

CICLI BIOGEOCHIMICI

Approfondimenti chimico-biologico

F. Zammarchi e C. Mazzocchi
Liceo LEONARDO Brescia

INDICE

primo livello

Descrizione dei cicli ad un livello base: Vengono illustrati sinteticamente i vari cicli degli elementi presi in considerazione dandone una semplice descrizione d'insieme.

secondo livello

Alcune alterazioni dei cicli: In questo livello si vuole evidenziare la criticità dei cicli e sottolineare come l'uomo entri con la sua azione nella dinamica di flusso degli elementi chimici e ne alteri vistosamente l'equilibrio frutto di un lento divenire naturale!

terzo livello

Descrizione dei principali processi chimico-biologici nei cicli degli elementi descritti: vengono approfonditi alcuni aspetti che caratterizzano le dinamiche chimico-biologiche di alcuni elementi, evidenziando l'azione dei microrganismi attivi nelle varie fasi.

Distribuzione dell'azoto

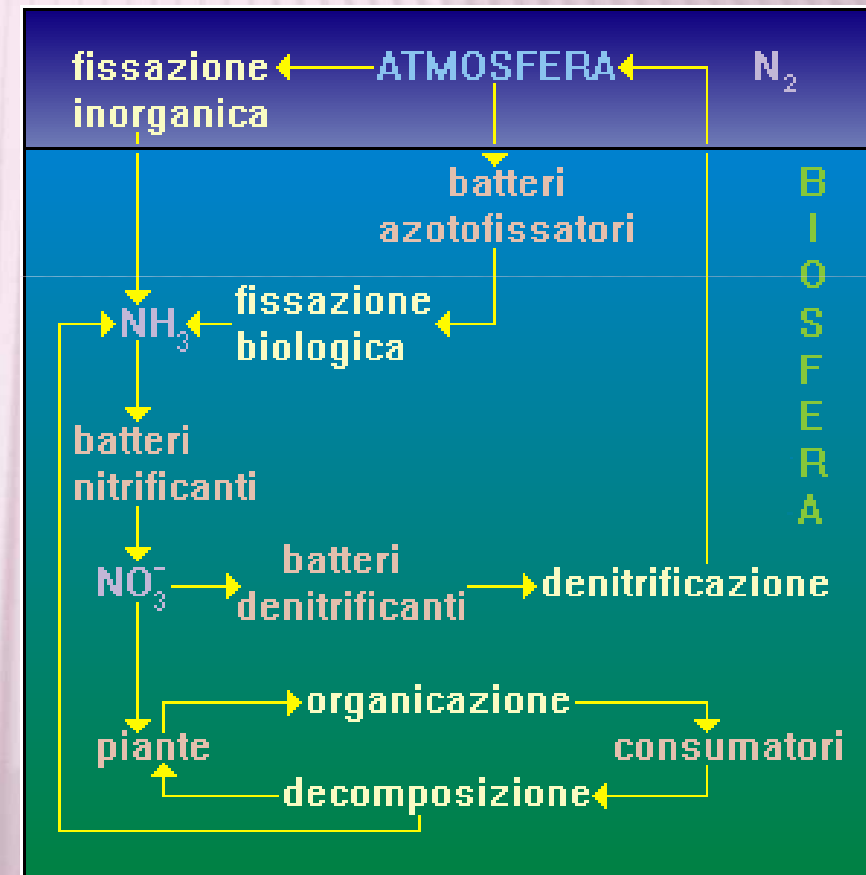
Distribuzione dell'azoto nelle ecosfere

Atmosfera ➡ (78%), sotto forma di N_2 , particolarmente stabile ed inerte

Litosfera ➡ (0.005%) sotto forma di composti organici ed inorganici, il più diffuso è il nitrato di sodio ($NaNO_3$)

Biosfera ➡ 0,001%

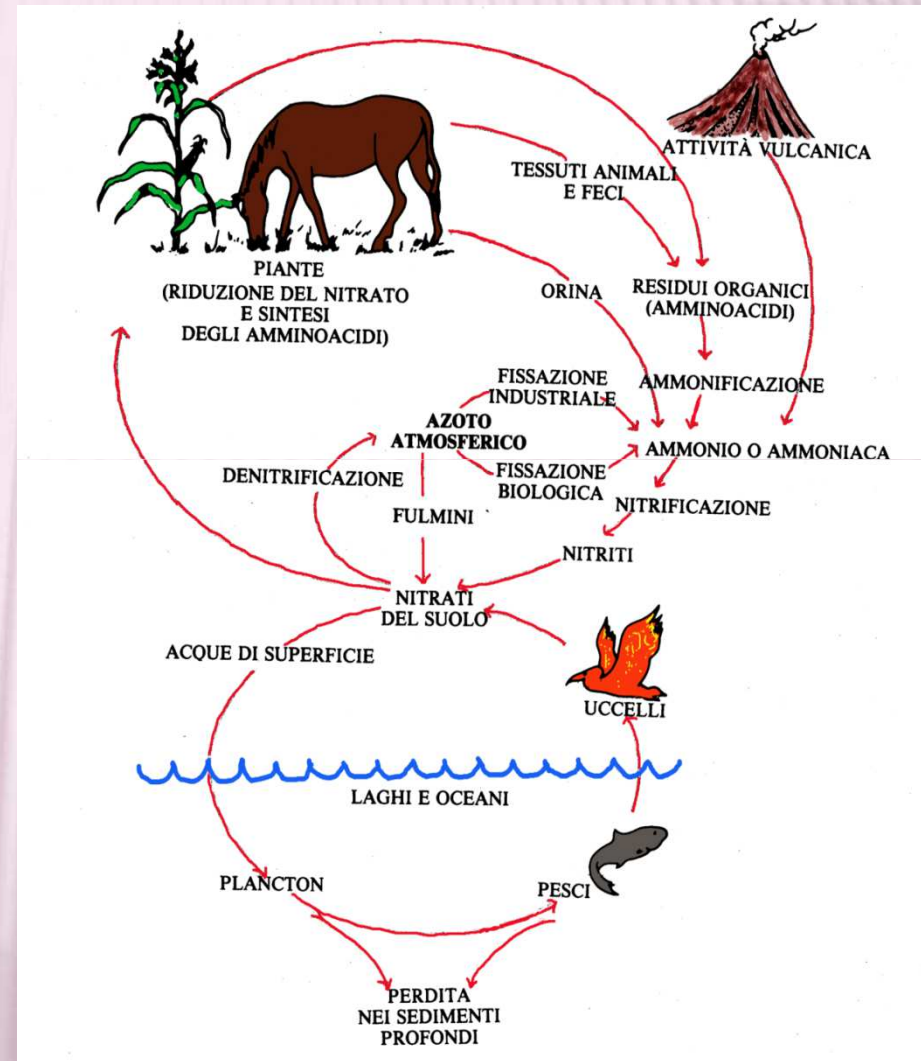
Da evidenziare che il processo di fissazione dell'azoto atmosferico è lento, mentre le vie sedimentarie sono decisamente più veloci.



L'AZOTO E I VIVENTI

I viventi assumono azoto nelle seguenti modalità:

- Dai vegetali sottoforma di composti derivati da ammonio e nitrati.
- Dagli animali assumendolo dal cibo come proteine e derivati.
- Dai microrganismi come derivati dalla decomposizione del materiale organico.



