

TERRA

- Sistema termodinamicamente aperto per quanto riguarda l'energia
- Sistema chiuso per quanto riguarda la materia

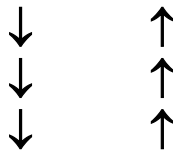
Escludendo eventuali apporti di meteoriti o reazioni nucleari, la quantità di **elementi chimici** presenti sulla terra non varia nel tempo.

Gli **elementi chimici** vanno incontro a continui cambiamenti di diversa natura:

- Stato di ossidazione
- Combinazione
- Fase
- Distribuzione
- ...

Continuo riciclo

Serbatoi naturali



Esseri viventi

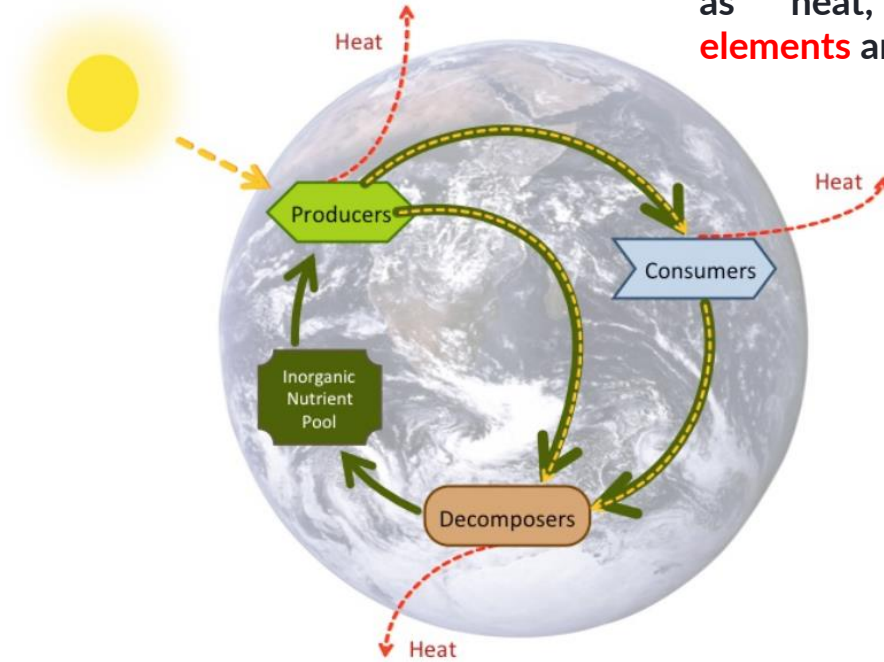
- Trasformazioni fisiche (dissoluzione, precipitazione, volatilizzazione, fissazione)
- Trasformazioni chimiche (biosintesi, biodegradazione, biotrasformazioni ossido-riduttive)

Flusso di elementi → **CICLI BIOGEOCHIMICI**

Le vie attraverso cui gli elementi fluiscono tra le diverse forme viventi e non viventi della biosfera.

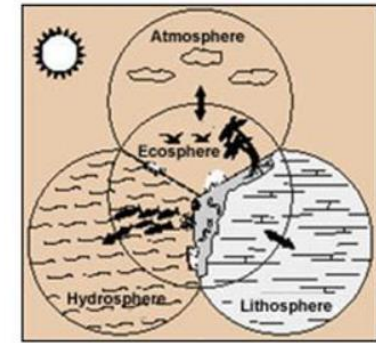
cicli biogeochimici ↔ ciclo dei nutrienti

Energy flows through an ecosystem and is dissipated as heat, but **chemical elements** are recycled.



1	2											18					
H	He											Ne					
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Gli **elementi** di un ecosistema **non vengono persi**, ma **vengono riciclati** o **accumulati** in **serbatoi**, dove possono essere trattenuti per lungo tempo. Elementi, composti chimici e altre forme di materia passano da un organismo all'altro e da una parte all'altra della biosfera generando **diversi cicli biogeochimici**.



Ciclo biogeochimico

percorso attraverso il quale un elemento chimico (carbonio, azoto, etc.) fluisce attraverso la **componente biotica** (viventi) ed **abiotica** (non viventi) di un ecosistema.

Tutti gli organismi viventi partecipano ai processi che entrano a far parte dei cicli biogeochimici.



Ruolo dei microrganismi nei cicli biogeochimici

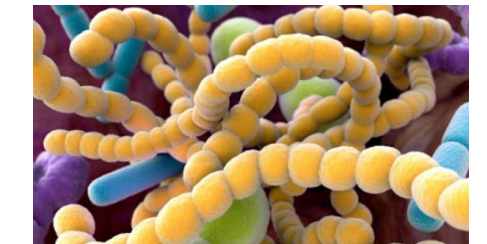
I **microrganismi** svolgono un **ruolo primario** nella regolazione dei sistemi biogeochimici **in tutti gli ambienti** del nostro pianeta.

Essi, controllando il **ciclo biogeochimico globale degli elementi**, essenziali per la vita di tutti gli organismi viventi, sono al centro di ogni sistema ecologico.



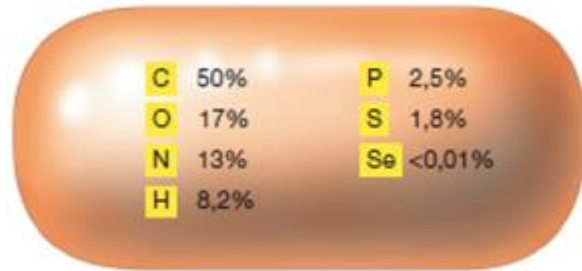
Tra i microrganismi, un ruolo fondamentale è svolto dai **procarioti** (*Bacteria*, *Archaea*).

- Elevata versatilità metabolica
- Struttura cellulare
- Capacità di adattamento alle diverse condizioni ambientali (ambienti estremi)
- ...



Oltre alle **interazioni tra gli organismi viventi**, anche i **processi geologici** (alterazione delle rocce, erosione, drenaggio dell'acqua, subduzione delle placche continentali) partecipano ai processi di riciclo.

Elementi essenziali di una cellula



Principali cicli biogeochimici per gli organismi

- **Carbonio**
- **Azoto**
- **Fosforo**
- **Zolfo**
- **Ferro**
- ...

Gli elementi chimici possono essere immagazzinati per lunghi o brevi periodi nell'atmosfera, sulla terra, nell'acqua o nel sottosuolo o nei corpi degli organismi viventi.

Il **carbonio** si trova in tutte le **macromolecole organiche** ed è anche un componente chiave dei **combustibili fossili**.

L'**azoto** è un costituente essenziale delle cellule (**DNA**, **RNA** e **proteine**) ed è tra gli elementi fondamentali nell'ambito della fertilità dei suoli.

Il **fosforo** è un costituente essenziale delle cellule (**DNA**, **RNA**, **fosfolipidi**, ...) ed è tra gli elementi fondamentali in ambito agricolo.

Lo **zolfo** entra a far parte di alcuni aa (**proteine**) e viene rilasciato nell'atmosfera dalla combustione di combustibili fossili.

Il **ferro** è un componente di alcune **proteine**, **enzimi** (catalasi, nitrogenasi, ...).

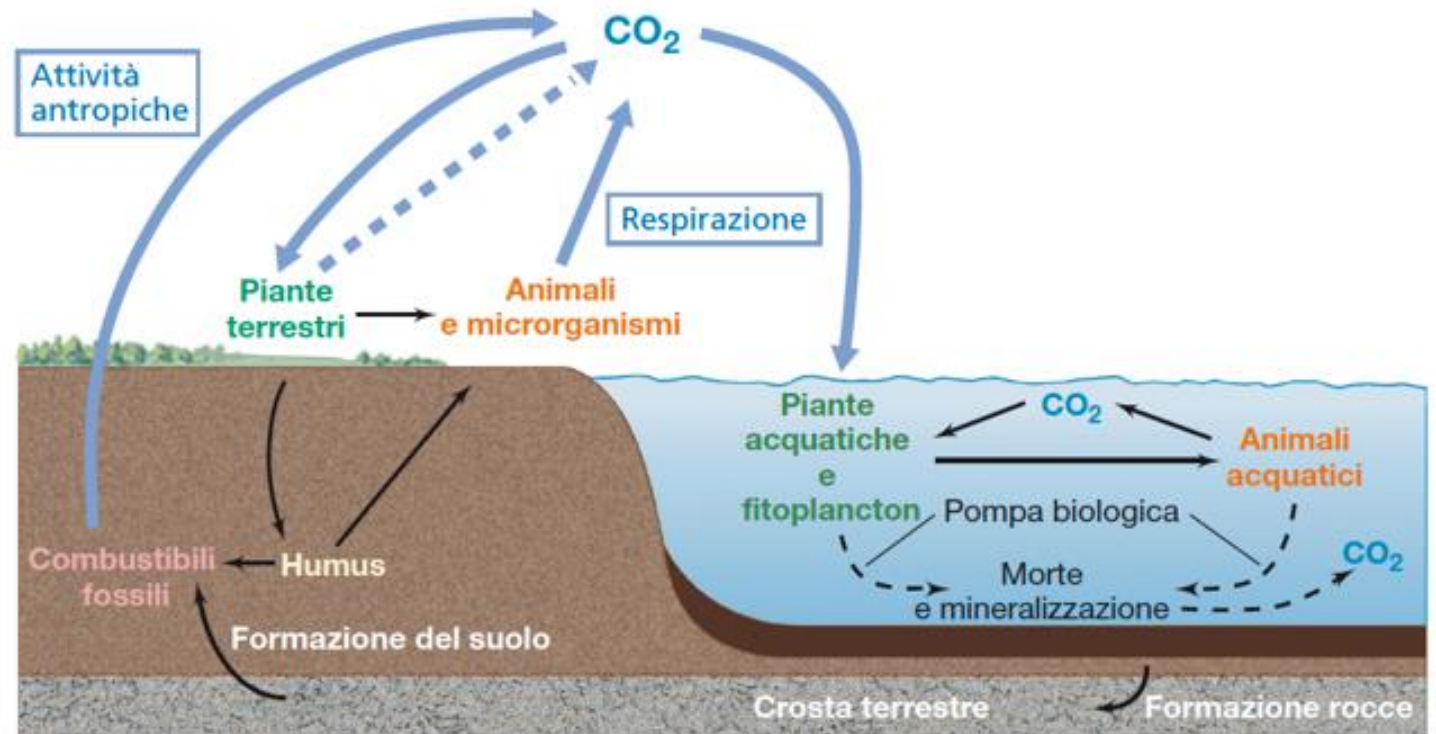
Tutti i singoli cicli entrano a far parte di un ciclo biogeochimico globale.

CICLO DEL CARBONIO

Il carbonio, quale costituente delle molecole organiche, è uno degli elementi più importanti per gli organismi viventi.

Principali serbatoi di carbonio sulla Terra	
Serbatoio	Percentuale del totale ^a
Rocce e sedimenti	99,5 (80% inorganico)
Oceani	0,05
Idrati di metano	0,014
Combustibili fossili	0,006
Biosfera terrestre	0,003
Biosfera acquatica	0,000002

^a Carbonio totale, 76×10^{15} tonnellate



CICLO DEL CARBONIO

Il carbonio, quale costituente delle **molecole organiche**, è uno degli elementi più importanti per gli organismi viventi.

Fotoautotrofi e **chemioautotrofi** sfruttano, rispettivamente, **energia solare** e **composti chimici (organici o inorganici)**, per legare covalentemente gli atomi di carbonio.



