

TOPRAKTA KÜKÜRT DÖNGÜSÜ VE MİKROBİYOLOJİSİ

Kükürt (S) organizmaların gelişme ve aktivitesi için esas elementlerden biridir. Bazı amino asitlerin yapısına girmesi nedeniyle bir çok proteinin yapısında bulunur. Yerkabuğunda yaygın olarak (% 0.1) bulunur. Toprakta bulunuşu atmosferden, kayaç ayrışmasından, gübreler, pestisitler ve sulama sularından kaynaklanır. Endüstri devriminden itibaren fosil yakıtların yanması sonucu, toprağın S bütçesi atmosfere olan büyük girdiler nedeniyle artmaktadır. Kükürt doğada +6 ile -2 değerlikler arasındaki oksidasyon **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** basamaklarında bulunur. Biyolojik sistemler için en fazla oksitlenmiş veya indirgenmiş formları önem taşımaktadır. En fazla oksitlenmiş formu sülfatidler halinde sinir sisteminin bir komponenti olarak bulunurken, en indirgenmiş şeklini sülfatlaşmış polisakkaritler oluşturur. Kükürdün bu son şekli bütün mikroorganizmalar tarafından enerji birikimi ve dönüşümü, amino asit ve protein **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** sentezi, enzim **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** reaksiyonları ve koenzimlerin, ferridoksinler ile vitaminlerin bir bileşeni olarak gereksinilir.

Kükürt bir çok ekosistemde bir makro besin maddesi olarak gereklidir. Fakat bazı ekosistemlerde S'ün biota **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** için yararlılığı kısıtlı olabilmektedir. Örneğin kükürt noksanlığı görülen (100 milyon ha) alanlar dünyanın bir çok yerinde yaygındır.

15.1. Kükürdün Topraktaki Doğası ve Formları

Topraktaki S havuzunun doğası ve miktarı iklim, bölgesel vejetasyon **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve lokal topoğrafya gibi pedogenetik faktörlerden etkilenir. Topraklardaki toplam S kapsamı % 0.002 ile 10 arasında değişmektedir. En yüksek düzeyleri tuzlu ve organik topraklarda saptanmaktadır. Pek çok yüzey toprakta toplam kükürdün % 90'dan fazlası organik S bileşikler şeklinde bulunur. Topraklarda organik C, toplam N ve organik S kapsamaları arasında sıkı bir ilişki bulunmaktadır. Örneğin işlenen kahverengi çernozyemlerde (Kanada) 50:4:1 ve bakir luvisollerde 271:13:1 gibi çok geniş sınır değerleri saptanmaktadır. Bu değişkenlik pedogenetik faktörlere bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Dünya ölçeğinde ortalama C:N:S oranı tarım toprakları için 130:10:1 ve doğal çayır-orman sistemleri için de 200:10:1 düzeyindedir.

Doğal çayır topraklarının tarıma açılması N'un kükürttten daha hızlı kaybına neden olursa da, C-S bağlarının azalması ve kaybi azottan çok daha sıkı bir ilişki göstermektedir.

15.1.1. Topraktaki doğal kükürt formları

a. İnorganik kükürt

Pek çok tarım toprağında toplam kükürdün % 25'ten daha azı inorganik formlardadır. Tarım topraklarında sülfid **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** (S^{2-} elementel S (S^0), sülfid **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** (SO_3^{2-} , tiyosülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ($S_2O_3^{2-}$), tetratiyonat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ($S_4O_6^{2-}$) ve sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** (SO_4^{2-}) başlıca inorganik S formlarıdır. İyi drenajlı topraklarda sülfidler toplam S'ün % 1'den azını oluştururlar. Ölçülebilir düzeydeki tiyosülfat ve tetra tiyonat iyonları

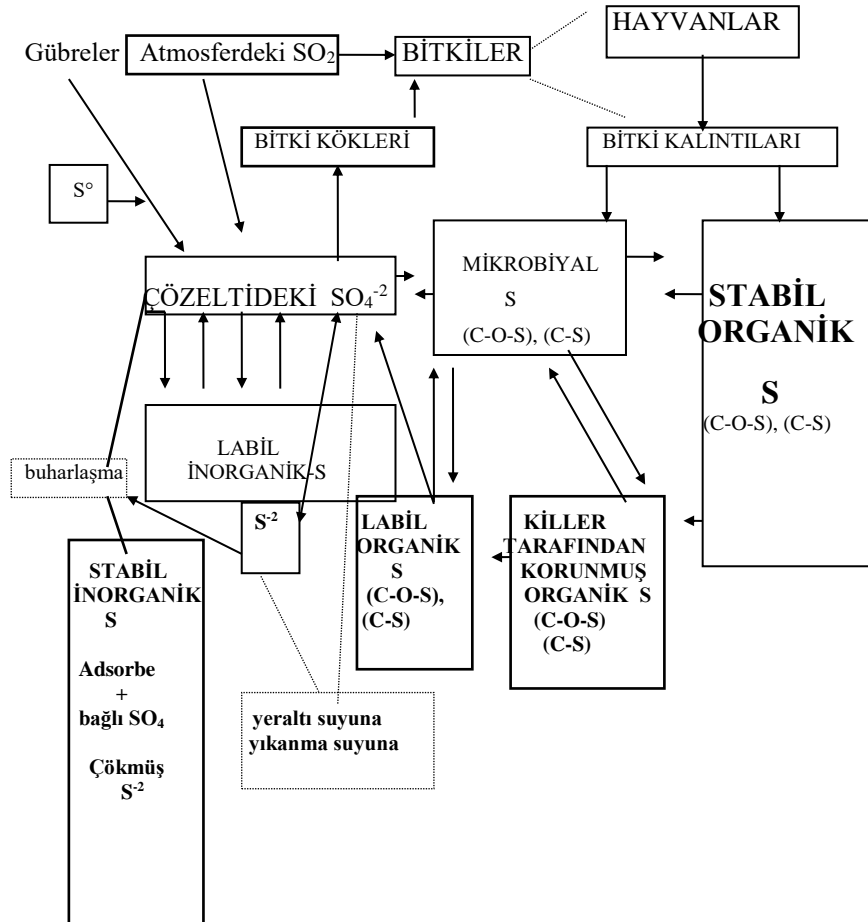
varlığı ise yalnızca S²⁻ gübreler veya kirleticilere maruz kalmış topraklarda saptanmaktadır. Buna karşılık topraklardaki sülfat iyonları büyük çeşitlilik gösterebilir. Örneğin kolay çözünür SO₄²⁻; adsorbe edilmiş SO₄²⁻; çözünmez SO₄²⁻ kalsiyum karbonat ile birlikte çökmüş veya kristalize olmuş SO₄²⁻ nımlanabilir. Bu son form genellikle kalkerli topraklarda yaygındır.

b. Organik kükürt

Organik-S formları iki geniş gruba ayrılabilir. Bunlar organik sülfatlar ve C-S bağlarıdır. Organik sülfatlar sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** esterleri (C-O-S) sülfamatlar **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** (C-N-S) ve sülfatlaşmış tiyoglikozidler **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** (N-O-S)'dir. Organik sülfatlar topraktaki S-bütünü'nün % 30 ile 75'ini oluştururlar. Karbon bağlı S grupları ise amino asitler, proteinler, polipeptidler, biyotin ve tiamin gibi heterosiklik bileşikler, sülfinat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**lar, sülfon **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**lar ve sülfoksit **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**ler şeklinde bulunurlar. Toprakta bulunan C-S bağlarının büyük bir bölümü henüz tam tanımlanamamıştır.