RIEPILOGO DEL CICLO

Nel ciclo sono individuabili i seguenti macroprocessi:

- × **Assunzione nei viventi:** serie di reazioni con formazione di molecole organiche da composti chimici presenti nel suolo
- × **Mineralizzazione:** insieme di processi chimici con formazione di $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, che entrano a far parte dell'humus del terreno
- × **Azotofissazione:** complesse reazione che portano alla fissazione dell'azoto atmosferico ad opera di microrganismi e fulmini

FASI DEL CICLO DELL'AZOTO

Si possono delineare le seguenti fasi di trasformazione:

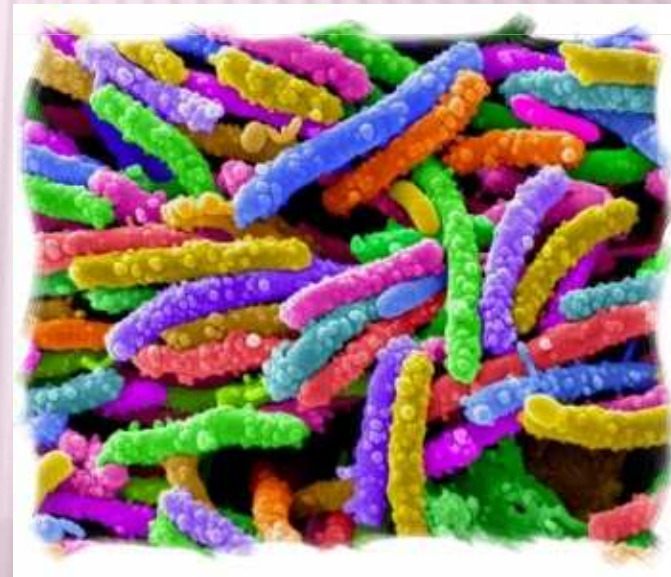
- ❖ **Fissazione dell'azoto (dall'atmosfera)**
- ❖ **Nitrificazione: formazione di nitriti e nitrati**
- ❖ **Assimilazione del nitrato: organicazione dei nitrati**
- ❖ **Assimilazione dell'ammonio: formazione molecole organiche partendo dall' NH_3**
- ❖ **Ammonificazione: produzione di NH_3**
- ❖ **Denitrificazione (chiusura del ciclo)**

NUMERI OSSIDAZIONE DELL'AZOTO NEL CICLO

I. N:O	Composti	
+5	NO_3^-	Nitrati
+4		
+3	NO_2^-	Nitriti
+2	NO	Monossido d'azoto
+1	NO_2	Diossido d'azoto
0	N_2	Azoto atmosferico
-1		
-2		
-3	NH_3	Ammoniaca

AZOTOFISSAZIONE

E' una serie di reazioni che portano alla cattura dell'azoto atmosferico (non direttamente utilizzabile negli organismi); può avvenire tramite meccanismi biologici catalizzati da complessi enzimatici presenti nei microrganismi e reazioni fotochimiche durante le scariche dei fulmini durante i numerosi temporali stagionali.



Azotofissazione biologica

La fissazione biologica è il processo più importante attraverso il quale l'azoto molecolare inorganico viene ridotto e fissato in una forma molecolare organica. E' effettuato da microrganismi sia liberi che simbiotici tramite una serie di reazioni endoergoniche.

Fattori che condizionano il processo:

- o Temperatura
- o Pressione
- o Enzimi disponibili
- o Tipo di terreno
- o Pratiche agricole attuate: più facile tramite alcune specie vegetali

Azotofissatori

I principali microrganismi azotofissatori (liberi o simbiotici) sono batteri o Cianoficee (alghe verdi-azzurre):

Liberi, nel suolo (nella rizosfera),
bassa attività biologica

➤ **Aerobi:**

Azotobacter
Beijerinckia
Derxia
Spirillum
Enterobacter
Klebsiella

➤ **Anaerobi:**

Clostridium
Desulfovibrio
Chlorobium

Simbionti, in tubercoli radicali, alta
attività biologica

➤ **Batteri:**

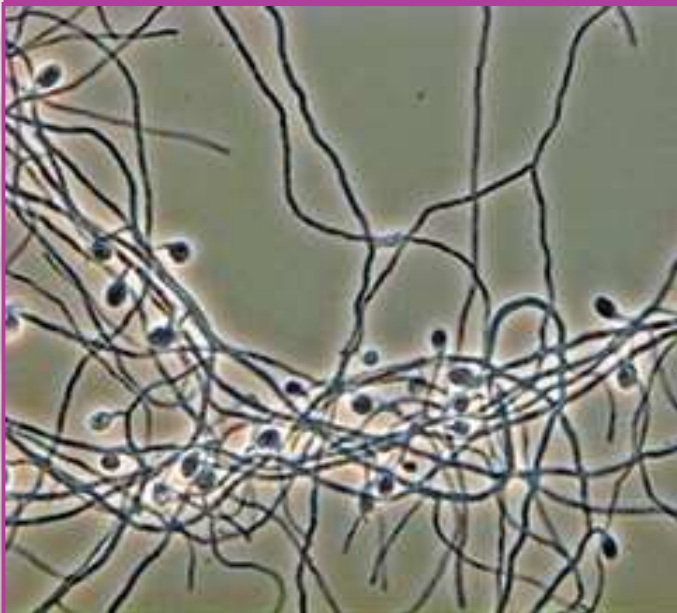
Rhizobium
Actinomyces
Frankia

➤ **Cianoficee:**

Nostoc
Anabaena

Azotofissatori simbiotici

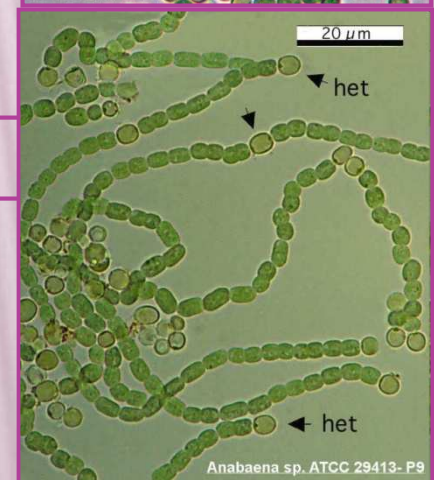
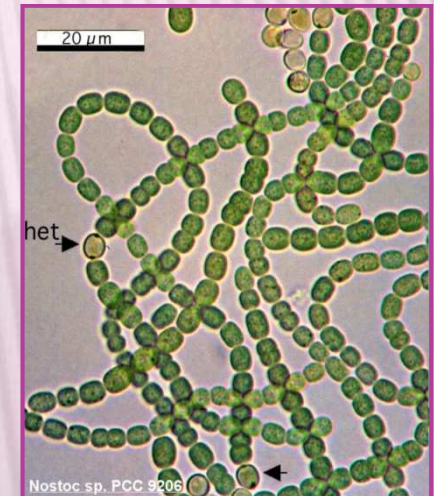
Frankia: genere di batteri filamentosi dotati della capacità di fissare l'azoto. In simbiosi con piante non leguminose, formano tipiche strutture radicali chiamate actinorrize.



Rhizobium al microscopio elettronico



Nostoc e Anabaena sono cianoficee



Actinonmyces: sono batteri simili ai funghi

Azotofissazione simbiotica

E' un raffinato ed intimo processo simbiotico che si instaura tra piante e microrganismi ed è sfruttato da moltissimo tempo anche dall'uomo nelle coltivazioni per arricchire il terreno di azoto. Sono circa 600 generi e 18.000 specie le piante (arboree, arbustive, erbacee ed anche acquatiche) che ne vanno soggette. I microrganismi inducono nella specie simbiotica neoformazioni radicali chiamate noduli per il loro aspetto.