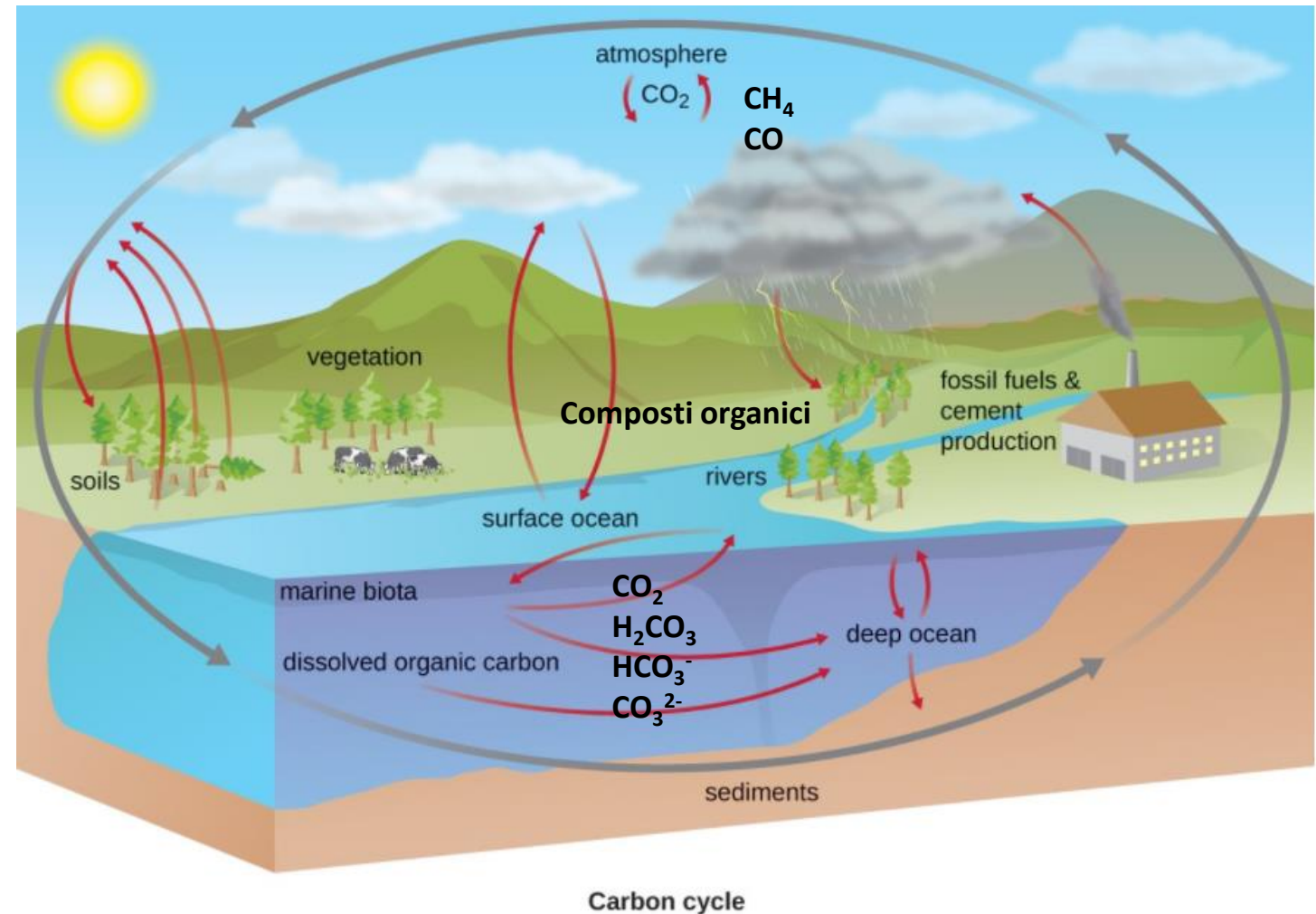
sintesi **molecole organiche** (ridotte) la cui energia è successivamente accessibile attraverso i processi di respirazione e fermentazione.

Partecipano al ciclo del carbonio

Eucarioti → respirazione aerobica, fermentazione, fotosintesi ossigenica.

Procarioti → respirazione aerobica ed anaerobica, fermentazione, fotosintesi ossigenica ed anossigenica.

Il **carbonio** viene scambiato tra eterotrofi e autotrofi, all'interno degli ecosistemi, principalmente attraverso la **CO₂ atmosferica** (forma completamente ossidata del carbonio).



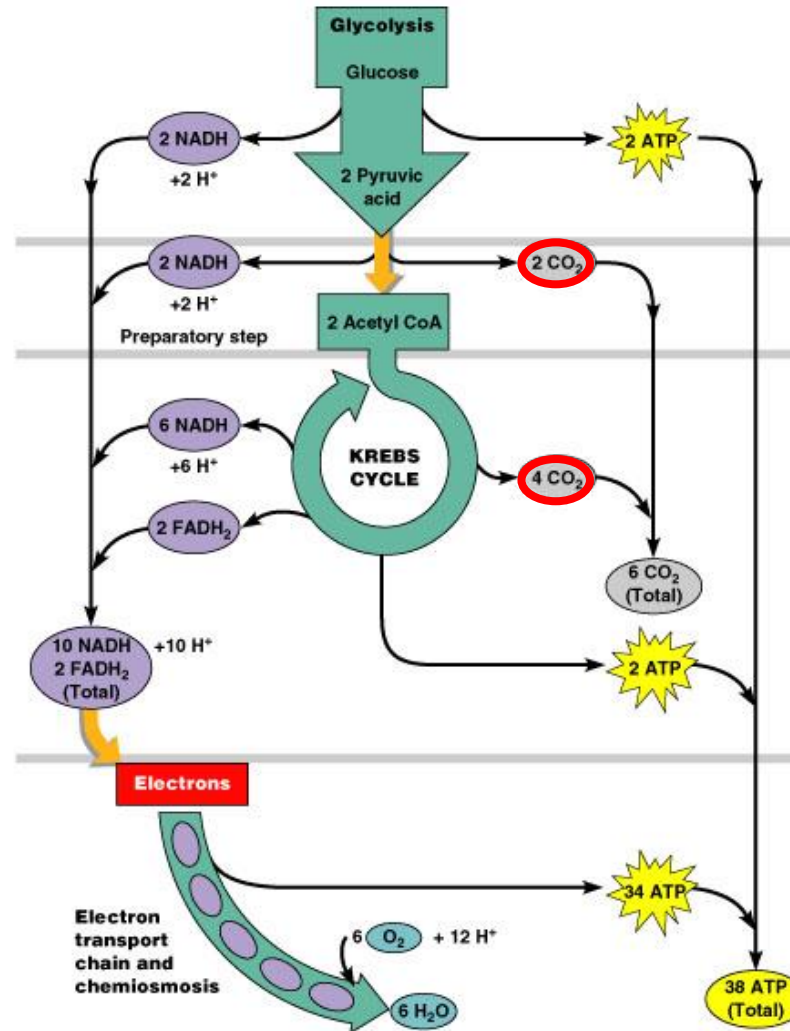
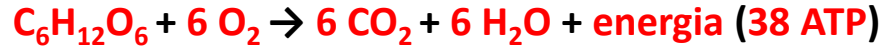
La **CO₂** funge da molecola di base che gli autotrofi utilizzano per sintetizzare molecole organiche multicarboniose ad alta energia (glucosio, ...).

Qual è l'origine biologica della CO₂?

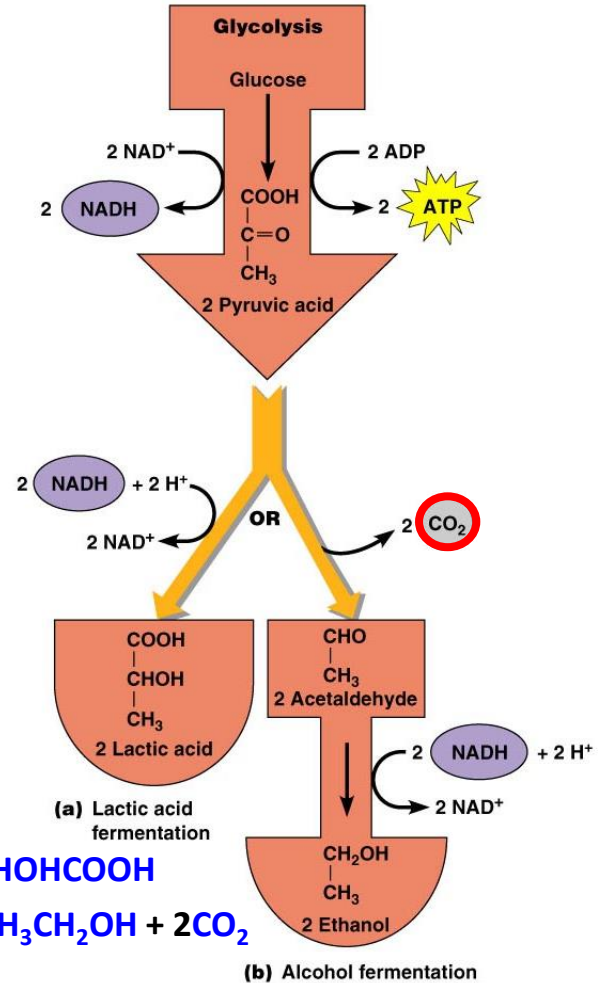
Gli **organismi eterotrofi** sfruttano **forme organiche del carbonio** come fonte di energia e di carbonio, generando come prodotto di scarto **CO₂**.

In seguito a **processi respiratori e fermentativi** si ha produzione di **CO₂** che si accumula nell'atmosfera.

RESPIRAZIONE AEROBICA



FERMENTAZIONI



(b) Alcohol fermentation

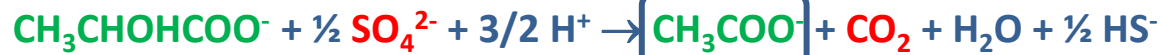
Qual è l'origine biologica della CO₂?

Anche METABOLISMI ANAEROBICI contribuiscono alla produzione di CO₂

RESPIRAZIONE SOLFATO

Molti batteri solfato-riduttori, in ambienti anossici, sono in grado di utilizzare il **solfato** (SO₄²⁻) come accettore finale di e⁻ per fini energetici (**metabolismo dissimilativo**).

Molti solfato-riduttori possono ossidare il lattato, reso disponibile dalle fermentazioni, utilizzando il solfato come accettore di e⁻:



Solfato-riduttori del gruppo I



Solfato-riduttori del gruppo II

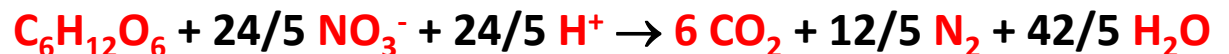
Ossidazione anaerobica del metano mediante il **solfato**

(**SINTROFIA** ← consorzio **metano ossidanti** - **desulfuricanti**)



RESPIRAZIONE NITRATO

I batteri denitrificanti, in ambienti anossici, sono in grado di utilizzare il nitrato (NO₃⁻) come accettore finale di e⁻ per fini energetici (**metabolismo dissimilativo**).



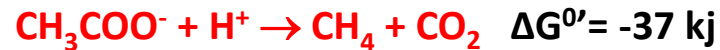
Qual è l'origine biologica della CO₂?

Glucose Oxidation

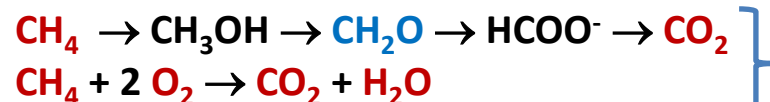
Gli organismi viventi, attraverso le loro attività metaboliche, generano notevoli quantità di CO₂.

Oxidation – Reduction Reaction	kJ/mol Glucose
$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$	2,880
$5C_6H_{12}O_6 + 24NO_3^- + 24H^+ = 30CO_2 + 12N_2 + 42H_2O$	2,712
$C_6H_{12}O_6 + 12MnO_2 + 24H^+ = 6CO_2 + 12Mn^{2+} + 18H_2O$	1,920
$C_6H_{12}O_6 + 24Fe(OH)_3 + 48H^+ = 6CO_2 + 24Fe^{2+} + 66H_2O$	432
$C_6H_{12}O_6 + 3SO_4^{2-} = 6CO_2 + 3S^{2-} + 6H_2O$	381

Alcuni **metanogeni (ACETOCLASTICI)** metabolizzano l'acetato (2 atomi di carbonio) con produzione di metano e CO₂