15.2. Toprakta Kükürt Bileşiklerinin Dönüşümleri

Bitki ve mikroorganizma kalıntılarının yükseltgenme, indirgenme, gazlaşma, ayrışma ve mineralizasyon **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** yolu ile dönüşümlerinin çoğu mikrobiyal aktivite tarafından gerçekleştirilir. Topraktaki mikrobiyal biyokütle **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, organik S ile çözeltideki sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** iyonları arasındaki dönüşümler üzerine tayin edici bir role sahiptir. Şekil 15.1'de toprak - bitki sistemindeki dönüşümler ve ana formlar tanımlanmaktadır.



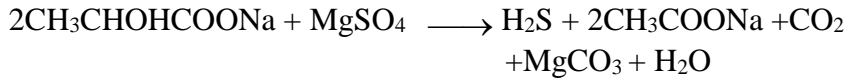
Şekil 15.1. Toprak -bitki sisteminde S'ün dönüşümleri

a.Sülfat redüksiyonu

SO₄⁻²'ın H₂S'e redüksiyonu esas olarak anaerob bakterilerce gerçekleştirilir. İyi havalandırılan tarım topraklarında bu olay önemli değildir. Ancak periyodik olarak su altında tutulan veya su basan alanlarda ve kolay ayrışabilir organik kalıntıların varlığında S döngüsünün temel olaylarından biridir.

Mikroorganizmalar oksitlenmiş S moleküllerini özümleyebilir veya bunun tersi olaylar ile indirgerler. Özümleyici S redüksiyonunda iyonik organik bileşiklerin tiyol (-SH) gruplarına indirgenir. Bu yol ile organizma S gereksinimini karşılar. Açığa çıkarıcı (dissimilatory) **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** olayda ise bakteriler tarafından büyük miktarlarda H₂S bırakılır. Bunun için organik bileşiklerdeki elektronlar SO₄⁻² 'ün H₂S'e indirgenmesinde kullanılır. Bu aktiviteden sorumlu iki cins bakteri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** bilinmektedir. Bunlar **Desülfovibrio** **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve **Desülfotomaculum** **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** organizmalarıdır. Birinci grup gram-negatif **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, heterotrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, anaerob vibrio organizmalarıdır. İkinci grup ise gram-negatif, heterotrof, obligat anaerob, spor **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** oluşturan çubuklardır.

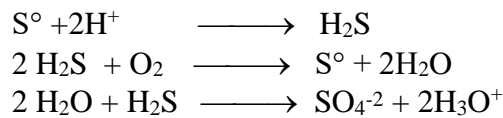
Sülfat redükte **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** eden bakterilerin etkilediği reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Sülfat redüksiyonu yapan bakterilerin performansı farklı grupların oluşturulmasına etken olmaktadır. Bir grup bakteri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** organik karbonu ve enerji kaynaklarını tam olarak CO₂'e oksitleyemez. Bu grup **Desülfovibrio** ve **Desülfotomaculum** türlerini kapsar. Bu grup üyelerinin bazı suş'ları SO₄⁻² yokluğunda piruvat üzerinde fermentatif olarak gelişebilmelerine rağmen esas ürünleri asetat ve H₂S'tir. **Desülfovibrio**'nun bazı türleri H₂S ve SO₄⁻²'ü temel enerji kaynağı olarak kullanma yeteneğine de sahiptirler.

Sülfat indirgeyenlerin ikinci grubunu organik karbonu tümü ile CO₂'e oksitleyen organizmalar oluşturmaktadır. Bu grubun bütün üyeleri anaerob koşullarda SO₄⁻² 'ı terminal elektron alıcı olarak kullanarak asetatı CO₂'e oksitleyebilirler. Böylelikle, anaerobik koşullarda organik maddenin tam bir oksidasyonu söz konusu olabilmektedir. İkinci grup sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** indirgeyen bakteriler daha çok mikrobiyal çeşitleri içerirler. **Desülfotomaculum acetoxidans**'a ilave olarak **Desülfobacter**, **Desülfococcus**, **Desülfosarcina** ve **Desülfonema** türleride sayılabilir.

Heterotrof mikroorganizmalar anaerob koşullar altında organik maddeden H₂S serbest bırakırlar. Bazı mantarlar, gelişme ortamında S⁰ veya S₂O₃⁻² bulunduğunda H₂S üretirler. Burada S, heksoz ve pentozların alkol **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** fermentasyonunda ve dehidrogenasyonunda ana hidrojen alıcı olarak görev yapar.



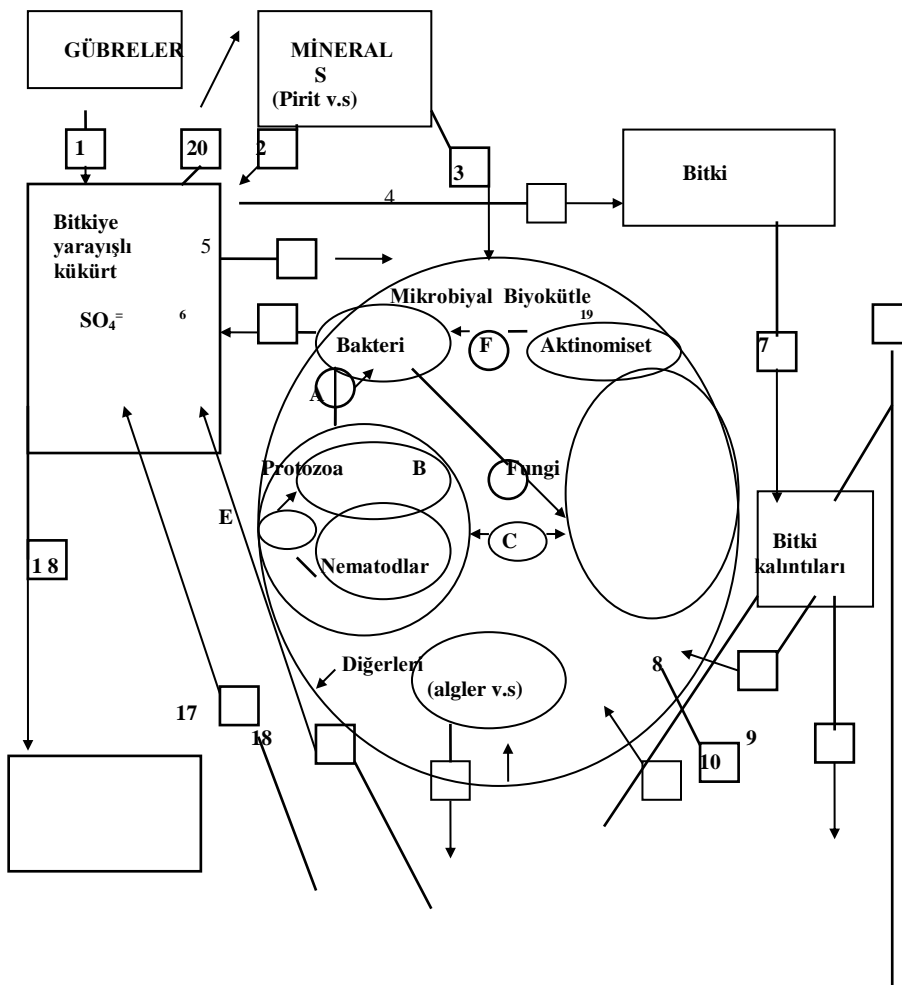
Şekil 15.2'deki mikrobiyal bileşenler ve reaksiyonlar:

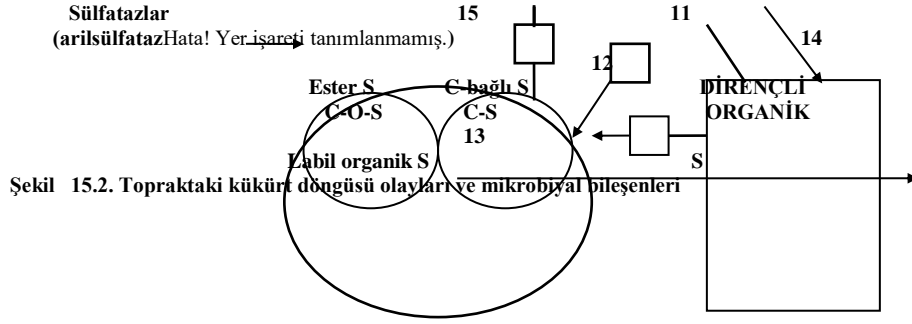
Mikrobiyal gruplar:

- A. Bakteriler ile beslenen nematod **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve protozoa **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- B. Ölü hücrelerden serbest kalan bileşikler ve zarar görmüş miseller ile beslenen bakteriler
- C. Mantarlar ile beslenen protozoa **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve nematodlar
- D. Algler ile beslenen protozoalar
- E. Protozoalar ile beslenen nematodlar
- F. Bakteriler ile beslenen aktinomisetler

Mikrobiyal olaylar:

1. Gübrelerin çözünmesi ve elementel S'ün oksidasyonu
2. Minerallerdeki redükte **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** S'ün oksidasyonu ve SO_4^{2-} 'in serbest kalması
3. S-kapsayan minerallerden besin maddesi olarak mikrobiyal özümleme
4. SO_4^{2-} olarak bitki alımı
5. SO_4^{2-} 'in mikrobiyal özümlemesi ve immobilizasyonu.
6. Mikrobiyal biyokütle **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** kükürdünün mineralizasyonu.
7. Ölü organik kalıntılar, sap, saman v.s
8. Bitki dokularının mikrobiyal ayrışması
9. Dirençli bitki dokularının hümifikasyonu veya stabilizasyonu
10. Dirençli mikrobiyal dokuların hümifikasyonu ve stabilizasyonu
11. Dirençli organik-S'ün mikrobiyal kullanımı.
12. Bitki dokularının ayrışması sırasında labil-S'ün serbest bırakılması





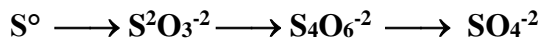
13. Diğer çevresel faktörlerden sonuçlanan mikrobiyal ayrışma Hata! Yer işareti tanımlanmamış. ve organik madde döngüsü
14. Labil organik-S bileşiklerden kükürdün mikrobiyal özümlemesi.
15. Ölü mikroorganizmalardaki kükürt içeren komponentlerden labil mikrobiyal-S'ün serbest kalması
16. Biyolojik mineralizasyon Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
17. Biyokimyasal veya enzimatik mineralizasyon Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
18. Sülfataz enzim Hata! Yer işareti tanımlanmamış. aktivitesi tarafından kontrol edilen son ürün
19. Organik-S bileşiklerinin mikrobiyal ayrışması ve H₂S, dimetil sülfid Hata! Yer işareti tanımlanmamış., dimetil disülfid, SO₂, karbon disülfid, karbonil Hata! Yer işareti tanımlanmamış. sülfid
20. İnorganik sülfatın mikrobiyal indirgenmesi (Gupta, 1989)

b. Uçucu kükürt bileşiklerinin üretimi

Tuzlu bataklık topraklardan önemli miktarlarda H₂S üretilmesine karşın, aerob tarım topraklarından H₂S de dahil olmak üzere küçük miktarlarda S-içeren gazlar serbest kalır. Topraklarda oluşan diğer kükürtlü gazlar sistein Hata! Yer işareti tanımlanmamış. ve sistin ayrışmasından türeyen karbon disülfid (CS₂), tiyosiyanat ve izotiyosiyanatların ayrışmasından türeyen karbonil Hata! Yer işareti tanımlanmamış. sülfid Hata! Yer işareti tanımlanmamış. (COS); ve metionin ile ilgili bileşiklerin ayrışmasından türeyen metil merkaptan (CH₃SH), dimetil sülfid (CH₃SCH₃), dimetil disülfid (CH₃SSCH₃) bileşikleridir.

c. Kükürt oksidasyonu

İndirgenmiş kükürt bileşiklerinin küçük ölçekte abiyolojik oksidasyonu olabilmekte ise de, bu olayda mikrobiyal reaksiyonlar açık bir şekilde başattır. İndirgenmiş inorganik-S bileşikleri S⁰, S⁻² ve oksianyonlardan S₂O₃⁻² ve iz düzeyde SO₃⁻² toprakta tanımlanabilir. Bu iyonlar çoğunluk sülfat Hata! Yer işareti tanımlanmamış. iyonlarına oksitlenirler.



Topraklarda kükürt oksidasyonuna katılan mikroorganizma grupları şunlardır:

1. Kemolitotrof bakteriler: *Thiobacillus*
2. Fotoototrof bakteriler : Mor ve yeşil kükürt bakterileri

3. Heterotrof bakteriler : Geniş bir bakteri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve mantar **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** grubu

Aerob toprakların çoğunda 1.ve 2. grup organizmalar, çoğunluk indirgenmiş S bileşiklerinin oksidasyonundan sorumludur. Fototrof bakteriler çeltik rizosferinde veya su bastırılmış çeltik alanlarda toprak- su ara yüzeylerinde sülfidleri oksitleyen başat organizmalardır.