Noduli radicali

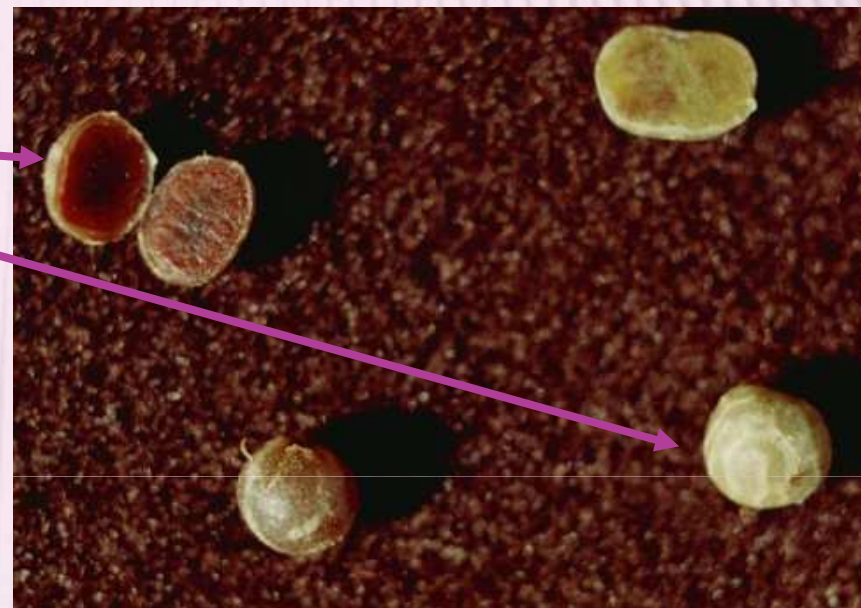


Noduli radicali



Noduli radicali in pianta di arachide indotti da *Bradyrhizobium* sp.

Noduli radicali
rossastri attivi e
biancastri inattivi

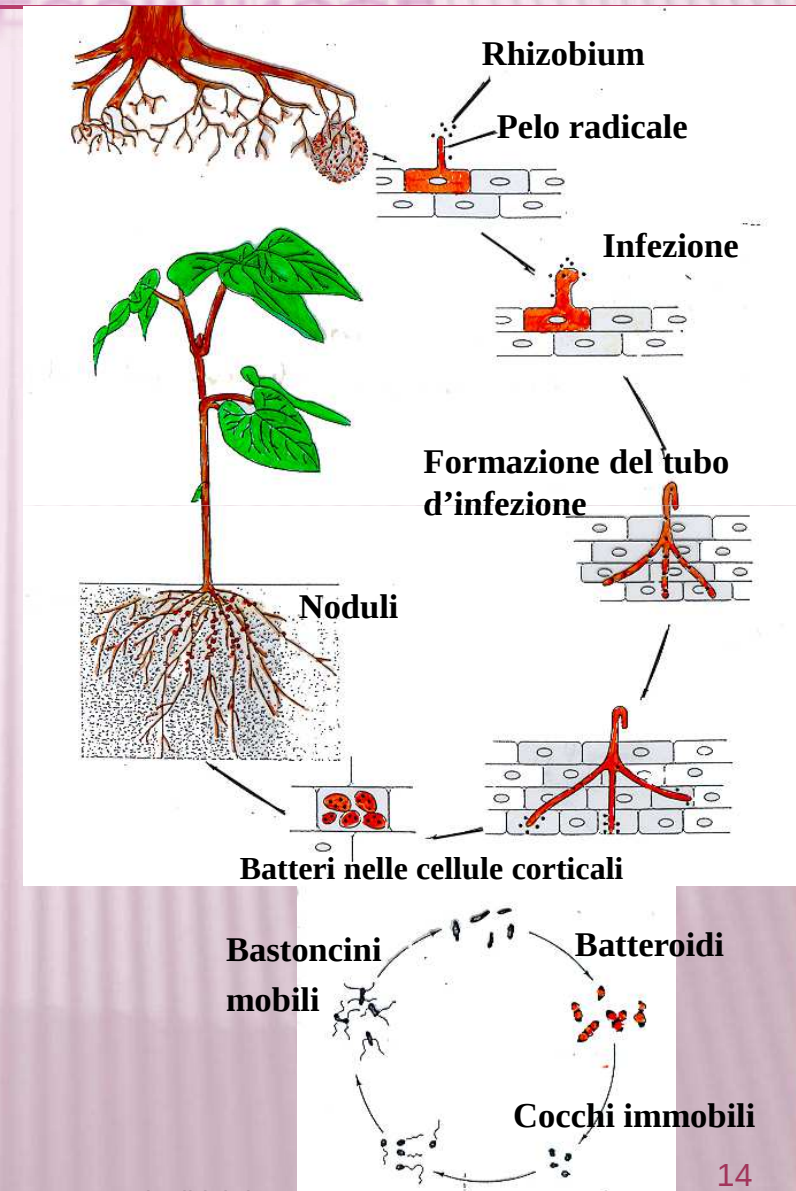


Batteroidi all'interno di un nodulo radicale

CICLO INFETTIVO NELLE LEGUMINOSE

Passaggi chiave del ciclo infettivo:

1. **Contatto fra i batteri e i peli radicali della pianta; dialogo biochimico di induzione.**
2. **I peli infettati si ricurvano verso la radice.**
3. **I batteri all'interno delle cellule corticali si riproducono.**
4. **Trasformazione dei batteri in forme immobili (batteroidi).**
5. **Attivazione dei geni che sintetizzano la nitrogenasi (geni nif).**
6. **Inizio della sintesi dell'azoto.**
7. **Fine del ciclo attivo del nodulo e liberazione dei batteri (da rizobi).**
8. **Trasformazione dei batteri in forme coccali (cocchi).**



Assimilazione riduttiva del nitrato



Nei vegetali si ha solo assorbimento degli ioni ammonio e ioni nitrato secondo le condizioni pedogenetiche e le caratteristiche botaniche delle specie. I nitrati in generale sono più disponibili in soluzione circolante, mentre gli ioni ammonio, essendo legati più tenacemente alle micelle argillose, risultano meno disponibili. La riduzione del nitrato avviene in due stadi ad opera di due enzimi specifici: nitratoriduttasi e nitritoriduttasi.



Nitrato riduttasi

Nitrito riduttasi

NO riduttasi

N₂O riduttasi

Assimilazione dell'ammonio

NH_3 (-3) $\rightarrow$ N (-3) in Biomassa (molecole nei viventi)
[reazioni catalizzate da enzimi]

Sono importanti reazioni che portano alla sintesi degli aminoacidi

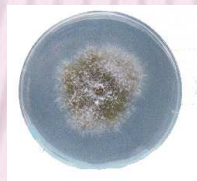
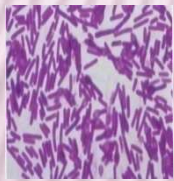
- **Aminazione:** trasferimento di NH_4^+ a chetoacidi e quindi ad aminoacidi
- **Transaminazione:** trasferimento del gruppo aminico (NH_2^-) da un aminoacido ad un chetoacido

Ammonificazione

N biomassa (-3) $\rightarrow$ NH_3 (-3)

È la prima fase della mineralizzazione.