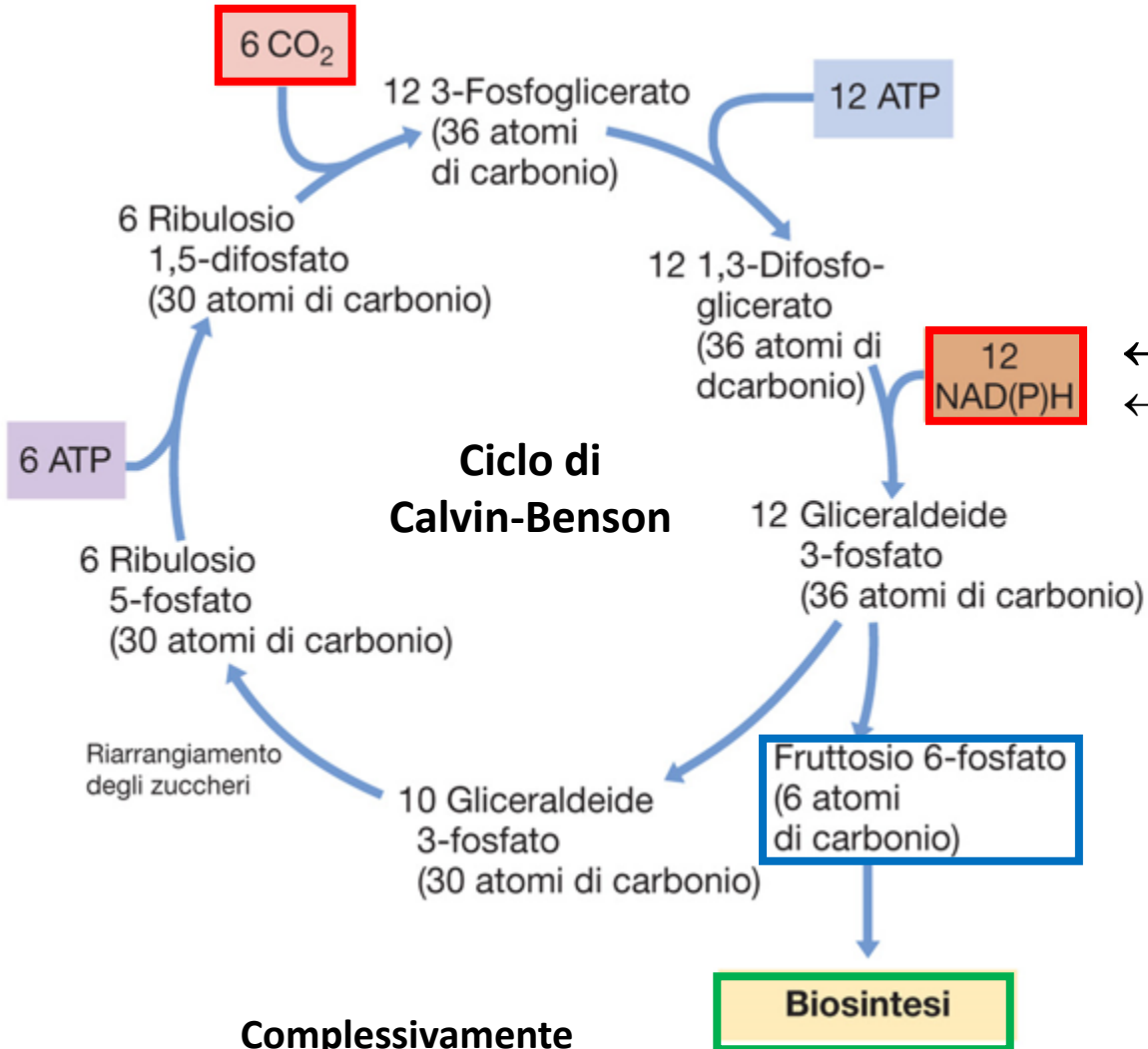
Il metano, prodotto negli ambienti anossici (sedimenti), è insolubile e diffonde negli ambienti ossici, dove viene ossidato a CO₂ ad opera dei **metanotrofi**.



I metanotrofi aiutano a ridurre i livelli atmosferici di metano

Come viene trasformata la CO₂?

Gli **organismi autotrofi**, attraverso la **fotosintesi**, trasformano la CO₂ presente nell'atmosfera o disciolta nell'acqua in **biomassa** e **polisaccaridi di riserva**.



Complessivamente



FOTOAUTOTROFI e **CHEMIOAUTOTROFI** sfruttano, rispettivamente, **energia solare** e **sostanze chimiche inorganiche ridotte** (H_2 , H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^0 , NH_3 , NO_2^- , Fe^{2+}), per ricavare energia necessaria a legare covalentemente gli atomi di carbonio ottenuti dalla CO₂.



sintesi **MOLECOLE ORGANICHE** (ridotte)
la cui energia è successivamente disponibile attraverso processi di respirazione e/o fermentazione.

← Fotolisi di H₂O - fotosintetici ossigenici

← Ossidazione di H_2 , H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^0 , NH_3 , NO_2^- o Fe^{2+} - chemiolitotrofi

Fotosintesi ossigenica (ciclo di Calvin-Benson)
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2$

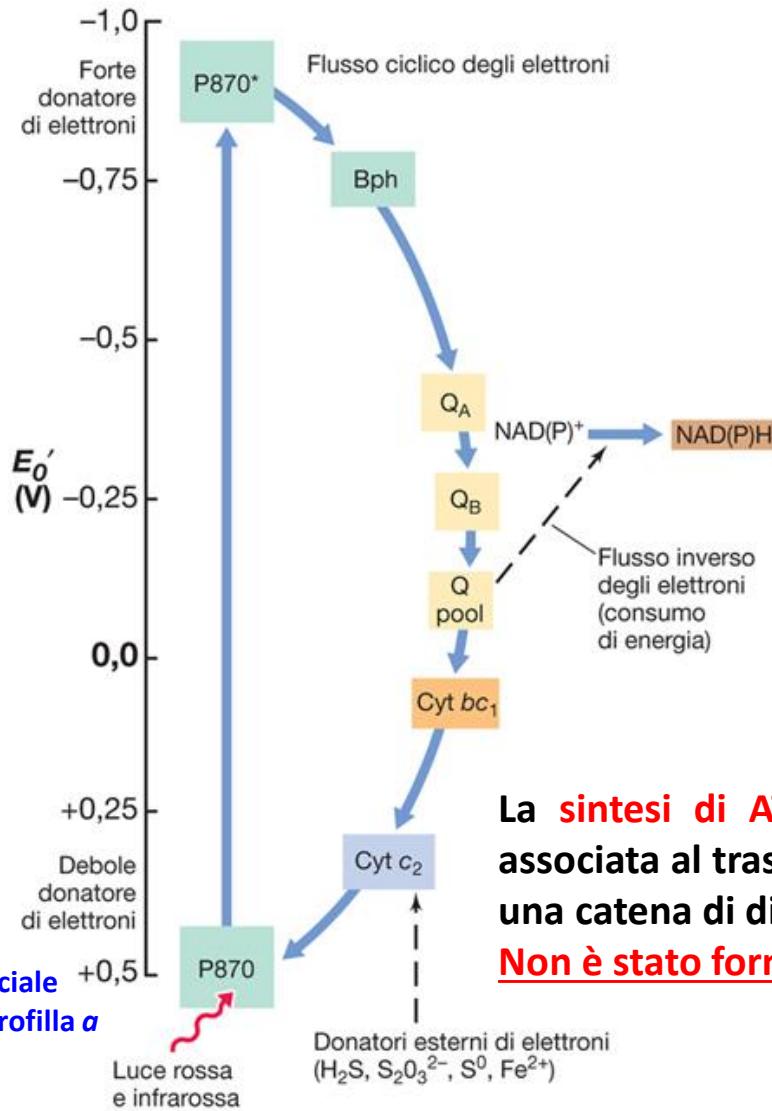
I **fototrofi anossigenici** utilizzano molecole inorganiche ridotte (H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^0 , Fe^{2+}) per generare potere riducente e fissano la CO₂ utilizzando il **ciclo di Calvin in versione riduttiva**.

Come viene trasformata la CO₂?

L'energia luminosa (eccitoni), dai pigmenti antenna, viene trasferita ai centri di reazione. L'energia assorbita eccita le molecole di **batterioclorofilla α** (P870) trasformandole in forti donatori di elettroni (basso potenziale di riduzione).



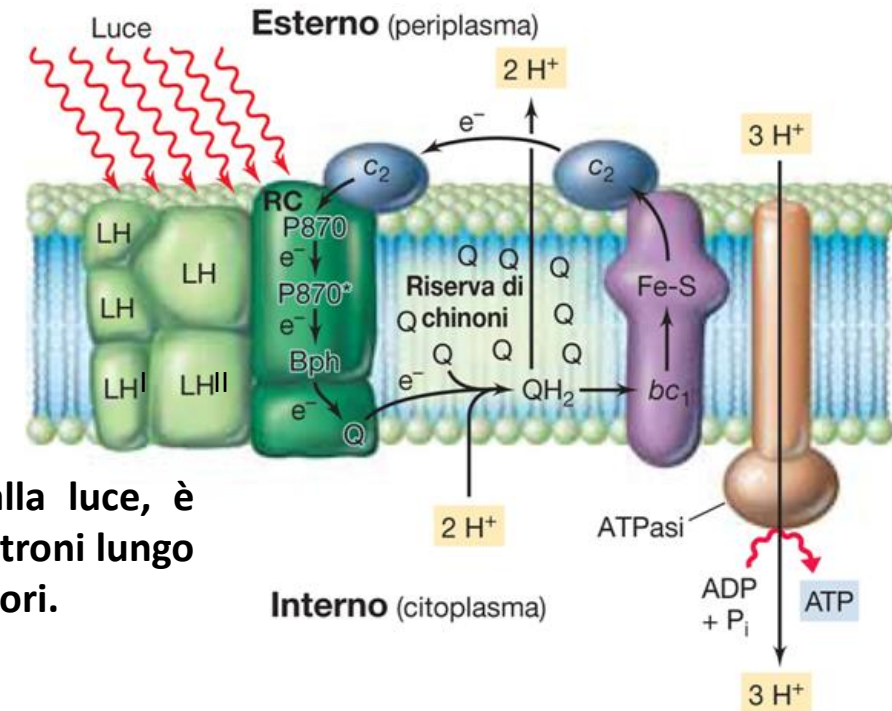
Coppia speciale batterioclorofilla α



La **sintesi di ATP**, mediata dalla luce, è associata al trasporto degli elettroni lungo una catena di diversi trasportatori. **Non è stato formato NAD(P)H!**

FOTOSINTESI ANOSSIGENICA nei BATTERI PURPUREI

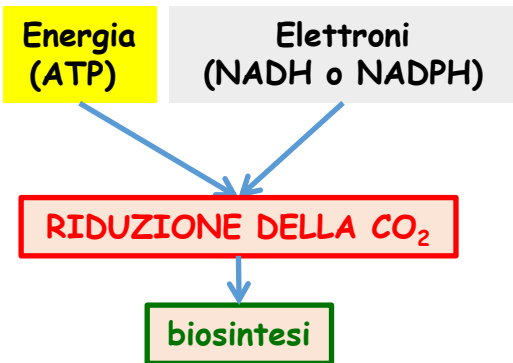
Il flusso di e⁻ lungo la catena di trasporto, associato all'estrusione di protoni attraverso la membrana, permette la formazione di un **gradiente protonico (FPM)**.



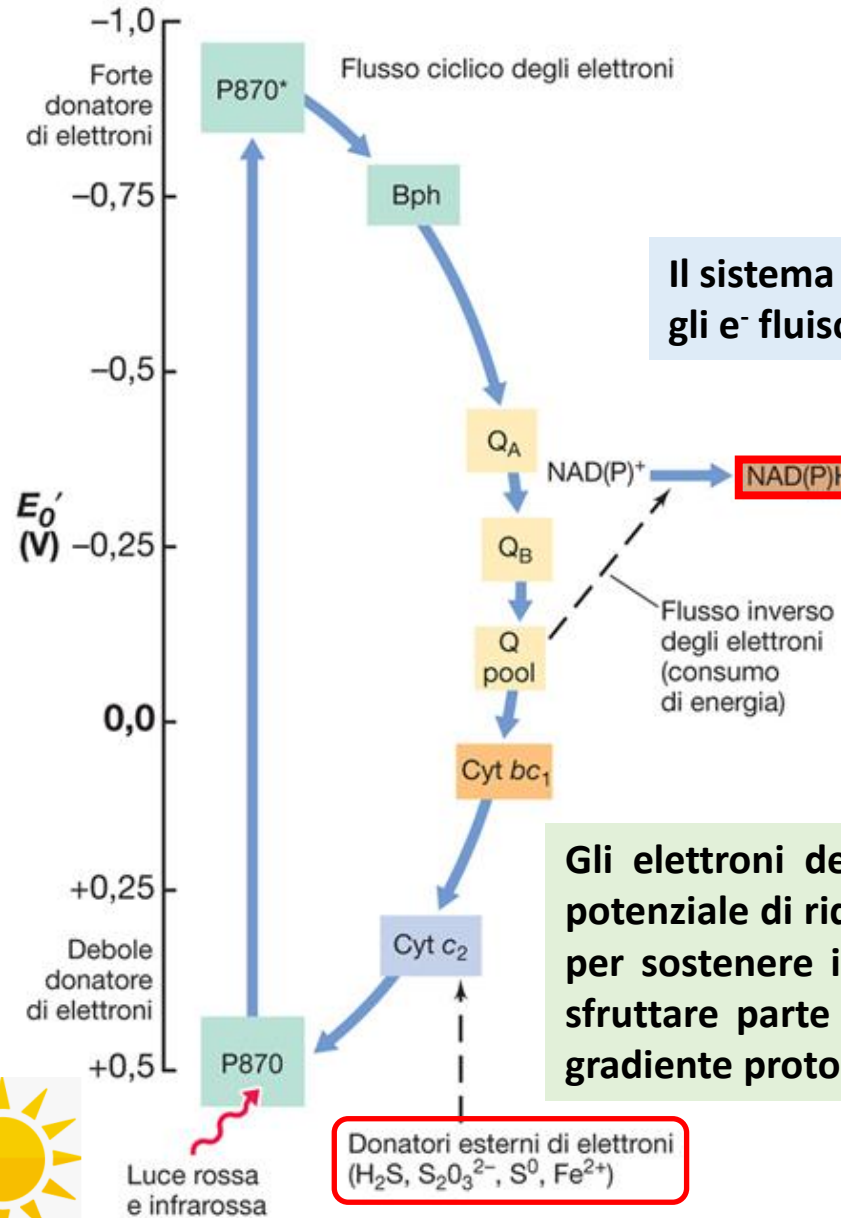
Questo meccanismo di generazione dell'ATP viene definito **fotofosforilazione ciclica** in quanto non vengono né immessi né consumati elettroni.