Thiobacillus cinsinin üyelerinin çoğu, obligat anaerobtur. *T.denitrificans* gibi NO_3^- iyonlarını “son elektron alıcı” olarak kullanan ve anaerobik olarak gelişenlerin dışında, diğerleri elektron verici olarak ferro **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** demiri (*T. ferrooxidans*) ve tiyosiyanatı (SCN^-) (*T.Thioparus*) kullanırlar. Bu özellikleri dikkate alınarak *thiobacillus* aşağıdaki gruplara ayrılabilir:

1. *Tthioparus*, $\text{S}_2, \text{S}^\circ, \text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ve SCN^- bileşiklerini aerobik olarak oksitler. Bu bakteri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** kuvvetli ototrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** olup pH 4.5-7.8 sınırları arasında gelişir.
2. *T.thiooxidans* esas olarak *T.thioparus*'a benzemekle birlikte, optimal **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** olarak çok asit koşullarda (pH=1) gelişir. Bu türler Waksman ve Joffe (1922)'in ilk kez tanımladıkları klasik S oksitleyici türleri temsil etmektedir.
3. *T.denitrificans* kükürtün indirgenmiş formlarını oksitleyen ve aynı zamanda NO_3^- 'ı N_2 'a indirgeyen bir türdür.
4. *T.ferrooxidans* Fe^{+2} iyonlarını enerji kaynağı olarak kullanarak Fe^{+3} şekline oksitler. Bu bakteri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** S_2^- oksitleyememesine karşın *T.thiooxidans*'a benzer.

° Bu grup obligat kemolitotrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** thiobacilli ile *T.neopolitanus* gibi bazı fakültatif **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** heterotrofları kapsar.

5. Bu son grupta fakültatif **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** kemolitotrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** thiobacilli yer almakla birlikte obligat heterotrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** olan *T.perometabolis*'te bulunur.

Diğer kükürt bakterileri

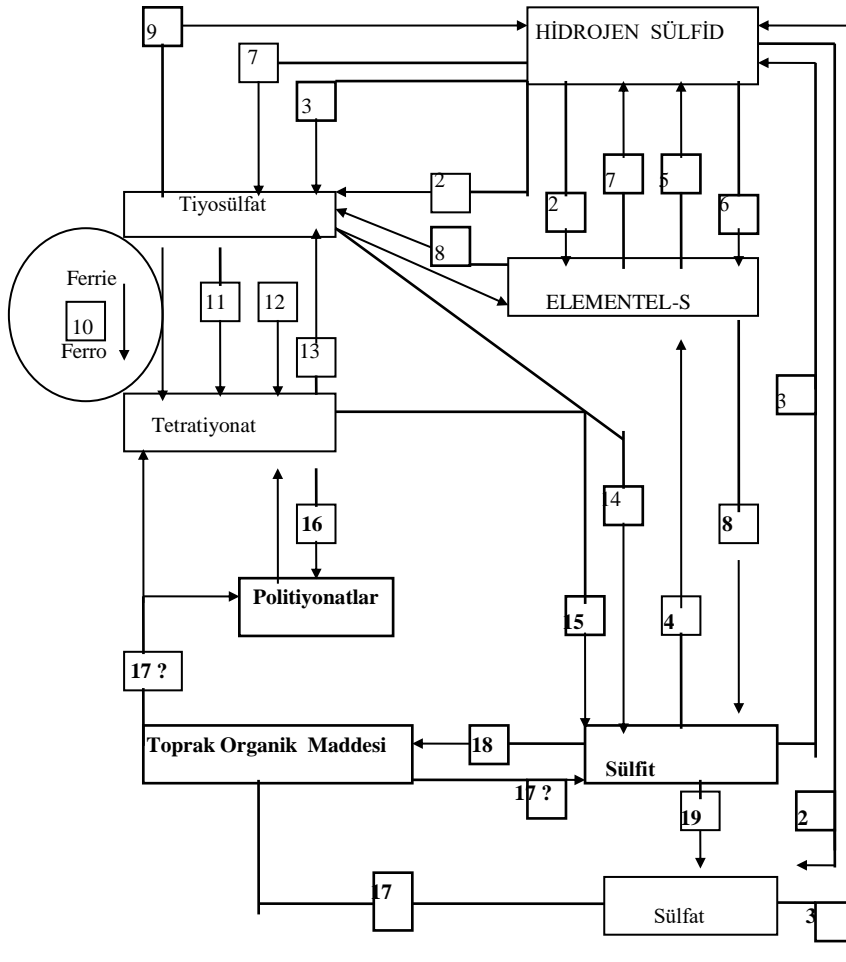
Substrat üzerinde kayarak hareket edebilen bazı S oksitleyici bakteriler belirlenmiştir. Bu grubun en önemli üyesi *Beggiatoa* türüdür. Bu bakteri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** çeltik kök bölgesinde sülfid **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** oksidasyonuna iştirak eder. Heterotrof gibi görünmekle birlikte, H_2S varlığında bütün suşları kükürt depolama özelliğindedir. *Chromatium* ve *Chlorobium* gibi fototrof bakterilerde çeltik tarlalarındaki sülfid oksidasyonunda önemli rol oynarlar. Bir grup filamentli olmayan kemolitotrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** nitelikli S-oksitleyen bakteri izole edilmiştir. Örneğin sıcak ve asit koşullu topraklarda *Sulfolobus* ve su baskını altındaki ağaçlık topraklarda da *Thiospira*, *Thiomicrospira* ve *Macromonas* gibi türler yaygındır. Ancak bu organizmaların S oksidasyonundaki önemleri henüz tanımlanmamıştır.

Heteretrof kükürt oksitleyiciler

Geniş bir grup heterotrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** mikroorganizma elementel ve indirgenmiş kükürt formlarını oksitleyebilirler. Bakteriler, aktinometler, mantarlar ve hatta protozoalar bu işlevi gerçekleştirebilir. Kükürt oksitleyen mantar **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve bakteriler çok çeşitli topraklardan izole edilmiştir. Ancak bu

organizmaların S-oksitleme özellikleri konusunda bilinenler yapay ortamlardaki laboratuvar deneylerinden elde edilen bilgilere dayanmaktadır. Bu organizmaların önemi toprakta bitki kalıntıları gibi karbon substratları olduğunda ortaya çıkmaktadır. Son bulgulara göre tarım topraklarında karışık bir heterotrof populasyonunun aerob koşullardaki S oksidasyonunda başat role sahip olduğu anlaşılmaktadır. Toprakta yaşayan *Pseudomonas aeruginosa* gibi heterotrof bakteriler yapay ortamda süksinat bazlı ortamda gelişirken sodyum sülfid **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, tiyosülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, tetratiyonat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, ditiyonit, metabisülfid ve sülfiti kapsayan bir seri kükürlü bileşiği oksitleyebilmektedir.