Batteri, funghi, attinomiceti, microrganismi eterotrofi decompositori per mezzo di enzimi producono NH_3 con il processo di ammonificazione e putrefazione.



Ammonificazione: proteolisi aerobica di proteine e acidi nucleici con formazione di amminoacidi e basi.

Putrefazione: decomposizione anaerobica delle proteine con formazione di ammine e altri composti organici volatili.

Nitrificazione



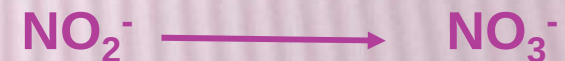
L'ossidazione dell'ammonio fino allo stadio di ione nitrico avviene in due fasi per opera di batteri aerobi obbligati



Nitrosomonas

Nitrococcus

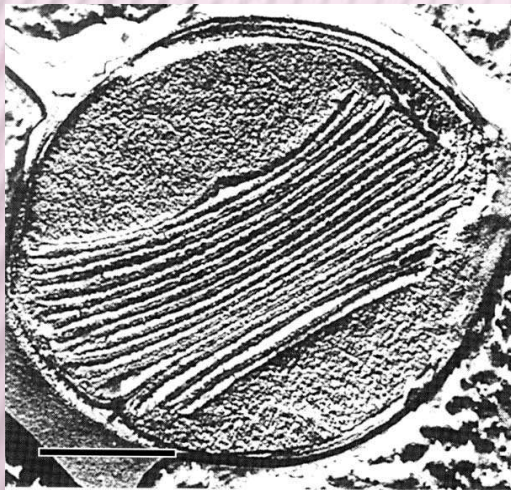
Nitrospira



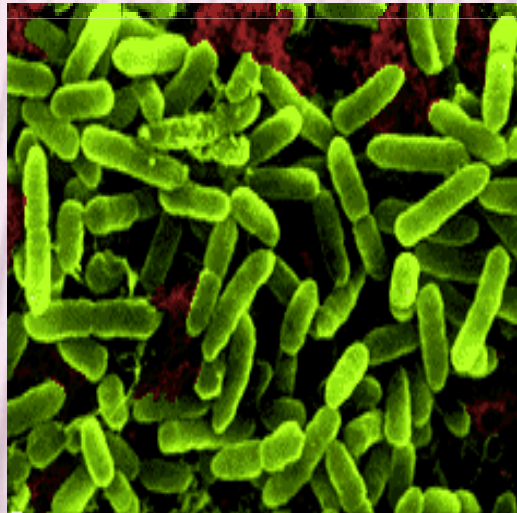
Le reazioni sono necessarie ai microrganismi per svolgere le loro attività metaboliche

Microrganismi nitrificanti

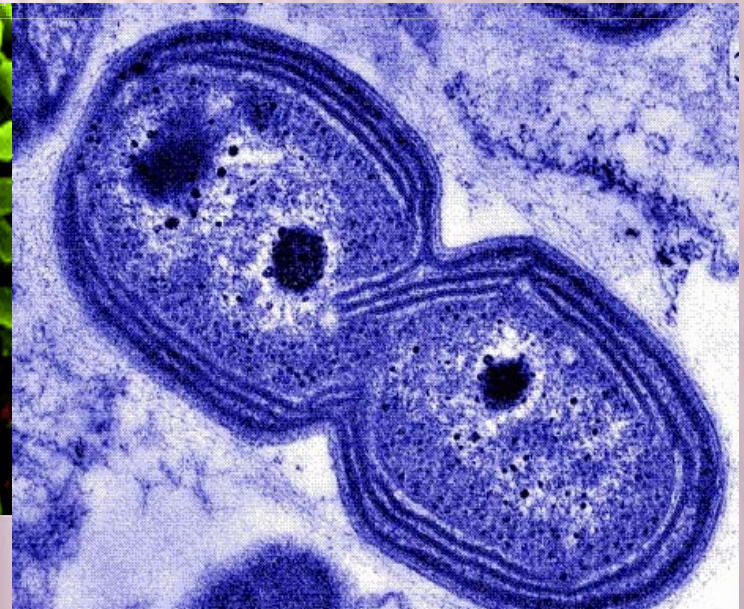
L'ammoniaca viene ossidata in nitrito da *Nitrosomonas* e il nitrito in nitrato dai *Nitrobacter*. Per svolgere il processo, i batteri hanno bisogno di ossigeno; per tale motivo la nitrificazione avviene rapidamente nei terreni arati e nelle acque molto ossigenate. Gli ioni nitrato prodotti possono essere facilmente assorbiti dagli autotrofi e assimilati quindi anche dagli eterotrofi.



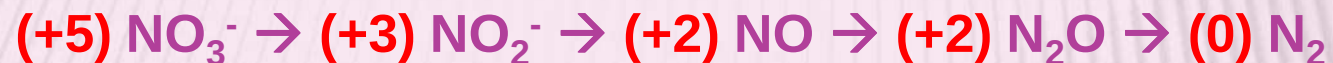
Nitrococcus



Nitrosomonas



Denitrificazione del nitrato



I batteri denitrificanti che vivono in condizioni di scarsità di ossigeno **invertono il processo di nitrificazione**, convertendo i nitrati in nitriti e i nitriti in azoto gassoso, che passa nell'atmosfera; ciò provoca una perdita di azoto negli ecosistemi.

L'azoto nitrico viene ridotto ed allontanato quindi in forma gassosa con diversi meccanismi di cui il microbiologico è senza dubbio il più importante ed efficace.

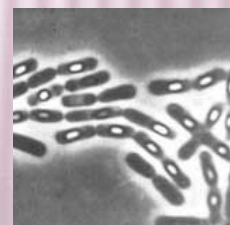
Denitrificazione microbiologica

È il processo antitetico alla nitrificazione e si manifesta tipicamente in ambiente riducente o in settori del suolo nei quali tale condizione si manifesta anche localmente. Chimicamente si può ricollegare ad una vera e propria respirazione anaerobica nella quale il nitrato funge da accettore di elettroni. I batteri del genere *Pseudomonas* e *Bacillus cereus* chemioeterotrofi anaerobi facoltativi, sono i responsabili di questo processo che ha come risultato la produzione e non l'assimilazione di N₂.

Reazione globale, catalizzata dalla nitrato riduttasi:

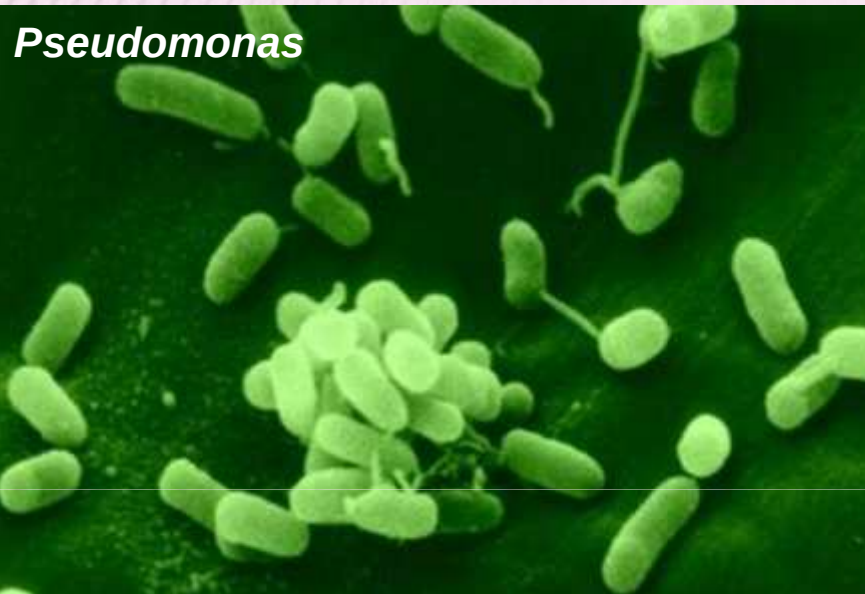


*Pseudomonas
fluorescens*



Bacillus cereus

ORGANISMI DENITRIFICANTI



CICLO DEL FOSFORO: ASPETTI CHIMICI

Il ciclo del fosforo è tipicamente sedimentario ed è riconducibile alle rocce fosfatiche che per fenomeni naturali erosivi rilasciano i fosfati (da insolubili a solubili). Il fosforo può venire assorbito dalle piante direttamente tal quale senza subire reazioni redox (organicazione delle piante).