Come viene trasformata per via biologica la CO₂?

Per poter ridurre la CO₂ a materiale cellulare (organico), oltre ad ATP, è necessario disporre di potere riducente sotto forma di NAD(P)H.



Generazione potere riducente nei batteri purpurei



Il sistema non genera coenzimi ridotti NAD(P)H poiché gli e⁻ fluiscono ciclicamente (ritornano al P870).

Per generare NAD(P)H vengono ossidati composti esterni ridotti (H₂S, S₂O₃²⁻, S⁰, Fe²⁺)

Gli elettroni devono essere spinti verso trasportatori con potenziale di riduzione decrescenti fino al NAD(P)⁺; tuttavia, per sostenere il flusso inverso degli elettroni è necessario sfruttare parte dell'energia derivante dalla formazione del gradiente protonico.

Come viene trasformata la CO₂?

METANOGENESI

Produzione di metano (CH₄) mediata da batteri anaerobi obbligati (*Archaea*).

La via principale per la produzione di CH₄ si basa sull'ossidazione di H₂ (donatore di e⁻) utilizzando come accettori finali di elettroni CO₂ o ione bicarbonato (HCO₃⁻).



Molte altre molecole carboniose, derivanti dalla respirazione o dalla fermentazione, possono essere trasformate in metano.

Substrati CO₂-simili

Anidride carbonica (CO₂)

Formiato (HCOO⁻)

Monossido di carbonio (CO)

Substrati metilici

Metanolo (CH₃OH)

Metilamina (CH₃NH₃⁺)

Dimetilamina [(CH₃)₂NH₂⁺]

Trimetilamina [(CH₃)₃NH⁺]

Metilmercaptano (CH₃SH)

Dimetilsolfito [(CH₃)₂S]

Substrati acetotrofici

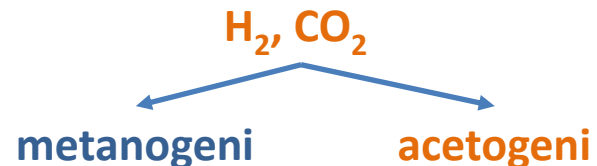
Acetato (CH₃COO⁻)

Piruvato (CH₃COCOO⁻)

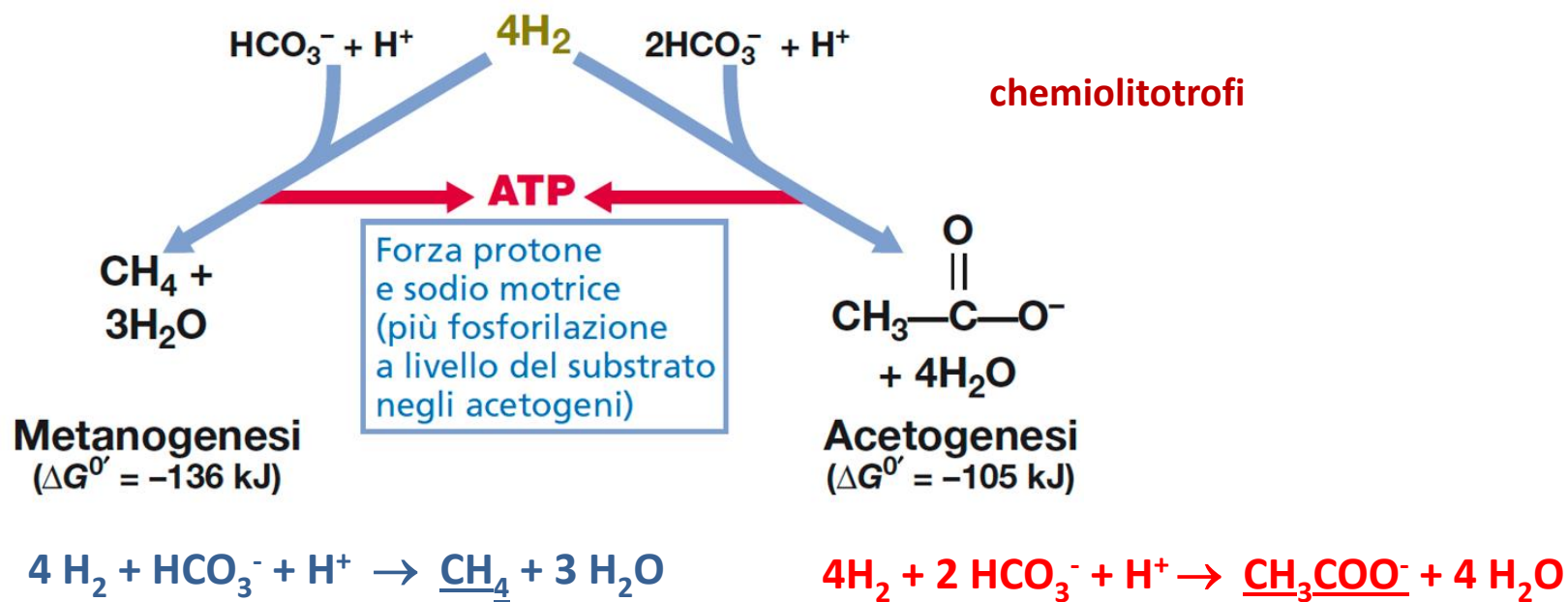
Come viene trasformata la CO₂?

ACETOGENI

competizione metanogeni - acetogeni



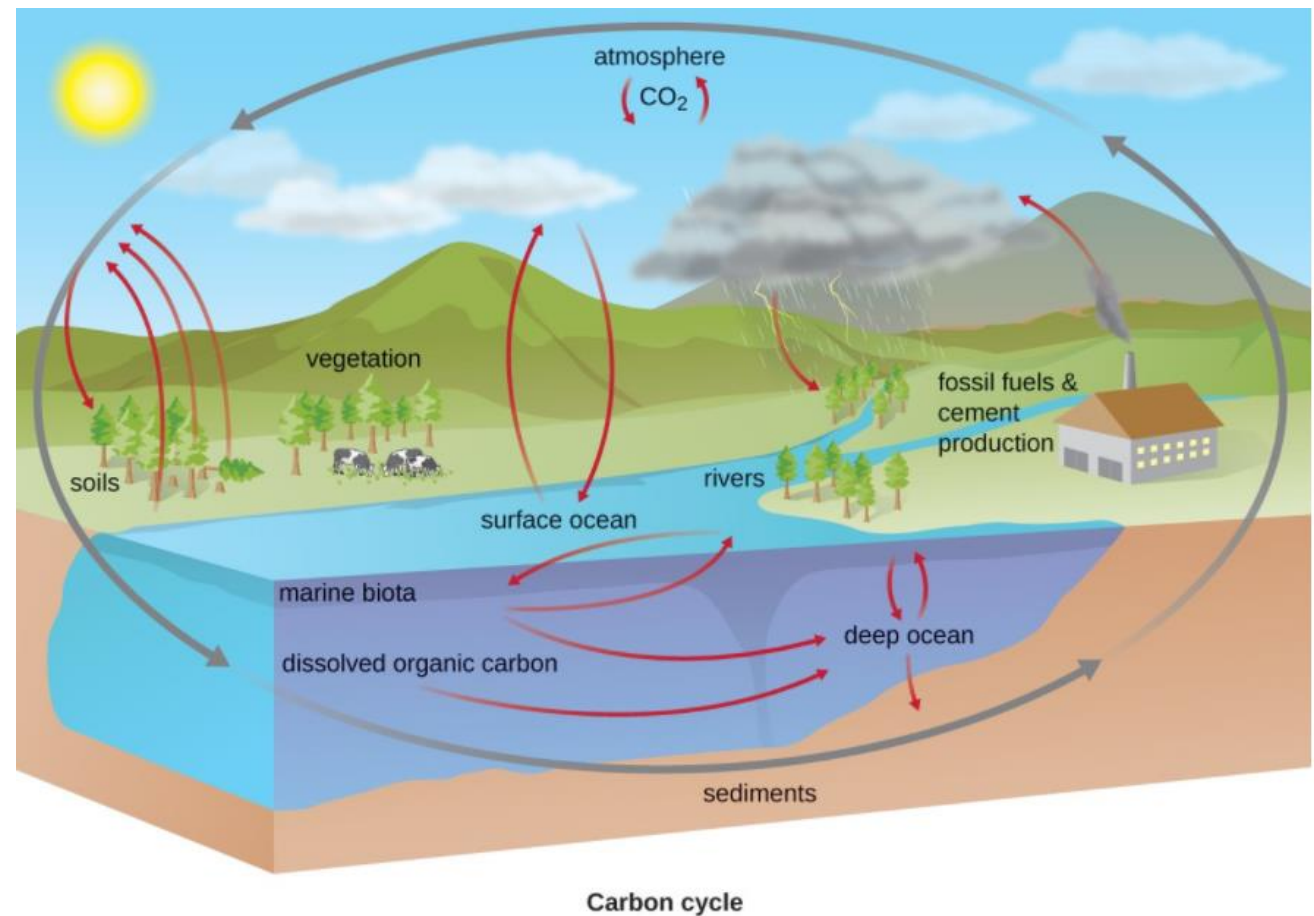
I **batteri acetogeni** possono condividere lo stesso ambiente con gli **Archaea metanogeni** e, quindi, competere per gli stessi substrati (CO₂, H₂).



La CO_2 presente nell'atmosfera viene utilizzata dagli **organismi autotrofi** (fototrofi e chemiolitotrofi) che producono il **carbonio organico** della biosfera (produzione primaria).

Il **carbonio organico** viene consumato dagli eterotrofi, attraverso la **respirazione** e la **fermentazione**, con produzione di energia e CO_2 .

Parte del **carbonio**, trasferito negli organismi autotrofi ed eterotrofi, resta immobilizzato per tempi più o meno lunghi nelle sostanze organiche degli organismi morti e nei gusci di carbonato di calcio di molluschi o di altri organismi e microrganismi.



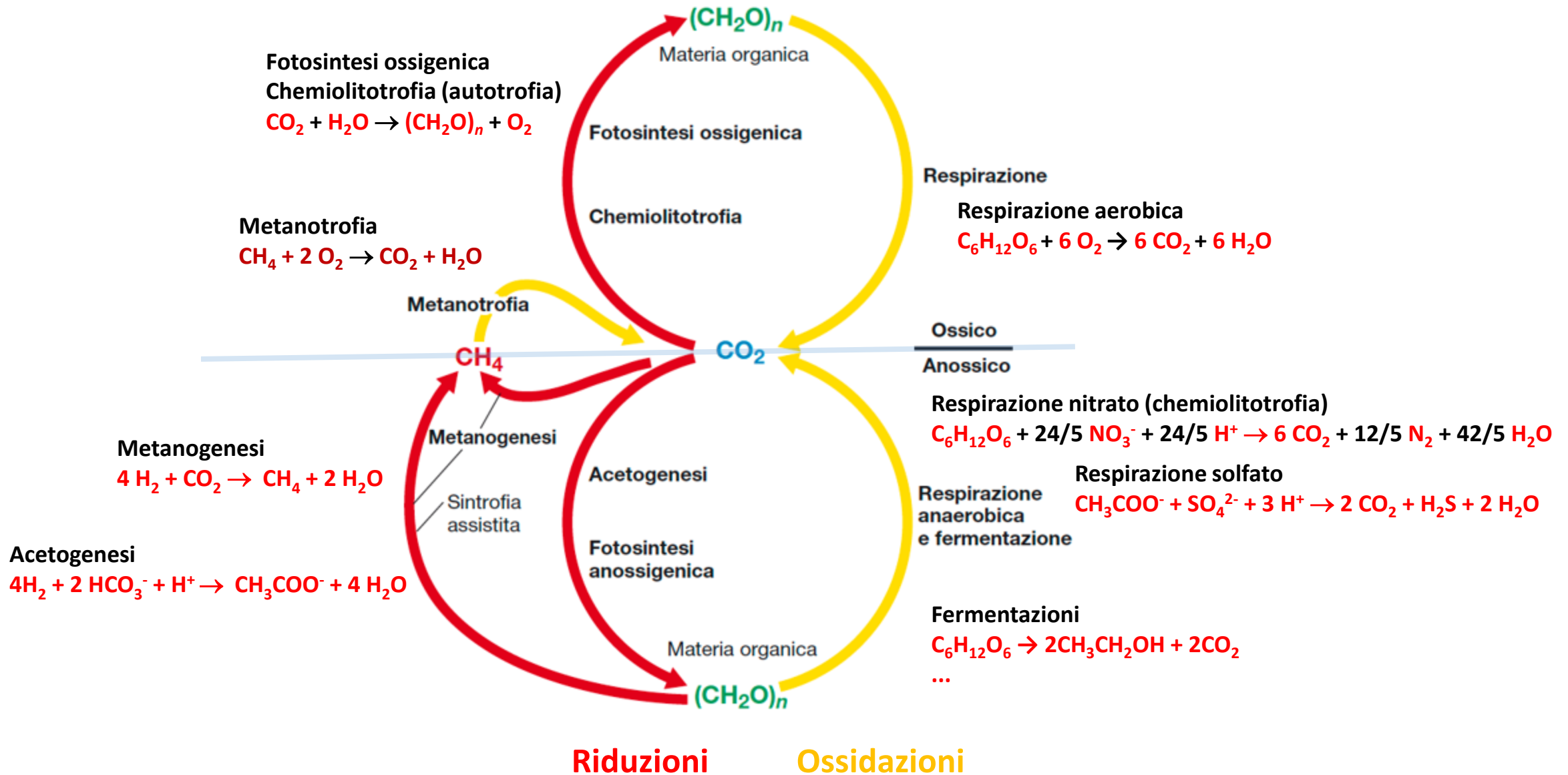
La decomposizione dei residui animali e vegetali nei suoli e nei sedimenti può portare sia alla **mineralizzazione** con produzione di CO_2 che alla riorganizzazione del carbonio in altre molecole.