Genel olarak heterotrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** organizmaların redükte **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** S bileşiklerinin oksidasyonundan enerji kazanmadığı kabul edilmektedir. Ancak deniz pседomonadlarının gelişmesinin $S_2O_3^{2-}$ varlığında uyarıldığı belirlenmiştir. Bu da enerji kazanımı ile ilgilidir. Aktinomisetler de S oksidasyonu yapma yeteneğindedir. *Rhodotorula* **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** gibi bazı mayalar ve geniş bir mantar **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** grubu ve diğer heterotroflar kükürdün elementel ve redükte formlarını oksitleme yeteneğindedirler. Topraktaki inorganik bileşiklerin biyolojik ve kimyasal reaksiyonları Şekil 15.3'de görülmektedir.



Şekil 15.3. Toprakta inorganik-S bileşiklerinin olası biyolojik ve kimyasal reaksiyonları.

1. Ayırıcı sülfatHata! Yer işareti tanımlanmamış. redüksiyonu ; (2) Düşük derişimde hidrojen sülfidin kimyasal oksidasyonu; (3) Tiyosülfat oluşumu, (4) Biyolojik sülfidHata! Yer işareti tanımlanmamış. redüksiyonu; (5) Elementel-S'ün biyolojik redüksiyonu; (6) Hidrojen sülfidin elementel kükürde biyolojik oksidasyonu; (7) Kükürt ve hidrojen sülfidin kimyasal reaksiyonu, tiyosülfatHata! Yer işareti tanımlanmamış. ve politiyonatların oluşumu; (8) Elementel-S'ün tiyosülfat veya sülfite biyolojik oksidasyonu; (9) Tiyosülfat redüktaz aktivitesi; (10) Tiyosülfatın tetrasyonata kimyasal oksidasyonu; (11) Tiyosülfatın tetrasyonata kimyasal kondensasyonu; (12) Tiyosülfatın tetrasyonata biyolojik oksidasyonu; (13) Tetrasyonatın biyolojik redüksiyonu; (14) Tiyosülfatın rhodanaz ile etkileşimi;(15) Tetrasyonatın sülfite biyolojik oksidasyonu; (16) Politiyonatlar oluşturan kimyasal kondensasyon reaksiyonları; (17) Mineralizasyon reaksiyonları , (18) Toprak organik maddesi ile serbest sülfidin biyolojik veya kimyasal reaksiyonları; (19) Sülfidin biyolojik oksidasyonu (Lawrence, 1987).

Toprakta Thiobacilli ekolojisi

Thiobacillus cinsi üyelerinin, toprakta S oksidasyonundan geniş ölçüde sorumlu olduğu bilinmektedir. Bu organizmaların fizyolojisi ve biyokimyası hakkında çok yayın bulunmasına karşın ekolojilerini inceleyen bir kaç çalışma bulunmaktadır.

Thiobacillus thiooxidans topraklarda nispeten nadir bulunan bir bakteridir. Buna karşın Lettl ve ark. (1981) ladin orman topraklarının en üst horizonlarından bu bakteriyi kolayca izole etmişlerdir. Vitols ve Swaby (1969) Avustralya topraklarından *T.thiooxidans*, *T. denitrificans* ve *T. ferrooxidans* türlerini izole edebildikleri halde Mc Caskill ve Blair (1987) *T.thiooxidans*'ı izole edememişlerdir. Lee ve ark (1988) topraktaki thiobacilli sayılarının S° yarayışlılığından elementin yüzey alanı ve muhtemelen toprak ve nem koşullarından etkilendiğini belirlemişlerdir. Toprağa elementel kükürt ilavesi thiobacilli gelişmesini uyarmakta ve hücre sayıları önemli düzeyde artmaktadır.

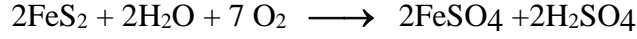
15.3. Toprakta Kükürt Döngüsünü Etkileyen Faktörler

Çeşitli araştırma sonuçları değerlendirildiğinde toprak özellikleri ile S oksidasyonu arasındaki etkileşimler konusunda çelişkili bilgiler dikkati çekmektedir. Bazı bulgulara göre toprak özellikleri kükürt oksidasyonunu etkilemezken, başka bulgulara göre oksidasyonHata! Yer işareti tanımlanmamış. olayı alkali topraklarda asit koşullara oranla daha hızlı gelişmektedir. Toprağa kireç ilavesi S oksidasyonunu bazı koşullarda hızlandırırken, bazen geciktirmekte veya hiç etki yapmayabilmektedir. Oksidasyon en uygun olarak mesofilikHata! Yer işareti tanımlanmamış. koşullarda olmakta, yüksek ve düşük sıcaklıklarda oksidasyon oranı düşmektedir. Oksidasyonun optimalHata! Yer işareti tanımlanmamış. olduğu nem koşulları ise tarla kapasitesidir. Toprağa ilave olan elementel S'ün parçacık büyüklüğü ile oksidasyon hızı arasında da önemli ilişki belirlenmiştir.

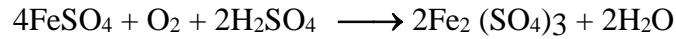
Organik maddenin S oksidasyonuna etkisi konusunda da çelişkili bulgular bulunmaktadır. Şayet toprakta heterotrofik S oksidasyonu başat olay ise, beklenebileceği gibi S oksidasyonHata! Yer işareti tanımlanmamış. olayları, ilave edilen organik madde tarafından uyarılmaktadır. Bu saptama çoğunlukla doğru olsa bile aykırı sonuçların bulunduğu da belirtilmektedir.

Sülfür oksidasyonu

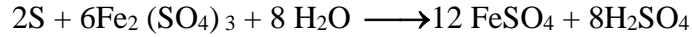
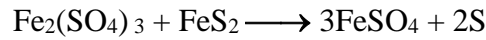
Toprakta demir sülfürlerin oksidasyonu hem kimyasal hem de mikrobiyal olaylar ile gerçekleşen ve S° oksidasyonundan daha karmaşık olan bir olaydır. Demir sülfür (ferro**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**-S = FeS) ve pirit (FeS₂) benzer oksidasyon**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** basamaklarından geçerler.Öncelikle ferro-S abiyotik**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** oksidasyon ile ferro-SO₄ haline çevrilir:



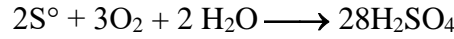
Bu reaksiyonu, genellikle *T.ferrooxidans* tarafından yürütülen bakteriyel oksidasyon**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** takip eder:



Takiben oluşan ferrik sülfat**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** indirgenirken pirit kimyasal olarak oksitlenir:



Son olarak *T.thiooxidans*'ın etkisi ile elementel-S oksitlenir ve asit üretimi ilerler:



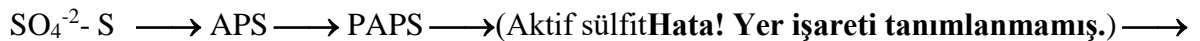
Asit sülfat**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** topraklardan, çeşitli S- oksitleyici thiobacilli yanında bazı heterotroflarda izole edilmişse de, *T.ferrooxidans* hariç diğerlerinin bu olayda önemli bir rolü bulunmamaktadır.