Il fosforo organicato viene veicolato nei viventi tramite le reti alimentari condizionandone la produttività; Il fosforo in effetti è generalmente scarso nei terreni. L'azione di degradazione dei microrganismi del suolo libera nuovamente fosforo inorganico (fosfati), riutilizzato dalle piante.

Parte dei fosfati presenti nel terreno contribuisce al fenomeno dell'eutrofizzazione sia nei corpi d'acqua dolce che nel mare. Una parte del fosfato che arriva in mare viene recuperata dagli uccelli che si cibano di pesci e lo depositano sotto forma di escrementi che si trasformano nel tempo in guano; un'altra porzione invece si deposita nei sedimenti della zona litorale e del fondale marino (fosforo sedimentario).

FASI SALIENTI DEL CICLO

- × Dissoluzione dei fosfati dalle rocce
- × Percolazione nel terreno: soluzioni circolanti
- × Organicazione (ad opera dei vegetali)
- × Passaggio nelle catene alimentari
- × Decomposizione: ad opera dei decompositori
- × Mineralizzazione e chiusura del ciclo

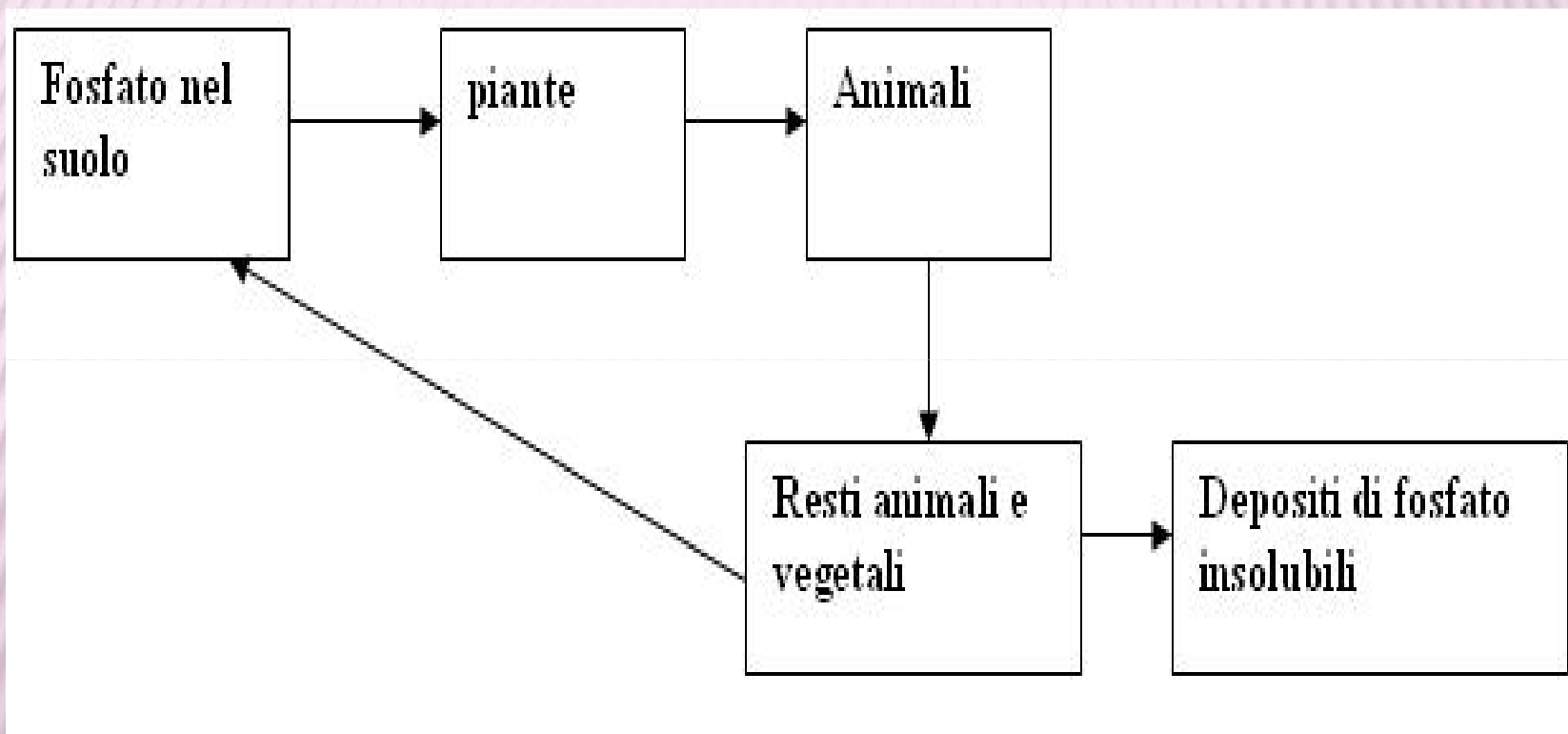