Esiste un costante scambio di CO_2 tra gli **eterotrofi** (che producono CO_2 come scarto dei processi respiratori o fermentativi) e gli **autotrofi** (che usano la CO_2 per la fissazione).

Ciclo ossido-riduzione del carbonio

Processi autotrofici
 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{composti organici}$

Processi eterotrofici
 $\text{composti organici} \rightarrow \text{CO}_2$



Ciclo dell'azoto

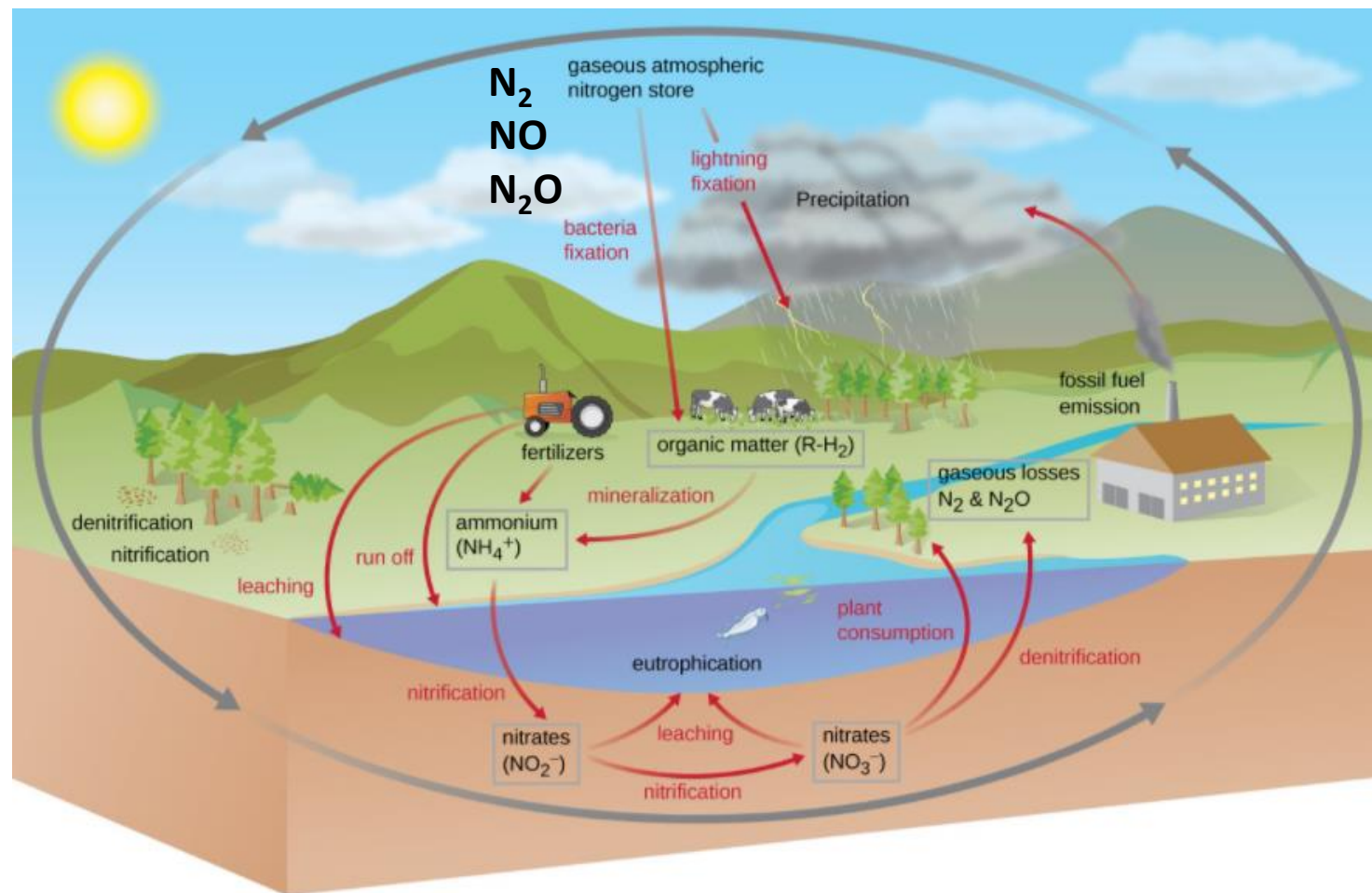
L'**azoto**, oltre ad essere l'elemento più abbondante nell'**atmosfera** (circa il 78%), è un componente essenziale di molte macromolecole biologiche (proteine, acidi nucleici, ...); tuttavia, ottenere azoto negli organismi viventi è difficile.

I procarioti svolgono un ruolo essenziale nel ciclo dell'azoto; alcuni di essi trasformano l'azoto nelle varie forme per soddisfare i propri bisogni, beneficiando indirettamente altri organismi.

Le piante e il fitoplancton non possono incorporare azoto dall'atmosfera, dove è presente in abbondanza come N_2 (con triplo legame covalente).

L'azoto entra nel mondo vivente attraverso batteri (liberi e simbiotici), che incorporano l'azoto nelle loro macromolecole attraverso percorsi biochimici specializzati (**fissazione dell'azoto**).

I **cianobatteri** negli ecosistemi acquatici fissano l'azoto inorganico in ammoniaca (NH_3) che può essere facilmente incorporata nelle macromolecole biologiche.



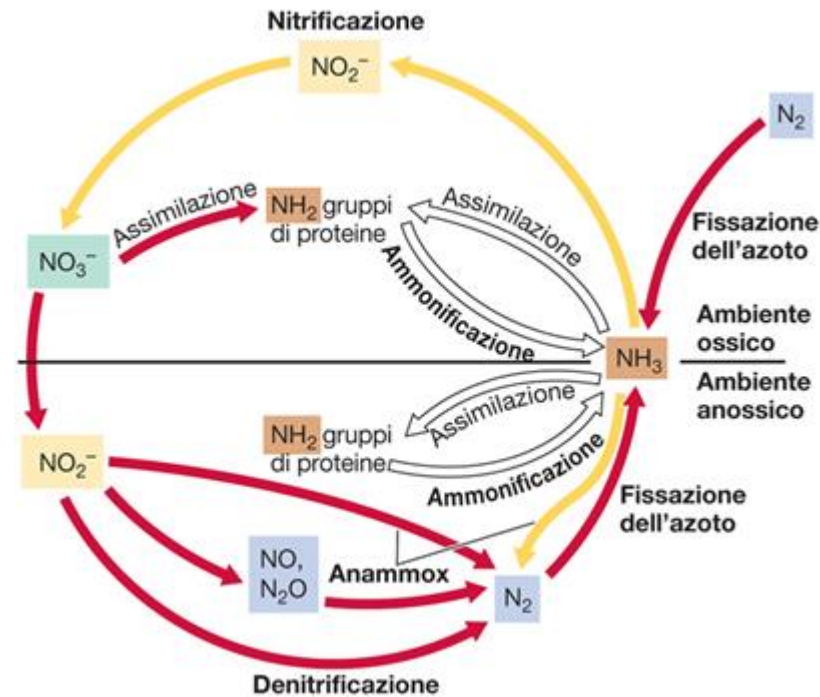
Nitrogen cycle

I batteri **Rhizobium** fissano anche l'azoto e vivono in modo simbiotico nei noduli delle radici dei legumi (fagioli, arachidi, piselli, ...), fornendo loro l'azoto organico necessario, ricevendo in cambio molecole organiche. Altri batteri che vivono liberi sono in grado di fissare l'azoto.

L'azoto organico viene riconvertito in azoto gassoso dai microrganismi attraverso tre fasi:

- Ammonificazione,
- Nitrificazione,
- Denitrificazione.

Alcuni batteri, attraverso il processo di **assimilazione** trasformano una forma inorganica dell'azoto (NH_3) in forma organica (gruppo amminico degli aa, basi azotate, ...)



Nei sistemi terrestri, con il processo di **ammonificazione** alcuni batteri e funghi convertono i rifiuti azotati di animali vivi ed i resti di organismi morti in **ammoniaca** (NH_3).

L'azoto atmosferico entra nei sistemi viventi mediante la **fissazione dell'azoto!**

L'**ammoniaca**, attraverso un processo di nitrificazione dei batteri del suolo, viene prima ossidata a **nitrito** (NO_2^-) e poi a **nitrito** (NO_3^-).

Con il processo di denitrificazione, molti batteri del suolo (*Pseudomonas*, *Clostridium*, ...) utilizzando NO_3^- come accettore finale di e^- (respirazione anaerobica), dopo aver formato NO_2^- , liberano N_2 , il quale rientra nell'atmosfera. Un processo simile si verifica nel ciclo dell'azoto marino, dove questi tre processi sono eseguiti da batteri marini ed *Archaea*.

FISSAZIONE DELL'AZOTO

(riduzione assimilativa dell'azoto gassoso)

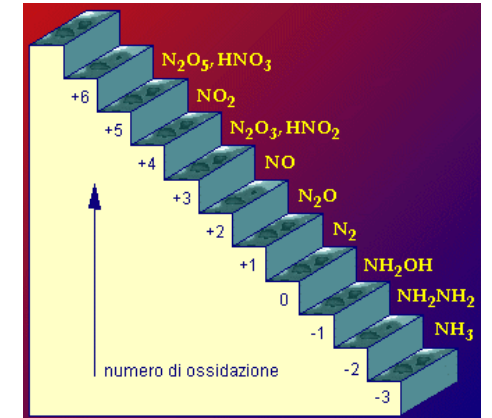
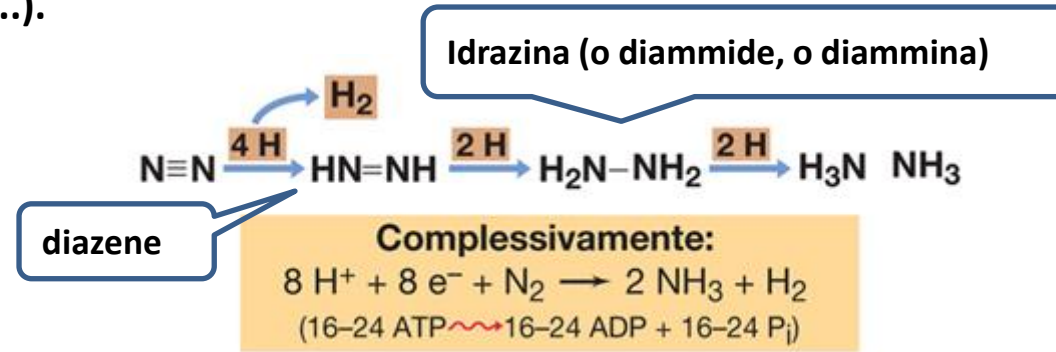
Utilizzazione dell'azoto gassoso come **fonte di azoto per le biosintesi**.

Non esistono organismi eucariotici capaci di fissare l'azoto!

Solo microrganismi procariotici (aerobi ed anerobi) sono in grado di fissare l'azoto.

