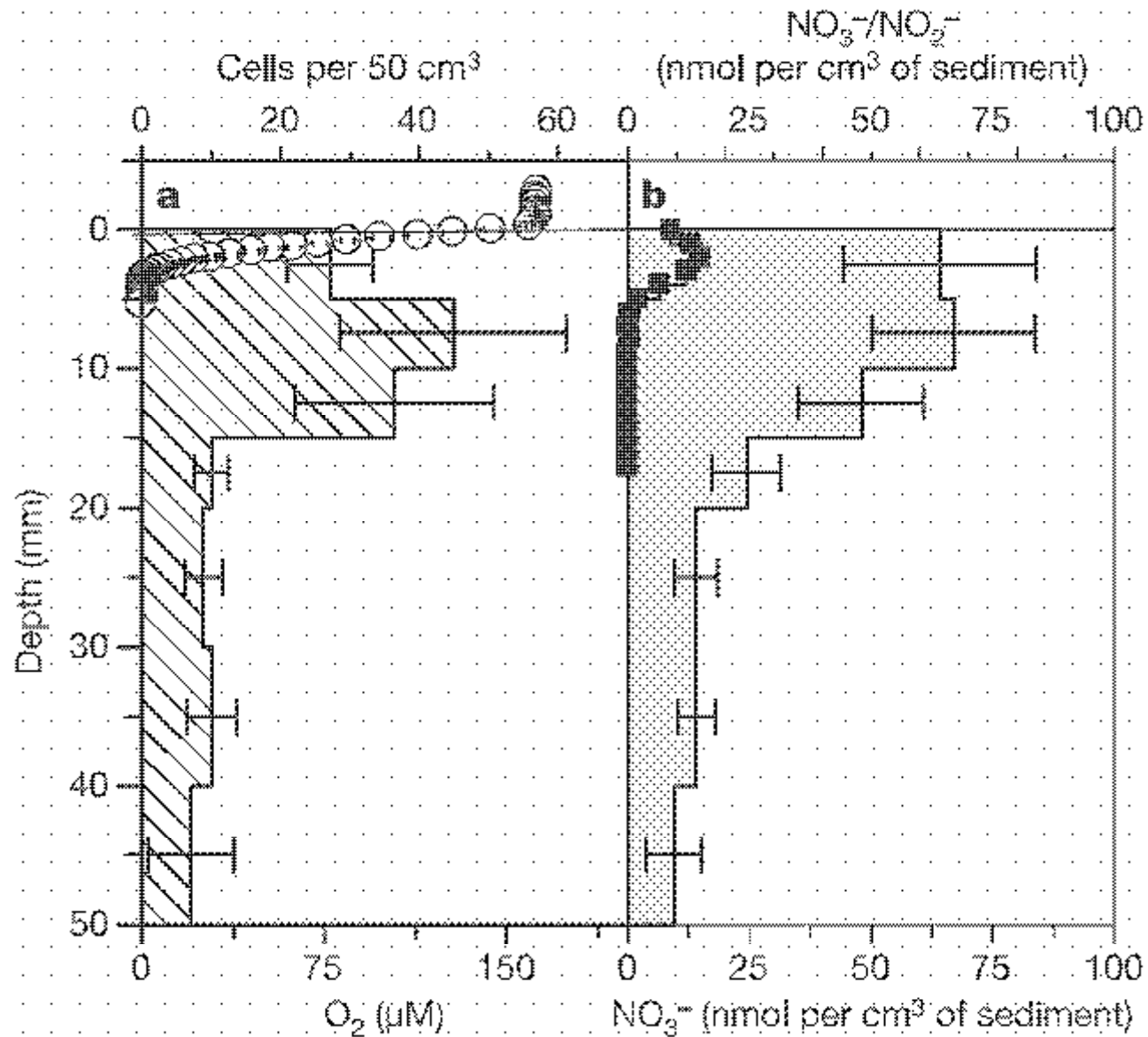
- Metan kan oxideras i **syrgasfria miljöer**.
- Anaerob oxidation av metan **motverkar växthuseffekten**.
- Anaerob oxidation av metan kan vara en **förbisedd process** i uppskattningen av emission av växthusgaser.