DILAVAMENTO DELLE ROCCE FOSFATICHE



Apatiti X= F, Cl

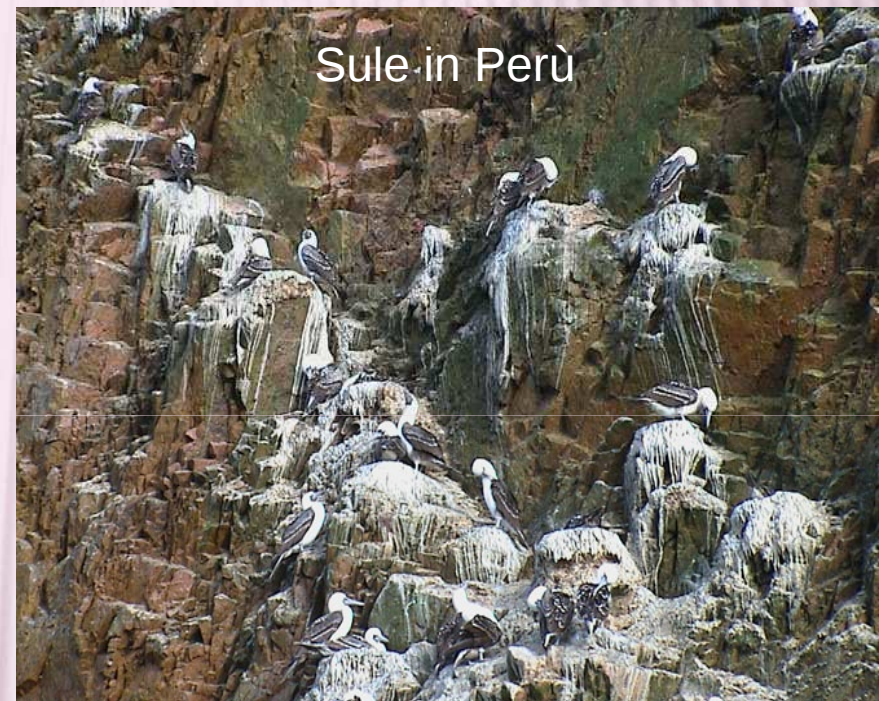


FOSFORO NEL SUOLO



GUANO

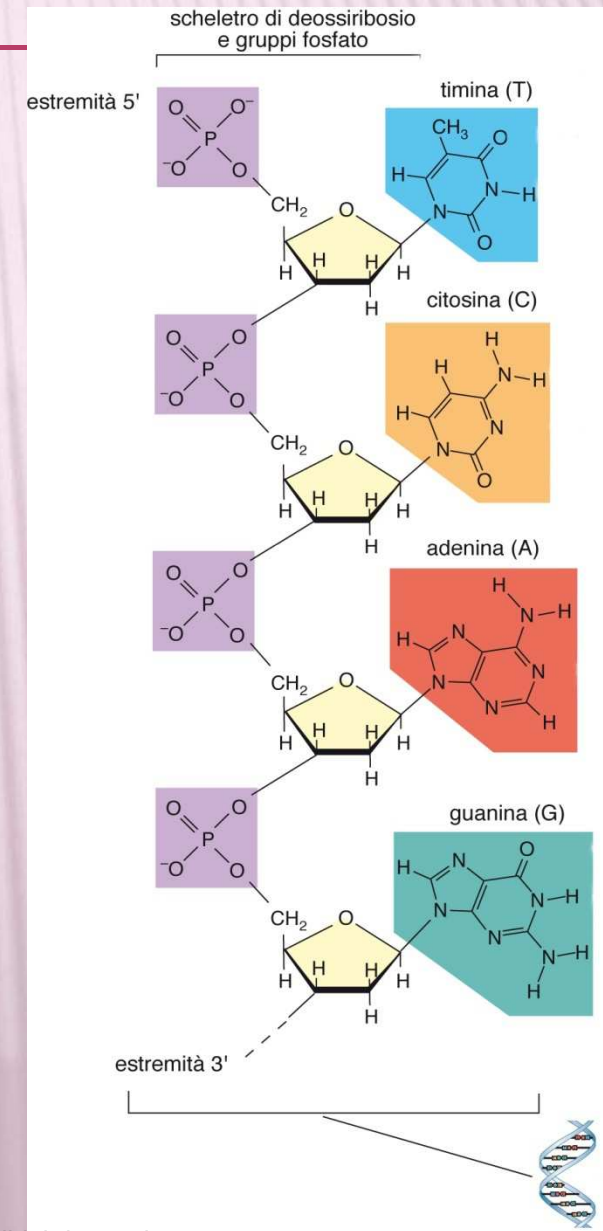
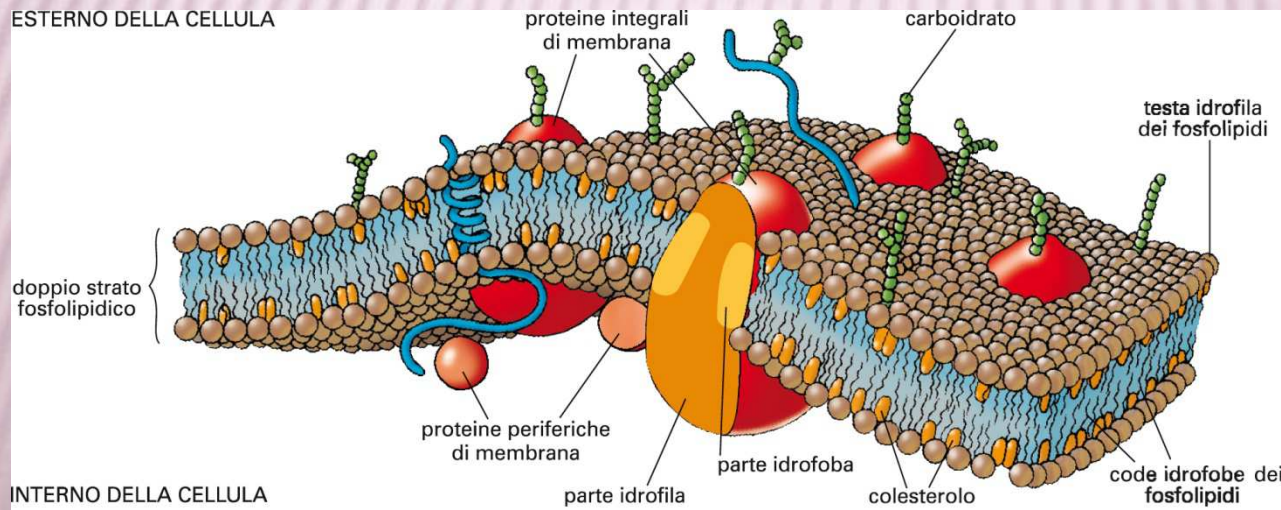
Il guano è costituito da giganteschi depositi di escrementi di colonie di uccelli marini e rappresenta un'importante riserva di fosfato inorganico (coste del Perù), che è correntemente sfruttata dall'uomo per la produzione di concimi.



La variazione della consistenza delle popolazione di volatili registrata in questi decenni, ha oggi alterato la quota di fosforo che viene recuperato dal mare ed è attualmente insufficiente per rimpiazzare il fosforo che viene dilavato.

IL FOSFORO NEI VIVENTI

- “Moneta” energetica dei viventi (ATP)
- Costituente delle catene nucleotidiche (DNA, RNA)
- Indispensabile per le membrane biologiche



STATI DI OSSIDAZIONE DEL FOSFORO

I. N:O	Composti
+5	P_2O_5 , H_3PO_4
+4	
+3	P_2O_3 , H_3PO_3
+2	
+1	
0	P_4
-1	
-2 (raro)	PH_2PH_2 difosfina
-3	PH_3 fosfina