Esistono azotofissatori

- liberi (*Azotobacter*, *Azospirillum*, *Klebsiella*, ...),
- simbiotici (*Rhizobium*, ...).



E' una delle idrogenazioni essenziali per la biosfera:

- fissazione del carbonio
- • **riduzione dell'azoto**
- riduzione dello zolfo.

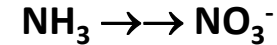
i microrganismi in grado di fissare l'azoto sono provvisti di un complesso enzimatico denominato **nitrogenasi**

Batteri nitrificanti (ossidazione dell'azoto) ...

Utilizzano la CO₂ (ciclo di Calvin) per produrre materiale organico e massa cellulare

Batteri aerobi stretti, chemiolitoautotrofi obbligati, capaci di ossidare NH₃ e NO₂⁻.

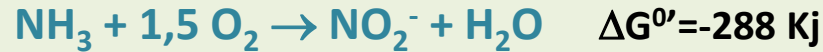
Poche specie batteriche sono in grado di ossidare direttamente l'ammoniaca a nitrato.



AMMONIO-OSSIDANTI (nitrosificanti, nitrosanti, nitrosobatteri):

Nitrosomonas, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus*.

Ossidano l'ammoniaca (NH₃) a nitrito



S. W. Watson



S. W. Watson

NITRITO-OSSIDANTI (nitrificanti):

Nitrobacter, *Nitrococcus*, *Nitrospira*.



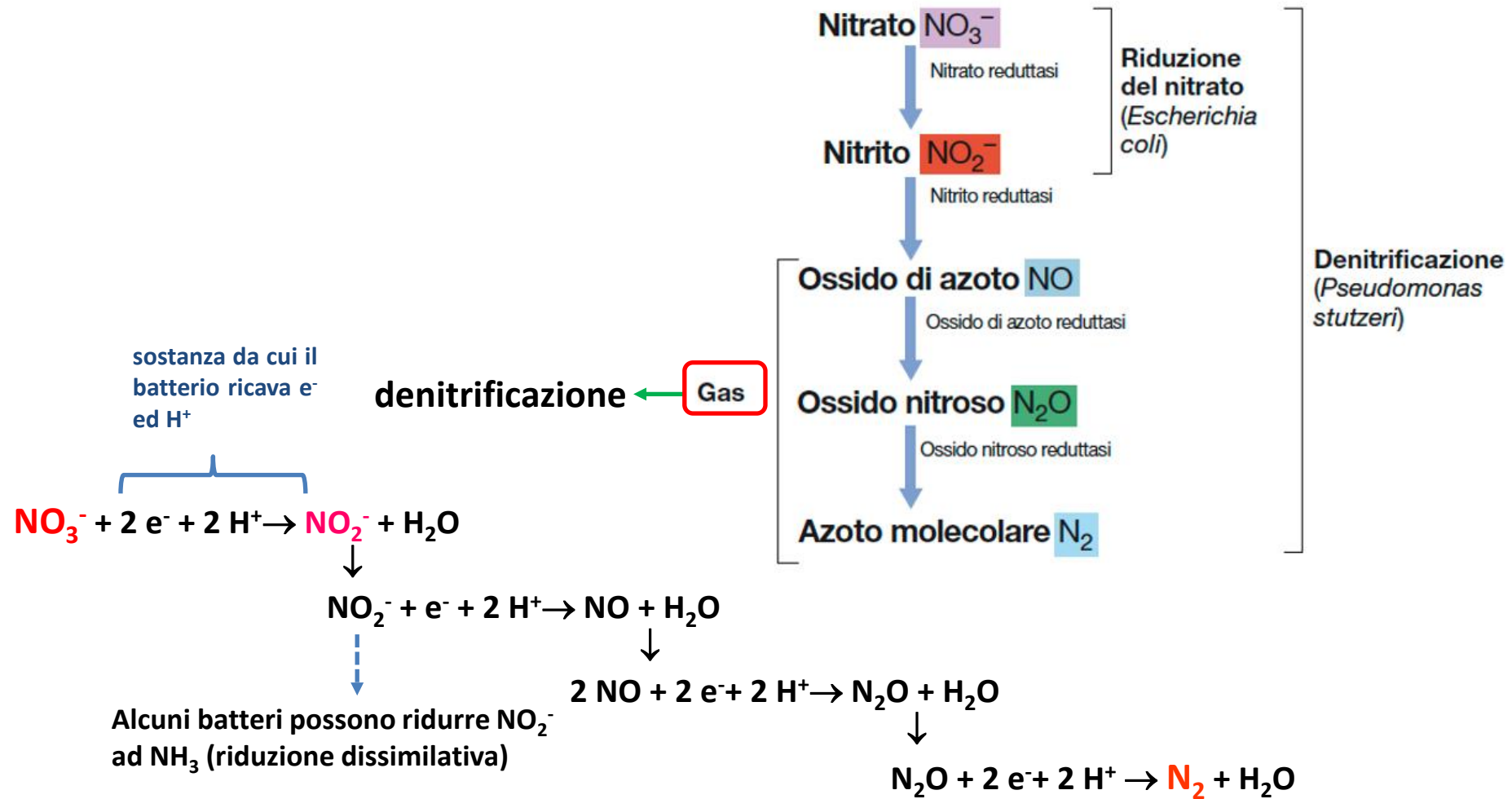
I nitrificanti all'interno delle cellule presentano complessi sistemi di membrane, sede di enzimi chiave per la nitrificazione:

- ammoniaca monossigenasi,
- nitrito ossidoreduttasi.

Compressivamente



Alcune specie di *Nitrobacter* possono comportarsi da chemiorganotrofi: capaci di utilizzare acetato o piruvato.

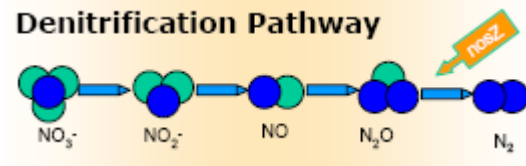


Versatilità metabolica dei denitrificanti

Alcuni denitrificanti, in condizioni anossiche, sono in grado di effettuare fermentazioni o utilizzare anche altri accettori di e^- (Fe_3^+ , sostanze organiche, ...).

Tra gli *Eukarya*, l'ameba *Globulimina pseudospinescens*, che vive in sedimenti marini anossici, è in grado di effettuare la denitrificazione.

Negli ambienti marini i batteri denitrificanti rivestono un ruolo importante: essi possono rimuovere oltre il 50% degli input di azoto negli oceani.



Con la denitrificazione il nitrato viene convertito in **azoto gassoso** che, essendo meno accessibile agli organismi, si accumula nell'atmosfera.

La riduzione dell'ossido nitroso (protossido di azoto) è l'ultima fase del processo di denitrificazione. I batteri anaerobi facoltativi effettuano questo processo in condizioni anaerobiche.

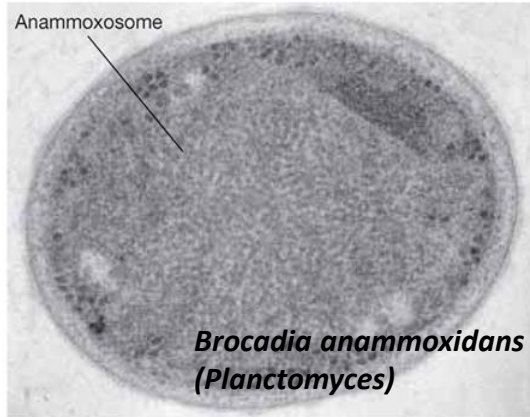
I denitrificanti rivestono un importante ruolo nel ciclo globale dell'azoto, soprattutto nelle acque costiere dove si possono riscontrare elevate concentrazioni di composti azotati (run-off e scarichi). Gli apporti di composti azotati influenzano lo sviluppo algale e l'attività batterica.

La produzione di ossido nitroso (N_2O), quale composto intermedio del processo di denitrificazione, contribuisce al riscaldamento globale. Lo studio dei denitrificanti può aiutare a capire gli effetti dell'inquinamento da azoto negli ambienti marino costieri.

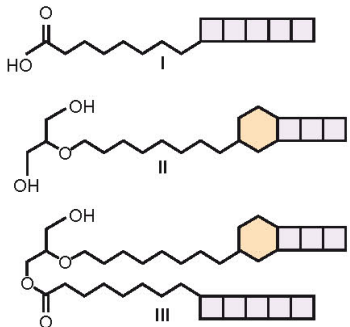
ANAMMOX

“ANAMMOX”

(ANaerobic AMMonium OXidation)



I ladderani (ac. grassi legati ad anelli ciclobutano) sono lipidi costituenti le membrane interne (unitarie) degli anammox.



In passato si riteneva che l'ammoniaca fosse stabile in ambienti anossici. E' stato individuato un gruppo di microrganismi filogeneticamente distinto (*anammox*) in grado di ossidare l'ammoniaca in ambienti anossici.



NO_2^- deriva dall'attività dei nitrificanti aerobi.

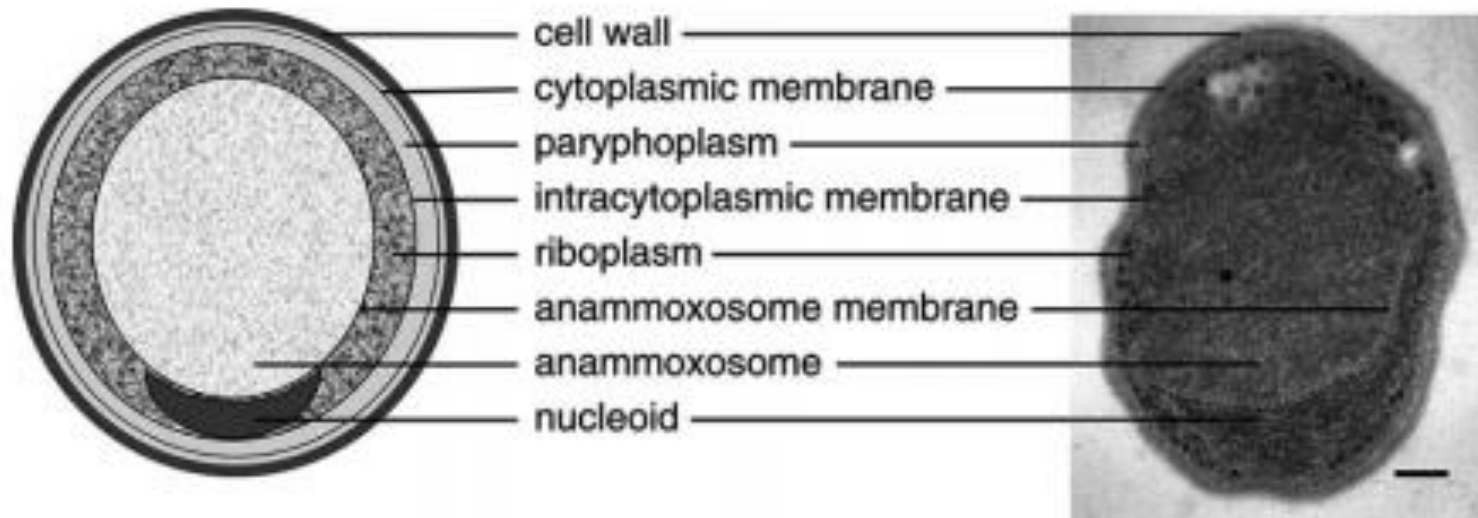
→ *Planctomyces*

Non possiedono:

- peptidoglicano (sottilissimo strato).