İmmobilizasyon ve mineralizasyonHata! Yer işareti tanımlanmamış. olayları

İmmobilizasyon

İmmobilizasyon ve mineralizasyon**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** biyolojik olaylar olup topraktaki çözünür sülfat**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** havuzu iki olay ile kuvvetle ilişkilidir. Toprakların yarayışlı S durumunun tahmininde bu olayları etkileyen faktörlerin anlaşılması önemlidir.

İnorganik SO₄⁻²'ın organik-S'e mikrobiyal olarak özümlemesinde “özümleyici sülfat**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** redüksiyonu yolu” immobilizasyon**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** olarak tanımlanır. Bu olay adenozin 5'-fosfosülfat (APS) ve 3'-fosfoadenozin- 5'-fosfosülfat (PAPS) gibi iki enerjice zengin sülfat nükleotidin ve ATP-sülfürilaz etkisi ile yürür:

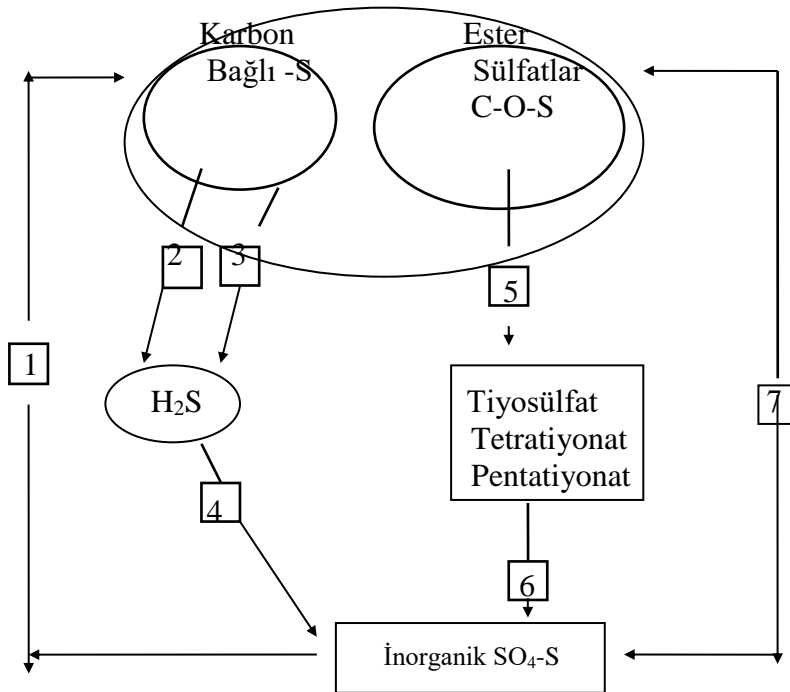


Hücre içi kükürdün çoğu mikroorganizmalar tarafından proteinlerin içinde amino asit şeklinde biriktirilir. Mikroorganizmalar ayrıca ester-S, sülfonatlar, S-içeren vitaminler ve ko -faktörler şeklinde kükürt biriktirir. Mantarların büyük miktarda ester-S biriktirdiği saptanmıştır. Laboratuvar ve tarla denemeleri, toprağa ilave edilen çok büyük miktarlardaki sülfat**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** kükürdünün hızlı bir şekilde organik-S fraksiyonlarına çevrildiğini

göstermektedir. Bunun hızı ve büyüklüğü metabolize edilebilir organik maddenin varlığı veya kolay ayrışabilir C kaynaklarının ilavesi gibi enerji kaynaklarına bağlıdır.

Biyolojik ve biyokimyasal mineralizasyon

Organik-S'ün mineralizasyonu esasen mikrobiyal aktivite yolu ile gerçekleşir. Mineralizasyonun bilinen yolları Şekil 15.4' de özetlenmiştir. C-S oksidatif ayrışma veya desülfirizasyon yolu ile mineralize olur. Burada çeşitli sülfataz enzimleri ester-S bileşiklerinin mineralizasyonunu gerçekleştirir. Heterotrofik toprak mikroorganizmaları organik kükürt bileşiklerini gelişmek için ayrıştırır ve bu sırada C-S bağları kırılır, S serbest kalır. Gelişen mikroorganizmaların S gereksinimi substrattaki S kapsamı tarafından karşılanamıyorsa, mineralizasyon ve gelişme kısıtlanacaktır.



Şekil 15.4. Organik-S mineralizasyonunun bilinen yolları

(1) C 'un bir enerji kaynağı olarak oksidasyonu sırasında biyolojik oksidasyon

(2) Sistein'in sistein desülfhidratolaz tarafından hidrolizi

(3) Organik maddenin anaerobik mineralizasyonu (desülfirizasyon)

(4) Hidrojen sülfürün sülfata biyolojik oksidasyonu

(5) Organik-S'ün inorganik-S bileşiklerine tam olmayan oksidasyonu

(6) Tetratiyonatın sülfata biyolojik oksidasyonu

(7) Sülfat esterlerinin sülfatazlar yolu ile biyokimyasal mineralizasyonu

Toprakta kükürt mineralizasyonuna etki eden faktörler

Mineralizasyon, belirli bir zamanda biriken SO_4^{2-} -S'ü miktarı üzerinden veya immobilizasyon ile mineralizasyon arasındaki farktan belirlenir ve "net mineralizasyon" olarak tanımlanır.

Yüksek bir net mineralizasyon için “ mineralizasyon-immobilizasyon” olayında mineralizasyon sürecinin başat olması gerekmektedir. Bu iki olay yürüten kuvvet olarak mikrobiyal aktivite, toprak sıcaklığı, nemi, pH düzeyi ve diğer çeşitli faktörlerden etkilenir. Bu da net mineralizasyon üzerine kritik bir etki yapar. Açık inkübasyon **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** sistemlerinde gözlenen net S mineralizasyonu oranları genellikle bir çok tarım toprağı için 0.5-2.0 mg kg⁻¹ hafta⁻¹ dır.

Aerob topraklarda net S mineralizasyonu, sıcaklık 5° C’den 30° C’ye arttıkça artmakta , 50° C’den itibaren azalmaktadır. Toprak nemi de S mineralizasyonu üzerine etki yapar. Su tutma kapasitesinin % 60’ı S birikimi için optimumdur. Ancak Williams (1967), nem düzeyi > % 40 olduğunda S mineralizasyonunun azaldığını bulmuştur. Toprakların havada kurutulması, kurutma fırınında bekletme veya toprakların ısıtılması organik-S’ten SO₄⁻² halinde kükürdün serbest kalmasına neden olur. Kuruma ve ıslanma olaylarının tekrarlanması da topraklardan S serbest bırakılmasını uyarmaktadır.