FOSFORILAZIONE

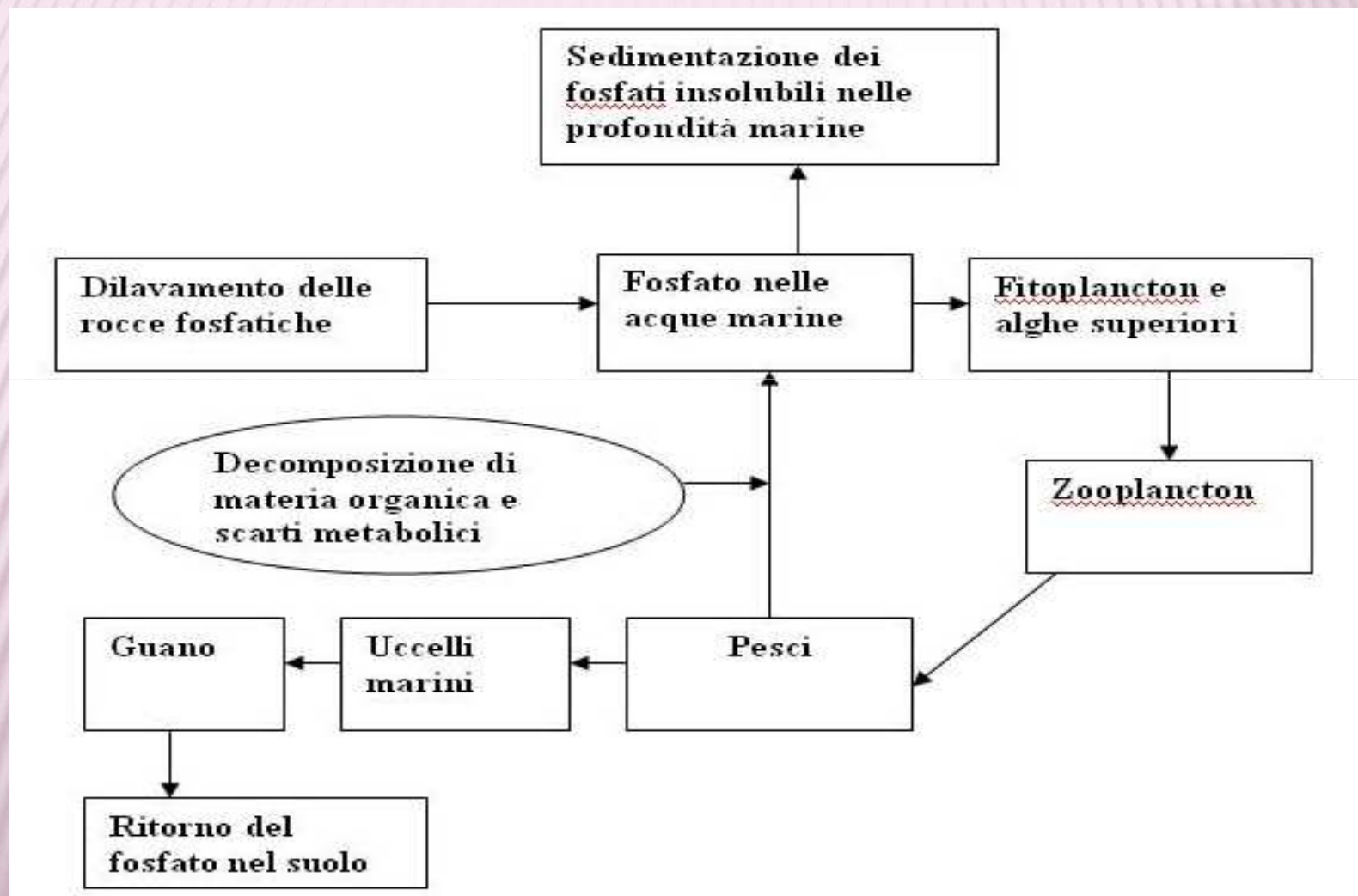
Costituisce l'insieme delle reazioni chimiche che permettono l'assimilazione del fosforo necessario alle cellule viventi e consiste nella combinazione del fosfato con un residuo organico, la molecola risultante può essere così rappresentata:



in cui R può essere un amminoacido, uno zucchero, una catena idrocarburica o altro gruppo organico.

Questo processo definito organicazione è fondamentale per i viventi perché permette l'assunzione dell'elemento utile per la formazione delle macromolecole energetiche.

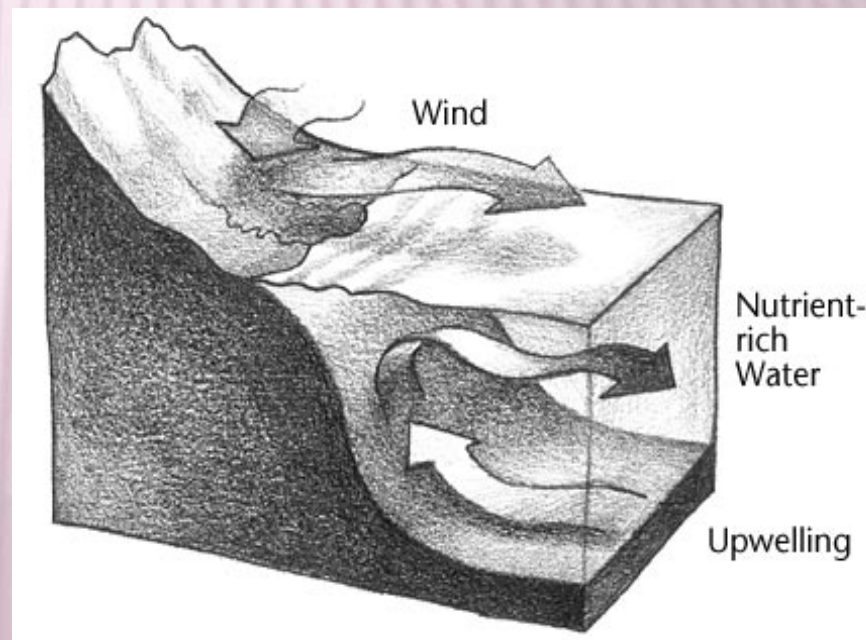
FOSFORO NELLE ACQUE



FOSFORO MARINO

Le acque dell'oceano più dense e fredde delle profondità tendono a stazionare sui fondali e si arricchiscono di fosfati e di altri nutrienti. La lentezza della circolazione delle acque oceaniche profonde blocca per migliaia di anni la quota di fosforo sequestrato dai fondali; qui, piccole quantità di fosfati vengono incorporate in sedimenti marini come i fanghi rossi e le rocce carbonatiche. La decomposizione delle sostanze organiche lascia nei sedimenti piccole sfere (dette pisoliti) di apatiti (fluorofosfato di calcio).

Le correnti ascendenti (Upwelling) li rimettono in circolo sulle piattaforme continentali costituendo una fertilizzazione delle acque fredde e per fenomeni geodinamici possono essere anche riportati in ambiente subaereo.



ALCUNE PARTICOLARITÀ DEL CICLO

Il fosfato viene assimilato dagli organismi viventi senza variazione del suo numero di ossidazione (+5), sia nell'organizzazione che nella mineralizzazione non subisce reazioni di ossido – riduzione (così come nelle reazioni cellulari).

Il ciclo del fosforo è “aperto”, cioè la quantità di fosforo che si accumula nei sedimenti marini è superiore a quella che “ritorna” sulla terraferma, quindi l'apporto umano è eccessivo rispetto alla percentuale naturale.

Si tratta di un ciclo sedimentario cioè la principale fonte di diffusione di questo elemento in natura sono i depositi di un suo sale: l'apatite.

Non vi è infatti in natura fosforo sotto forma elementare (P_4), in quanto è molto reattivo e si ossida facilmente, quindi il composto del fosforo più presente in natura è lo ione PO_4^{3-} , molto stabile, iniziatore del ciclo. Non ci sono microrganismi in grado di fissare il fosforo elementare, troppo instabile.