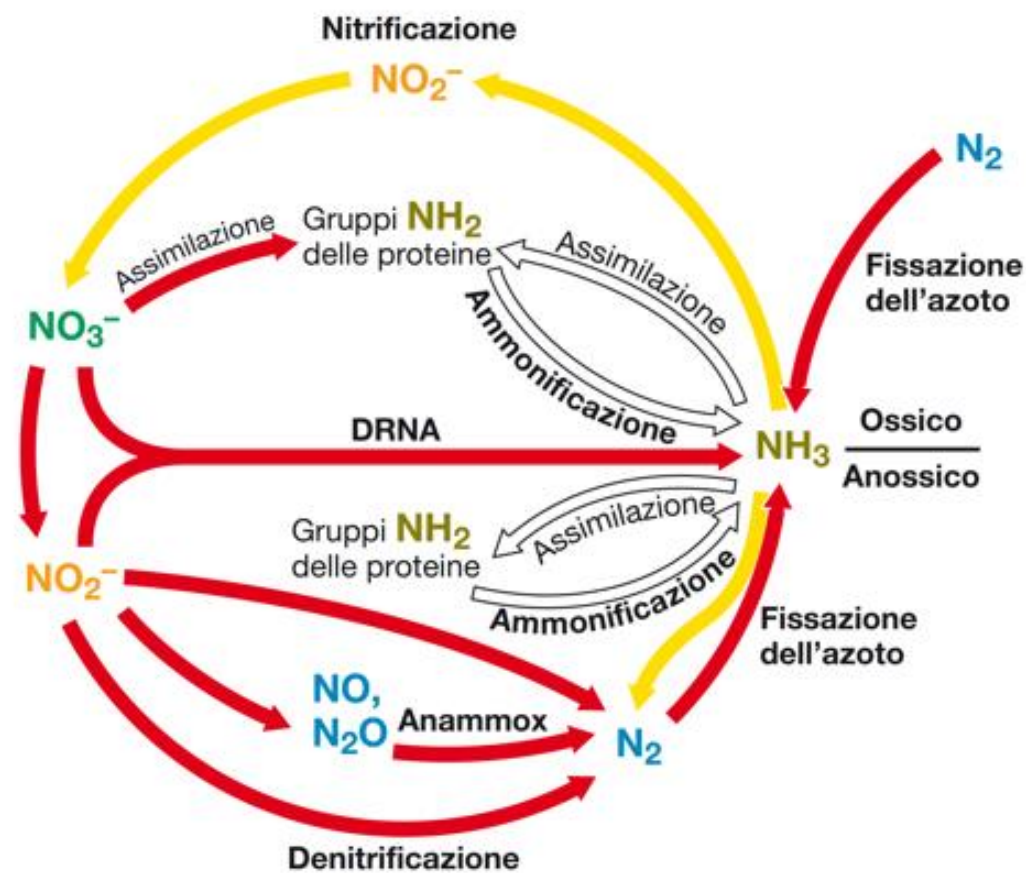
Possiedono:

- strutture membranose interne al citoplasma costituite da ladderani,
- struttura analoga ad un nucleo,
- anammoxosoma (organello)



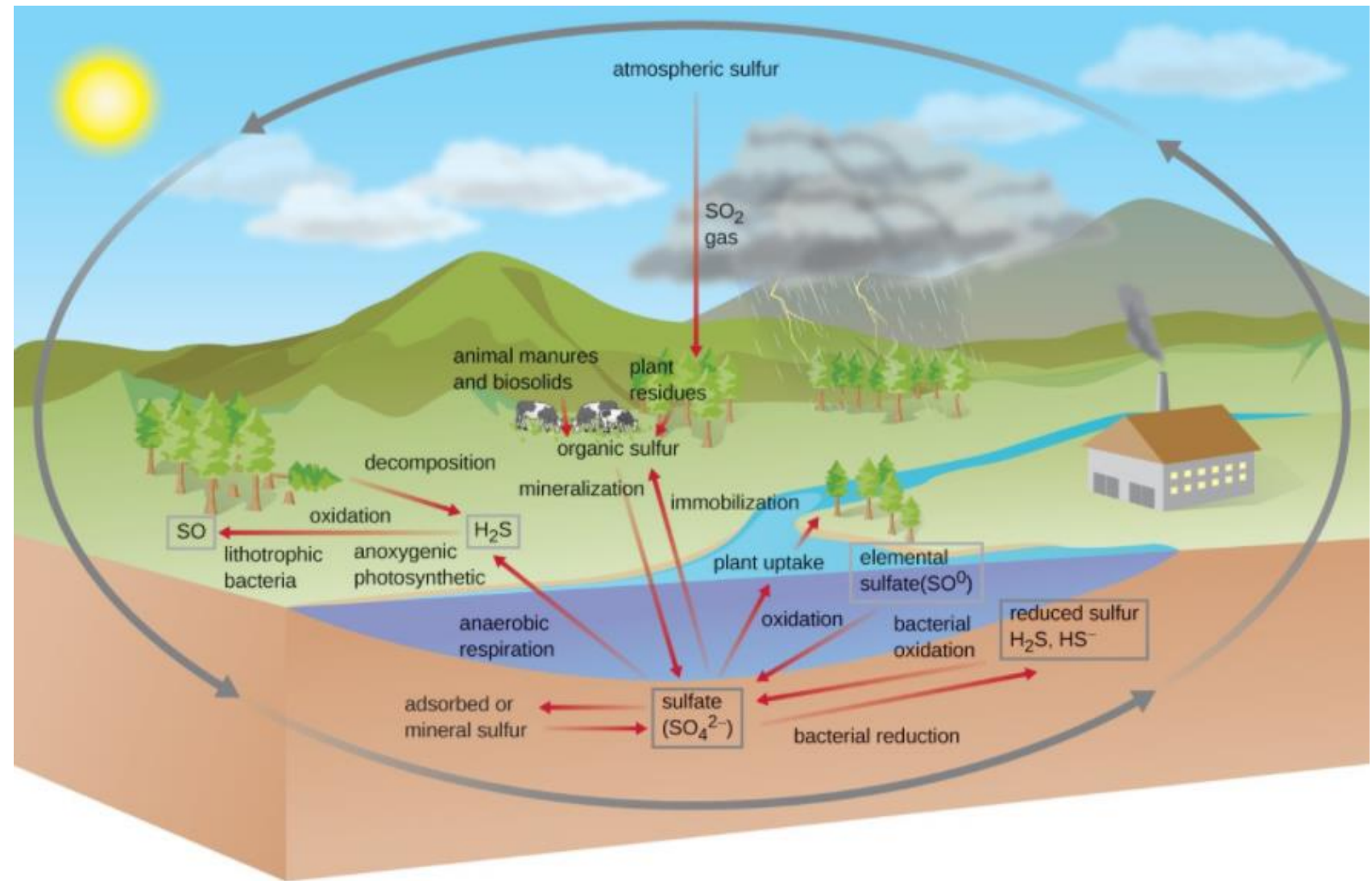
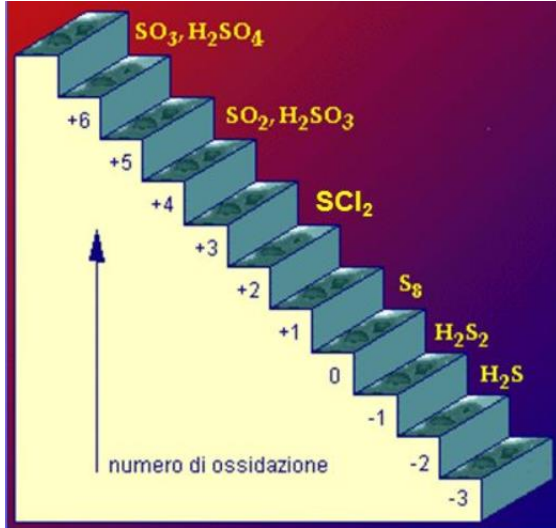
Processi e procarioti fondamentali nel ciclo dell'azoto

Processo	Organismi esemplificativi
Nitrificazione ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$)	
$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$	<i>Nitrosomonas</i>
$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	<i>Nitrobacter</i>
Denitrificazione ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$)	<i>Bacillus, Paracoccus, Pseudomonas</i>
Fissazione di N_2 ($\text{N}_2 + 8\text{H} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2$)	
A vita libera	
Aerobi	<i>Azotobacter</i> , cianobatteri
Anaerobi	<i>Clostridium</i> , batteri fototrofi verdi e rossi <i>Methanobacterium</i> (Archaea)
Simbionti	<i>Rhizobium</i> <i>Bradyrhizobium</i> <i>Frankia</i>
Ammonificazione (N organico $\rightarrow \text{NH}_4^+$)	Molti organismi diversi
Anammox ($\text{NO}_2^- + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2$)	<i>Brocadia</i>



Ciclo dello zolfo

Lo zolfo è un elemento essenziale per le **macromolecole** degli organismi viventi. Entra a far parte degli amminoacidi **cisteina** e **metionina**, di diverse vitamine, di coenzimi, ...



Sulfur cycle

Diversi gruppi di microrganismi sono responsabili dei processi coinvolti nel ciclo dello zolfo:

Batteri solfato-riduttori

Batteri solfo-ossidanti (chemiolitotrofi)

Batteri fotosintetici anossigenici

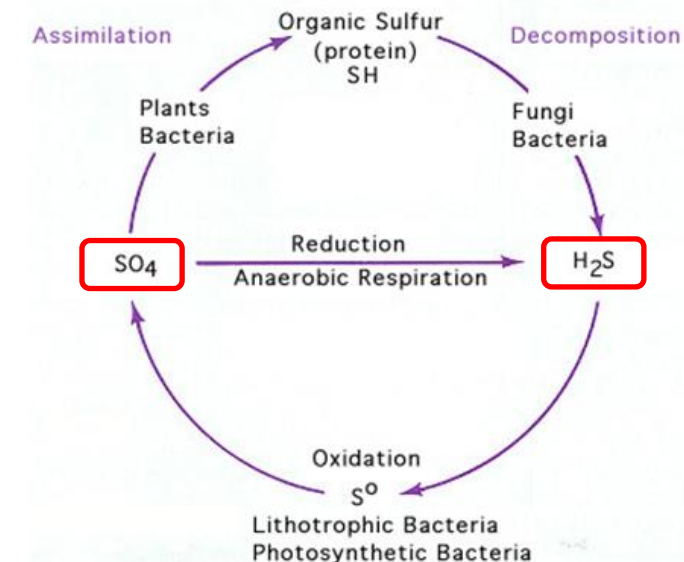
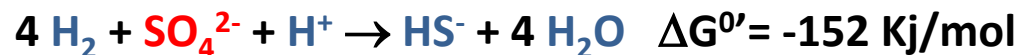
DESOLFURICAZIONE (riduzione dissimilativa del solfato, respirazione solfato)

Molti batteri (solforiduttori o solfato-riduttori), in ambienti anossici, sono in grado di utilizzare il **solfato** (SO_4^{2-}) e lo **zolfo elementare** (S^0) come accettori finali di elettroni per fini energetici (**metabolismo dissimilativo**).

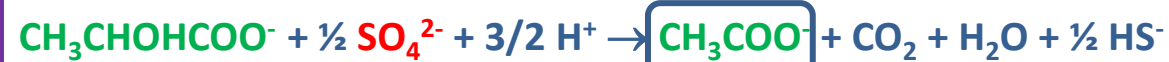
Molti organismi utilizzano il solfato per fini biosintetici (**metabolismo assimilativo**)

A seconda dei microrganismi, possono essere utilizzati **donatori di e⁻** di diversa natura: **H₂**, **carboidrati**, acidi organici, idrocarburi, ...

H₂ è utilizzato da tutti i solfato-riduttori



Molti solfato-riduttori possono ossidare il lattato, reso disponibile dalle fermentazioni, utilizzando il solfato come accettore di e⁻:



Solfato-riduttori del gruppo I



Solfato-riduttori del gruppo II

SOLFOBATTERI

Gruppo eterogeneo di batteri aerobi in grado di ossidare composti ridotti dello zolfo (H_2S , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ...).

Solfobatteri filamentosi (*Beggiatoa*, *Thiothryx*)



Lo zolfo (S^0) viene accumulato all'interno della cellula (spazio periplasmatico), sotto forma di granuli fino ad esaurimento di H_2S , e successivamente S^0 viene ossidato a solfato

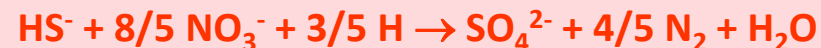
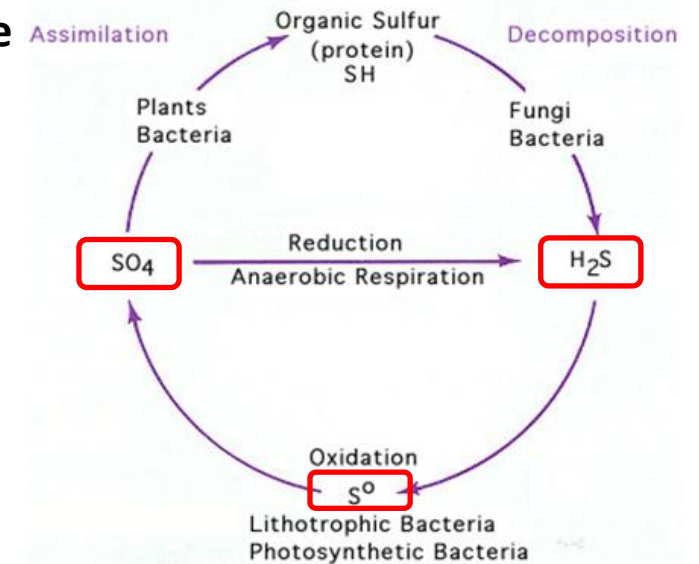
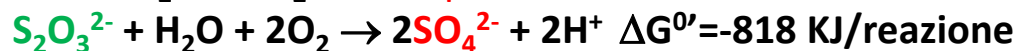
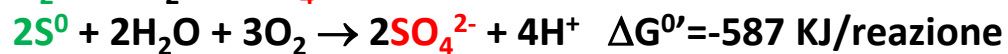