Toprağı ilave edilen organik substratların C:S oranı, mineralizasyonu kuvvetle etkilemektedir. Yonca kalıntıları olayı uyarırken, mısır kalıntıları ve saman SO₄⁻²-S oluşumunu 26 haftadan fazla geciktirmektedir. Orman topraklarında metionin mineralizasyonu sıcaklık ve antibiyotiklerden etkilenmektedir.

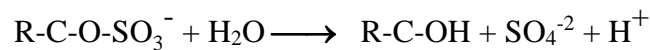
Toprak organik maddesinin besin maddesi oranı da S mineralizasyonunu etkilemektedir. Geniş C:S oranında S mineralizasyonu daha düşük olmaktadır. C:S oranı geniş olan gri topraklarda mineralize olan S miktarı C:S oranı daha dar olan kahverengi topraklarda daha fazladır. Organik maddedeki N ve S sıkı bir ilişki içinde olmasına rağmen, mineralizasyonları benzer eğilimde olmamaktadır. Bu farklılık toprak oluşumu sırasında oluşan C:N:S oranları ile açıklanmaya çalışılmaktadır.

15.4. Topraktaki Kükürt Döngüsüne Katılan Enzimler

Kükürt döngüsü içinde aktivite gösteren iki önemli enzim **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** arilsülfataz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve rodanaz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** enzimleridir. Kükürt döngüsüne katılan sistein **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** disülfohidraz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** gibi özel enzimler de bulunmaktadır.

A. Sülfatazlar

Sülfatazlar (sülfohidrolaz, EC 3.1.5) sülfirik asit esterlerini hidroliz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** eden enzimlerdir.



Sülfatazlar hidroliz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** etmiş oldukları organik S esterlerine göre sınıflandırılır:

Arilsülfatazlar, alkilsülfatazlar, steroidsülfatazlar, glukosülfatazlar, kondrosülfatazlar ve mikosülfatazlar.

Bu enzimler içinde yalnızca arilsülfatazlar toprakta ölçülmüştür. Bu enzimler bazen “fenolsülfatazlar” veya daha doğru olarak arilsülfohidrolaz olarak adlandırılmaktadır. Arilsülfatazlar doğadaki en yaygın sülfofazlardır. Tarım ve orman topraklarında, deniz ve tatlı su sedimentlerinde, tuzlu bataklıklar gibi bir çok ortamda bu enzim **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** saptanmaktadır. Mantar ve bakteriler gibi bir çok toprak mikroorganizması

arilsülfataz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** üretirler. Bu organizmalar topraktaki sülfatazların ana kaynağıdır. Bu enzimlerin pH optimumları topraklarda 5.5-6.2 arasındadır. Çeşitli toprakların arilsülfataz aktiviteleri SO_4^{2-} ilavesinden etkilenmemektedir. Bulgulara göre, arilsülfataz aktivitesi toprak organik maddesi ile bir ilişki göstermesine karşın, diğer çeşitli toprak özellikleri ile (% N, kil ve kum kapsamı) bir ilişki belirlenmemiştir.

Topraktaki enzim Hata! Yer işareti tanımlanmamış. aktivitelerine etki eden faktörler

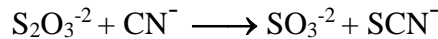
Toprak arilsülfataz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktivitesinin S mineralizasyonundaki göreceli önemi, onların sentezini yöneten faktörlere, toprağın stabilitesine ve yerel özelliklerine bağlıdır. Arilsülfatazların mikroorganizmalardaki sentezi, sistemin C ve S kapsamı yolu ile kontrol edilir. Sitrat ile kıyaslandığında asetat, okzaloasetat, malat ve α -ketoglutarat bileşikleri, *Pseudomonas C12* Bsuş'unun enzim **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktivitesini önemli düzeyde azaltmaktadır.

Mikrobiyal biyokütle **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve diğer biyokimyasal özelliklere benzer şekilde maksimum arilsülfataz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktivitesi işlenen, çayır ve orman topraklarının üst 15 cm'lik kısmında saptanmaktadır. Artan derinlikle aktivitede keskin bir azalma dikkat çekicidir. İğne yapraklı ve sert ağaçlardan oluşan orman topraklarında, O_1 horizonu maksimum arilsülfataz aktivitesi içermektedir.

S^0 ilave edilmiş topraklarda arilsülfataz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktivitesi ile pH arasında önemli negatif ilişki belirlenmiştir. Topraklardaki arilsülfataz aktivitesi ile organik C kapsamı, toplam-N, kil yüzdesi, mikrobiyal biyokütle **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, mikrobiyal aktivite (CO_2 oluşumu ve O_2 tüketimi), amidaz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, invertaz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, α -galaktozidaz, üreaz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktiviteleri ve toprağın S statüsü arasında önemli ilişkiler saptanmıştır. Toplam-S, organik-S, C - S ve ester-S'ü ile toprak arilsülfataz aktivitesi arasında da önemli pozitif ilişkiler tanımlanmıştır.

B. Rodanaz (Rhodanese, tiyosülfat Hata! Yer işareti tanımlanmamış.-siyanid sülfotransferaz)

Rodanaz aktivitesi, $S_2O_3^{2-}$ 'in dönüşümünde etkili olan bir enzimdir.



Bu enzim **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** hayvan ve bitki dokularında, bakteri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve topraklarda gözlemlenmiştir. Rodanaz tayininde kullanılan yöntem, toluen ile ön işlem görmüş toprağın tamponlanarak SO_4^{2-} ve CN^- çözeltisi ile $37^\circ C$ 'de 1 saat inkübasyonu sonucunda oluşan SCN^- 'in kolorimetrik **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** tayinine dayanmaktadır. Iowa ve Saskatchewan topraklarında rodanaz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktivitesi 120-875 ile 38-130 $nmol\ SCN^{-1}\ g^{-1}$ düzeylerinde saptanmıştır. Aktivite ile organik C kapsamı arasında ilişki belirlenmiştir.

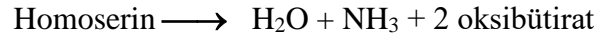
Kükürt oksidasyonundaki rolü

Elementel $-S^0$ 'ün oksidasyonu sırasında oluşan tiyosülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** geniş ölçüde rodanaz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktivitesi ile ilgilidir. Uzun süreli S^0 gübrelerinin uygulanması topraklardaki rodanaz aktivitesini artırmaktadır. Bu artış ototrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve heterotrof **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** tiyosülfat oksitleyen bakterilerin sayısal artışı ile kuvvetli bir ilişki

göstermektedir. Tersine olarak su altındaki çeltik topraklarında S° oksidasyonu ile rodanaz aktivitesi arasında ilişki saptanmamıştır ve enzim **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktivitesi toprak tipine bağlı olarak değişmektedir. Rizosfer toprakları her zaman rizosfer **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** dışı bölgeden daha yüksek bir enzim aktivitesi göstermektedir.