CICLO DELLO ZOLFO

Lo zolfo nelle sue derivazioni chimiche può subire sia processi di ossidazione che riduzioni, passando da numero di ossidazione -2 a +6

- ✕ I processi ossidativi sono a carico:
 - organismi chemiolitotrofi (chemiosintesi)
 - organismi fotosintetici
- ✕ I processi riduttivi possono essere catalizzati da processi di respirazione anaerobia operata da un ristretto numero di microorganismi

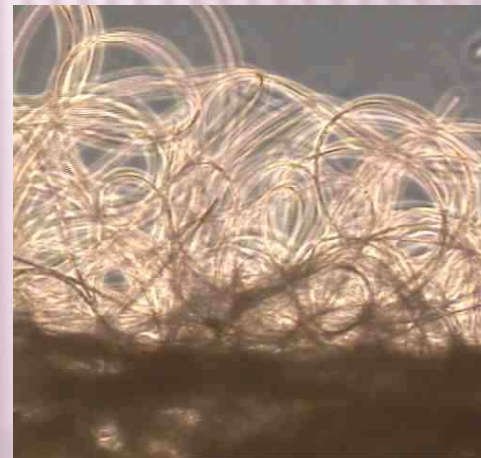
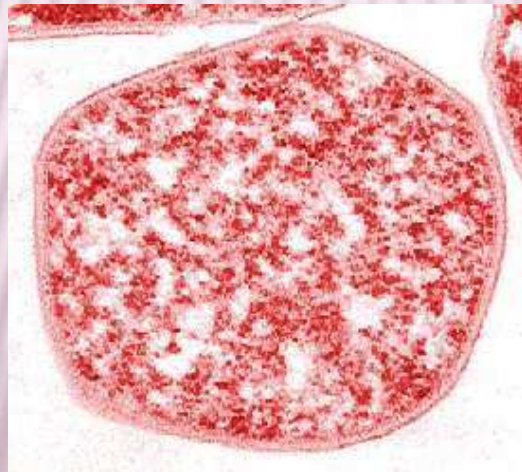
VARIAZIONI DEL N° DI OSSIDAZIONE DELLO ZOLFO

N.O	Composto	
+6	SO_3 / H_2SO_4	A.solforica/ac. Solforico
+5		
+4	SO_2 / H_2SO_3	A.Solforosa /ac. Solforoso
+3		
+2		
+1		
0	S_8	Zolfo nativo
-1	H_2S_2	Disolfuro di diidrogeno
-2	H_2S	Acido solfidrico
-3		

ALCUNI ESEMPI DI ORGANISMI LEGATI AL CICLO DELLO ZOLFO

In generale si tratta di batteri chemioautotrofi che utilizzano l'energia ricavata da tali processi che tuttavia sono ancora scarsamente esplorati nel loro divenire. Benchè non si conoscano in modo preciso le vie metaboliche dei processi chimici, si ritiene che molti solfobatteri aerobi contengano una catena respiratoria che utilizza il complesso del citocromo C dell'ubichinone Q.

Sulfolobus (batterio termale)



Beggiatoa

Demolizione delle tiomolecole

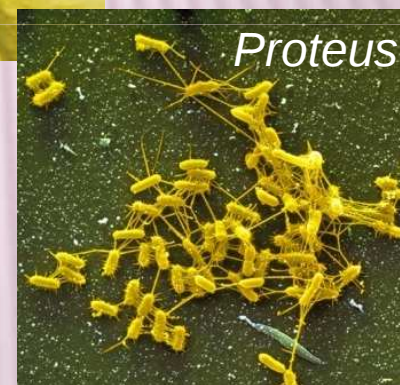
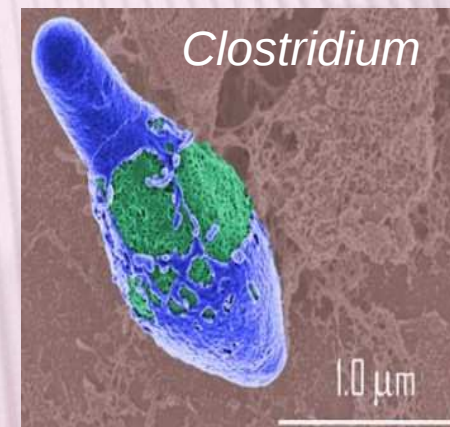
La demolizione anaerobica di molecole organiche contenenti zolfo viene compiuta da batteri appartenenti ai generi:

- *Clostridium*
- *Proteus*
- *Salmonella*

I prodotti finali del processo sono: H_2S , NH_3 , acido piruvico.

Nella demolizione aerobica composti organici contenenti zolfo vengono degradati a SO_4^{--} attraverso vari passaggi:

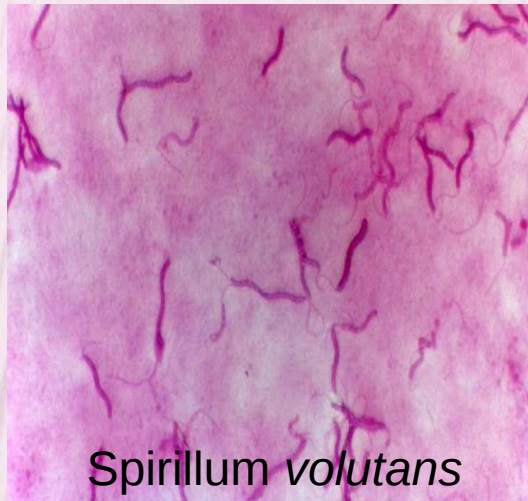
cisteina → acido cisteico → acido solfinico → acido solfonico → ione solfito (SO_3^{--}) → **ione solfato (SO_4^{--})**



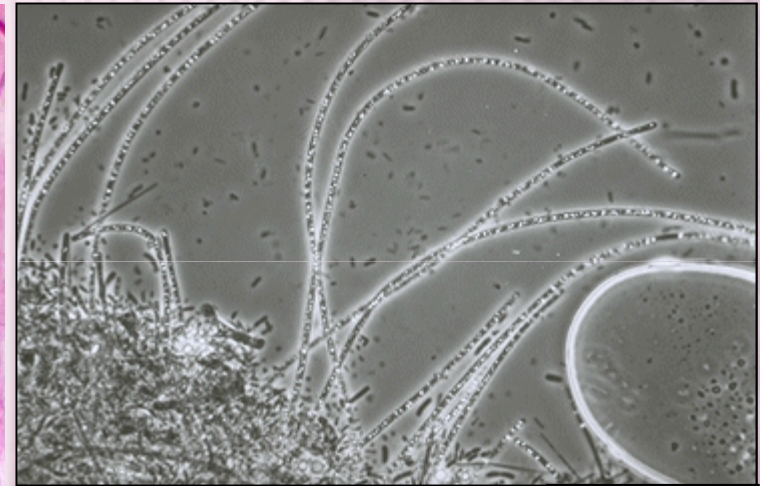
OSSIDAZIONE DELL'ACIDO SOLFIDRICO

L'acido solfidrico, molto tossico per gli organismi, viene neutralizzato tramite reazioni catalizzate da enzimi presenti in numerosi microorganismi fino alle forme biologicamente più gestibili quali l'S₂.

- *Spirillum volutans*,
- generi *Thiotrix*
- famiglia *Thiorodacee*



Spirillum volutans



Thiotrix



Processo chemiosintetico anaerobico che produce l'S₂: questa viene poi liberata nell'atmosfera o trasformata (ossidata) in solfati.

RIDUZIONE DEGLI IONI SOLFATO

In condizioni anaerobiche tramite:

- ✗ *Desulfovibrio desulfuricans*
- ✗ *Vibrio desulfuricans*



Gli ioni solfato vengono ridotti ad H_2S con una respirazione anaerobica, ricavandone energia per il metabolismo.

Lo zolfo della pirite

Anche lo zolfo presente in minerali come il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o la pirite (FeS_2) può essere inserito nel ciclo in seguito a trasformazione da parte di batteri. Il batterio *Thiobacillus thiooxidans* può demolire le piriti in ambiente aerobico e a pH acido, con la seguente reazione:



Thiobacillus

Aspetti geochemici del ciclo del carbonio