Denitrifikation i nitratfri miljö

**Evidence for complete
denitrification in a benthic
foraminifer**

(Risgaard-Petersen et al. 2006)

Foraminiferer, O_2 och NO_3^-



Organismer

Tre marina foraminiferer:
amöbaliknande, motila eukaryoter

- ***Globobulimina pseudospinescens***
- ***Nonionella* cf. *stella***
- ***Stainforthia* sp.**

De aktiva foraminifererna

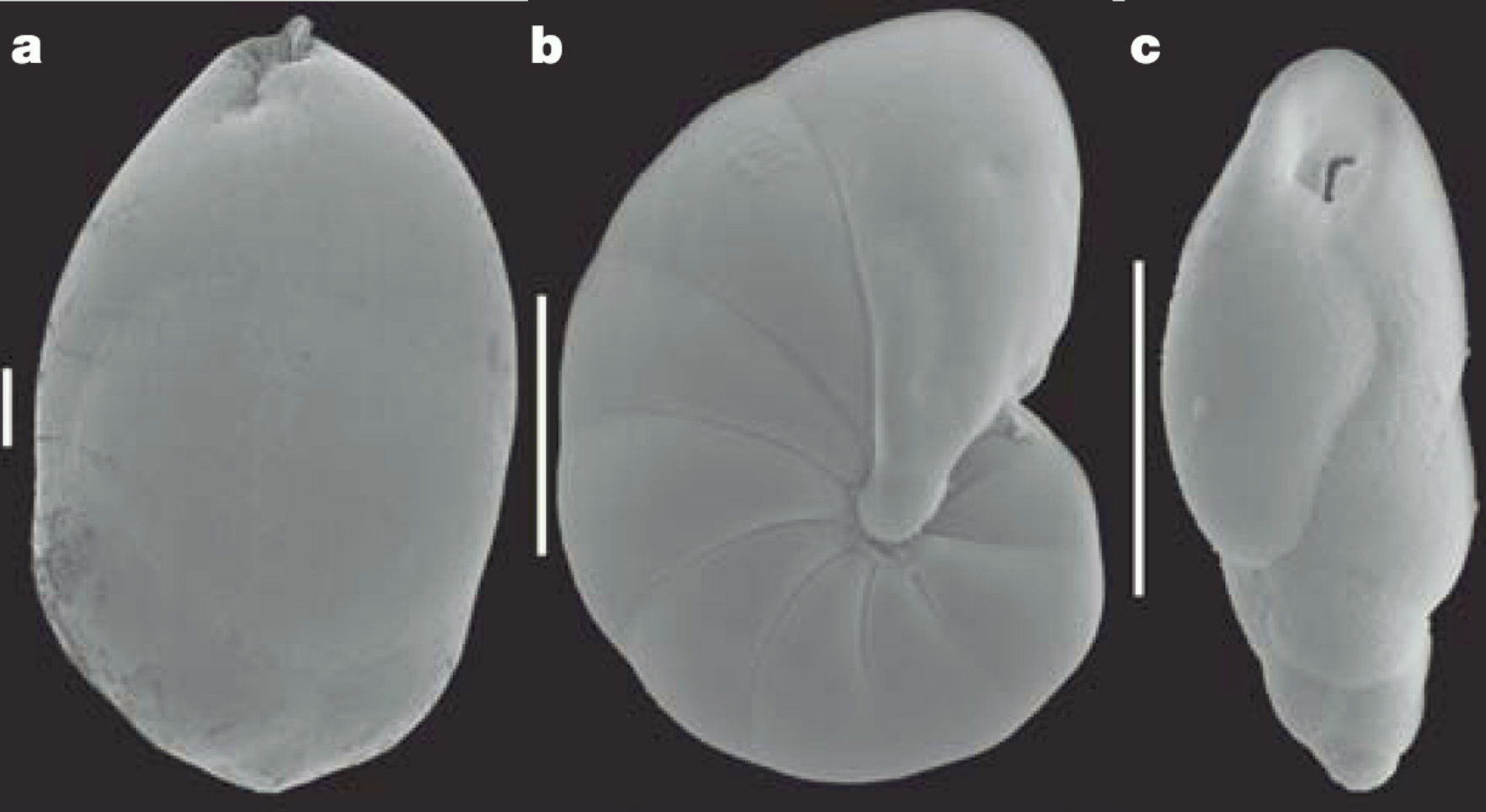


Figure 2. SEM micrographs of the investigated foraminifer species. Single cells of *Globobulimina pseudospinescens* (a), *Nonionella* cf. *stella* (b) and *Stainforthia* sp. (c). Scale bar: 100 μ m. From Bisgaard-Petersen et al. (2006).

Denitrifikation genom foraminiferer visar

ny processväg för denitrifikation

**att synen på denitrifikation som
endast en bakteriell process är
ofullständig**