C. Sistein desülfhidraz (L- sistein **Hata! Yer işareti tanımlanmamış. hidrojen sülfür- liyaz)**

Bu enzim **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** çok işlevli pridoksal içeren bir enzim olup aşağıdaki reaksiyonları katalizlemektedir:



Sistein'in desülfhidrasyonu sistem tarafından katalizlenen, dolaylı bir reaksiyondur. Ortamda pridoksal fosfat olmadığı takdirde enzim **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** katalitik olarak inaktif durumdadır. Bu enzim hayvan ve mikroorganizmalarda bulunmasına karşın, bitkilerde bulunmamaktadır. Enzim aktivitesi sonucunda piruvat, H₂S ve NH₃ oluşmaktadır. Bu enzimin çeşitli topraklardaki aktivitesi sisteinden piruvat oluşumu yolu ile tayin edilmektedir.

15.5. Kükürt Döngüsü ve Toprak Kullanım Sorunları

A. Asit sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış. topraklar**

Asit sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** topraklar esas olarak pirit formunda sülfürleri kapsarlar. Bu topraklarda pH tipik olarak 4'ün altındadır. Tropik alanlarda geniş alanlar kaplamakla birlikte, yalnızca ılıman bölgelerde lokal önemleri bulunmaktadır. Bu toprakların asidifikasyonu piritin abiotik ve mikrobiyal oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Bu tür topraklarda ürün yetiştirmedeki sorun asitlik nedeni ile ortaya çıkan Al ve Mn toksisitesidir. Bu toprakların ıslahı;

1. Taban suyunun kontrolü,
2. Kireçleme,
3. Al, Mn ve Fe'e toleranslı bitki türlerinin seçimi,
4. Toprak verimliliğinin geliştirilmesi yolu ile sağlanabilir.

B. Sodik topraklar

Kurak ve yarı-kurak bölge topraklarının çoğunluğu sodik **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** olup, bu nedenle büyük ölçüde verimsizdir. Bu topraklarda değişebilir Na %'si 15'ten fazla olup tipik olarak alkali ve pH'sı 8.5'tan fazla topraklardır. S döngüsünün sodik topraklar ile ilgisi S°'ün potansiyel kullanımı ve yeterli sülfirik asit oluşumu ile pH'nın azaltılması, böylece verimliliklerinin geliştirilmesi ile ilgilidir. Kükürt içeren bileşikler olarak amonyum **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** polisülfür, kükürt dioksit, amonyum tiyosülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, amonyum bisülfid ve pirit kullanılabilir. Örnek olarak; pirit oksitlenerek sülfirik asit oluşturduğunda CaCO₃ veya CaMg(CO₃)₂ ile reaksiyona girer ve toprakta Ca, Mg ve CaSO₄ derişimi artar. H, Ca ve Mg kil minerallerinde

değişebilir durumdaki Na iyonları ile yer değiştirir, şayet oluşan serbest Na ve SO_4^{-2} topraktan giderilmezse tuzlu bir toprak oluşur. Bazı sodik topraklar S oksitleyen organizmaları yeterince içermeyebilir. Bu gibi durumlarda S kaynağına ilave olarak thiobacilli türü mikroorganizmaların aşılması başarılı bulunmuştur.

C. Atmosferden kaynaklanan S ile kirlenen topraklarda dönüşümleri

kükürt

Fosil yakıtlar ve S'lü maden filizlerinin kavrulması sonucu atmosferde ortaya çıkan kirlenme, seyreltik H_2SO_4 formunda topraklara girmektedir. Bu nedenle sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** atmosferden toprağa giren ana iyondur. Bunun yanında az miktarda SO_4^{-2} ve H_2SO_4 de topraklara girmektedir. Sülfat olarak en üst düzeyde oksitlenmiş olan elementin mikroorganizmalar yolu ile daha fazla oksitlenme olanağı yoktur. Ancak mikroplar, atmosferik kirlenmiş topraklarda S döngüsünde bazı işlevlerde bulunurlar:

1. SO_4^{-2} in immobilizasyonu ve indirgenmesi,
2. Sülfat ve bisülfat oksidasyonu,
3. Toprağa asit yağışlar şeklinde giren sülfatın redüksiyonu sırasında oluşan ürünlerin oksitlenmesi.

Atmosferik olarak kirlenmiş bölgelerdeki toprak ve bitkiler, yüksek düzeyde kirlenmeye maruz kalmamış aynı bölge örneklerine kıyasla oldukça yüksek düzeylerde toplam ve sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** kükürdü içerirler. S'ün büyük miktarları organik formda bulunabilir. Bu gibi durumlarda S mineralizasyonu dış girdilerden daha önemli olabilir. Atmosferik olarak kirlenmiş topraklarda sülfat, sülfat **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve tiyonat halindeki inorganik S çoğunlukla yüksek olup, kirlenmeye maruz kalan topraklarda thiobacilli gruplarının genellikle az sıklıkta bulunduğu veya bulunmadığı buna karşılık S emisyonlarının ulaştığı topraklarda sayılarının arttığı saptanmıştır. Kirlenmiş topraklara ilave edilen elementel kükürdün kirlenmemiş topraklardakinden daha hızlı oksitlenmesi, hava kirliliğine bağlı toprak asitleşmesinde mikrobiyal S oksidasyonunun önemli olduğunu göstermektedir. Bu tür kirlenen topraklarda rodanaz **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** aktivitesinin de arttığı son bulgularda yer almaktadır.

D. Topraklara kükürt ilavesinin olumsuz etkileri ve toprak olayları

Kükürt gübrelemesinin ürün gelişimi üzerine olumlu etkilerine rağmen elementel kükürdün oksidasyonu toprak asitleşmesine ve toprakta istenmeyen zararlı etkilerin ortaya çıkmasına etken olabilir. Elementel kükürt gübre olarak kullanıldığında pH'nın önemli düzeyde ve mikrobiyal biyokütle **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** karbonunun % 2 ile 51 düzeyinde azaldığı belirlenmiştir. Diğer toprak özelliklerinin de etkilendiği ve toprak organik C'unun azaldığı, C/N **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** oranının daraldığı, toplam S ve SO_4^{-2} miktarlarının arttığı gözlenmiştir. Tekrarlamalı kükürt uygulamaları bazı toprak enzimlerinin aktivitelerini ve protozoa **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**, alg **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** ve nitrifikasyon **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.** organizmalarının popülasyonlarını azaltmaktadır.