Completivamente

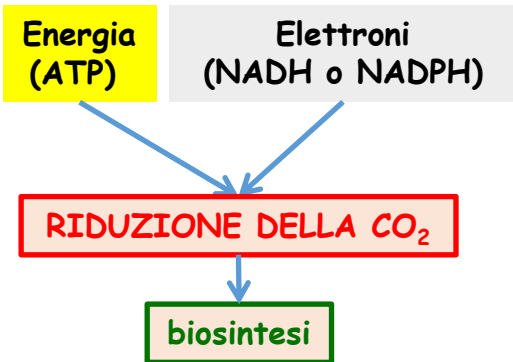


Tiobacilli (*Thiobacillus*)

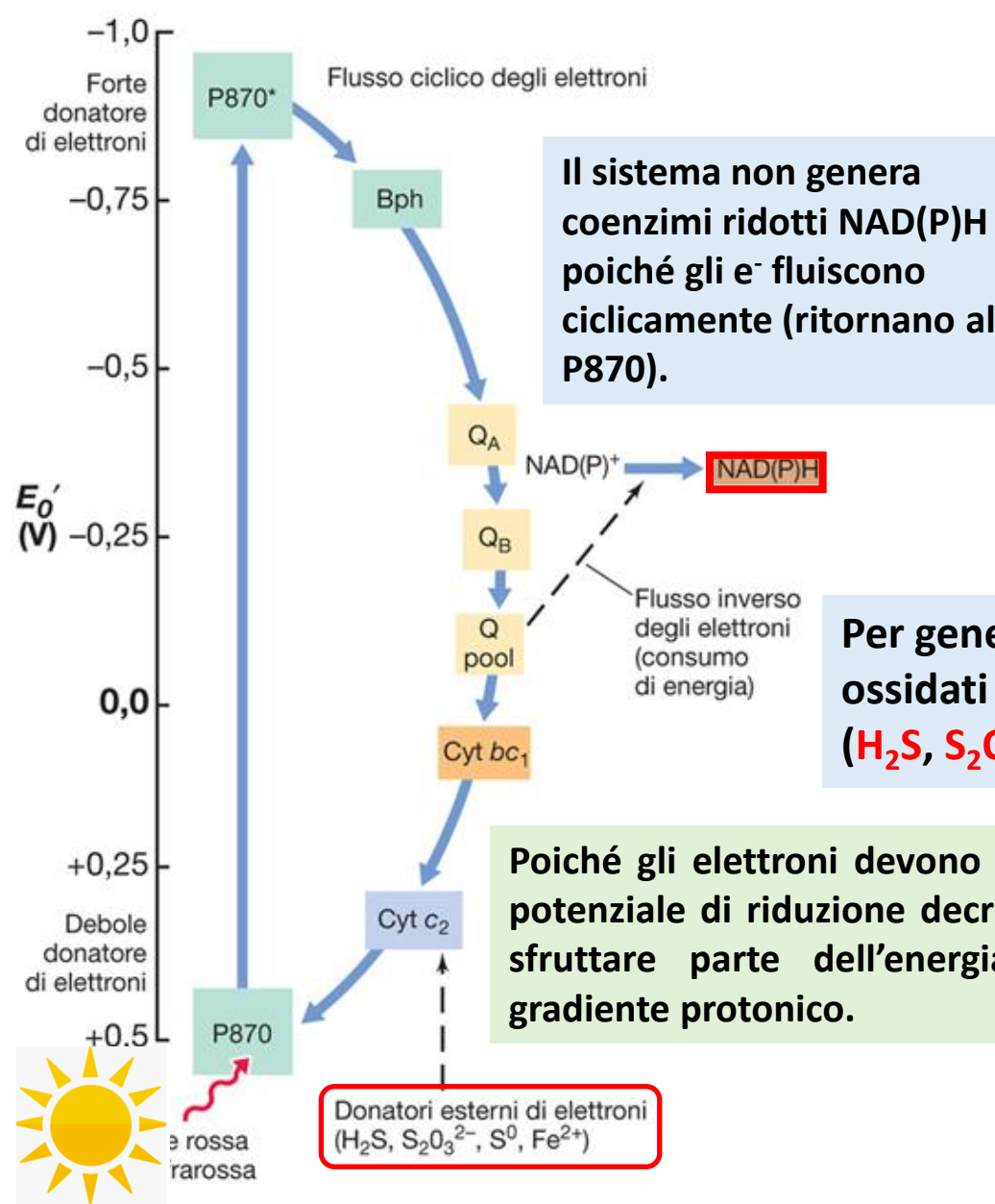
Utilizzano, come donatori di elettroni, diverse forme ridotte dello zolfo (H_2S , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) con produzione di **solfato**.



Per poter ridurre la CO_2 a materiale cellulare (organico), oltre ad **ATP**, è necessario disporre di potere riducente sotto forma di **NAD(P)H**.



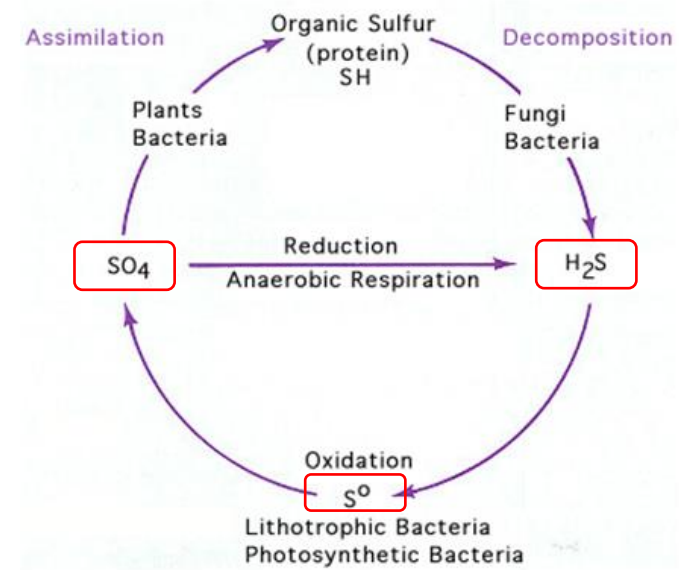
Generazione potere riducente nei batteri purpurei



Il sistema non genera coenzimi ridotti NAD(P)H poiché gli e^- fluiscono ciclicamente (ritornano al P870).

Per generare NAD(P)H vengono ossidati composti esterni ridotti (H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^0 , Fe^{2+})

Poiché gli elettroni devono essere spinti verso trasportatori con potenziale di riduzione decrescenti fino al **NAD(P)⁺**, è necessario sfruttare parte dell'energia derivante dalla formazione del gradiente protonico.



FISSAZIONE DELL'AZOTO (N₂)

Formazione di ammonica (NH₃)



Assimilazione

Sintesi aminoacidi
Sintesi acidi nucleici

Solo poche specie batteriche (*Bacteria*, *Archaea*), aerobi o anaerobi, a vita libera o simbionti, sono in grado di fissare l'azoto.

Non sono noti eucarioti azotofissatori!

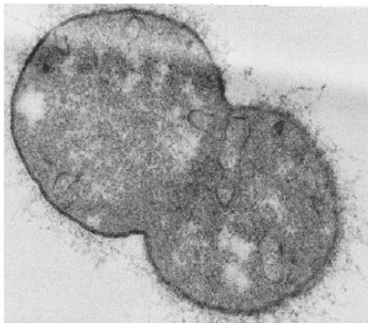
Complesso enzimatico

NITROGENASI

← Cofattore Ferro-molibdeno (*FeMo-co*)

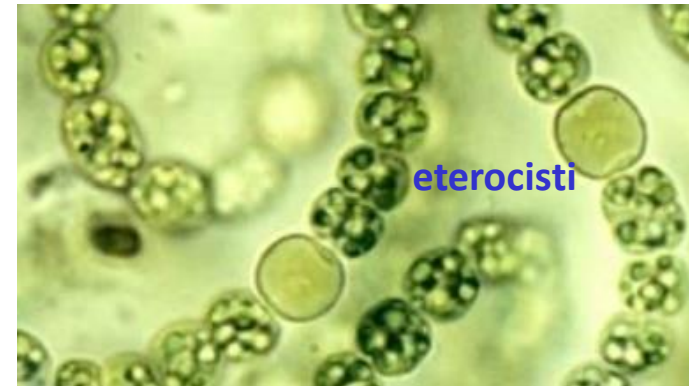
dinitrogenasi + dinitrogenasi reductasi

Esistono nitrogenasi alternative

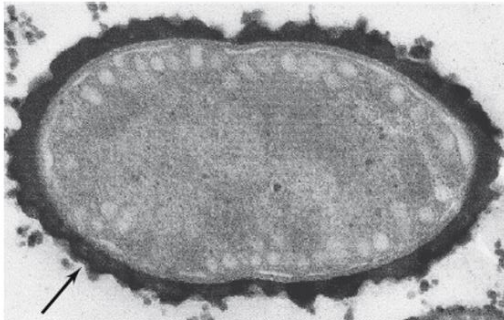


Wael Sabra

La dinitrogenasi reductasi è inattivata dall'O₂.
Batteri azotofissatori aerobi proteggono l'enzima mediante produzione di **strati mucilluginosi** o **consumo rapido dell'O₂**.



eterocisti

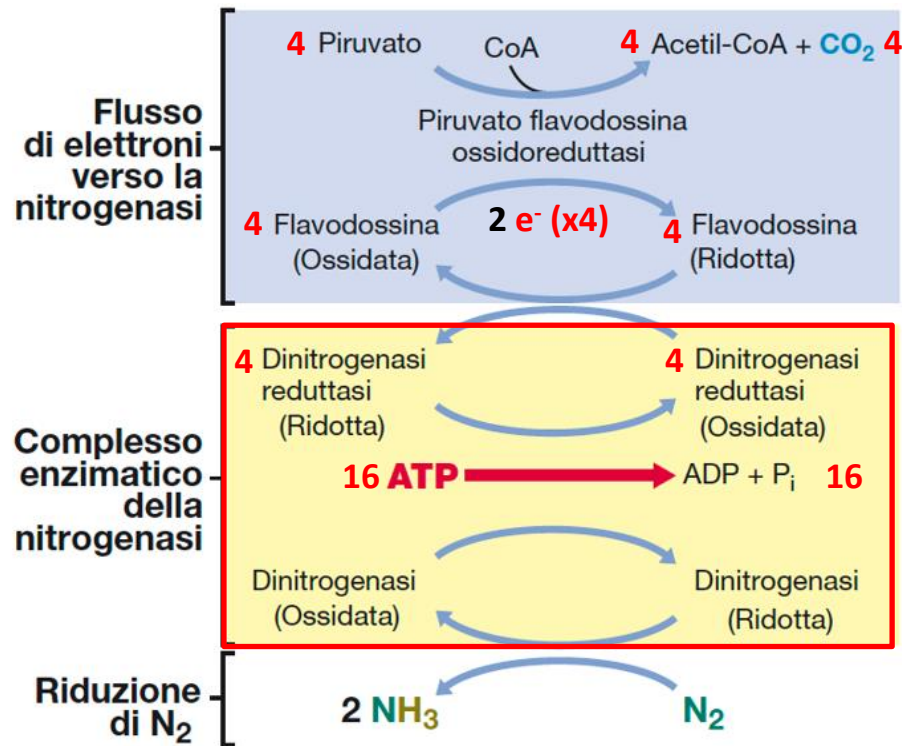
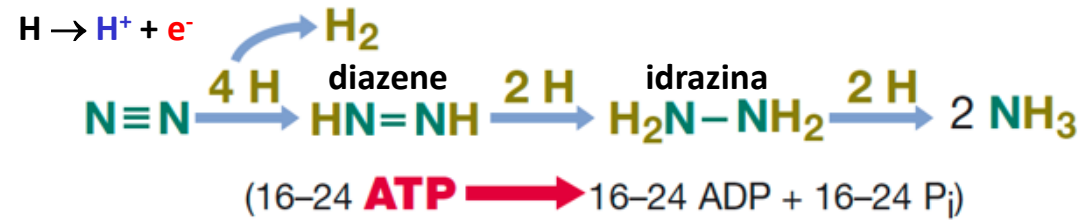
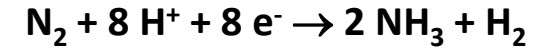


Wael Sabra

Nei cianobatteri, l'**eterocisti** è una cellula differenziata, con spesse pareti, specializzata nella fissazione dell'N₂.
L'interno delle eterocisti è anaerobico (non avviene fotosintesi). Sono spaziate ogni 10-15 cellule e non si dividono.

FISSAZIONE N₂

- Per ridurre N₂ ad NH₃, in totale, sono necessari **8 e⁻**
- È richiesto un notevole impegno energetico (**ATP**)

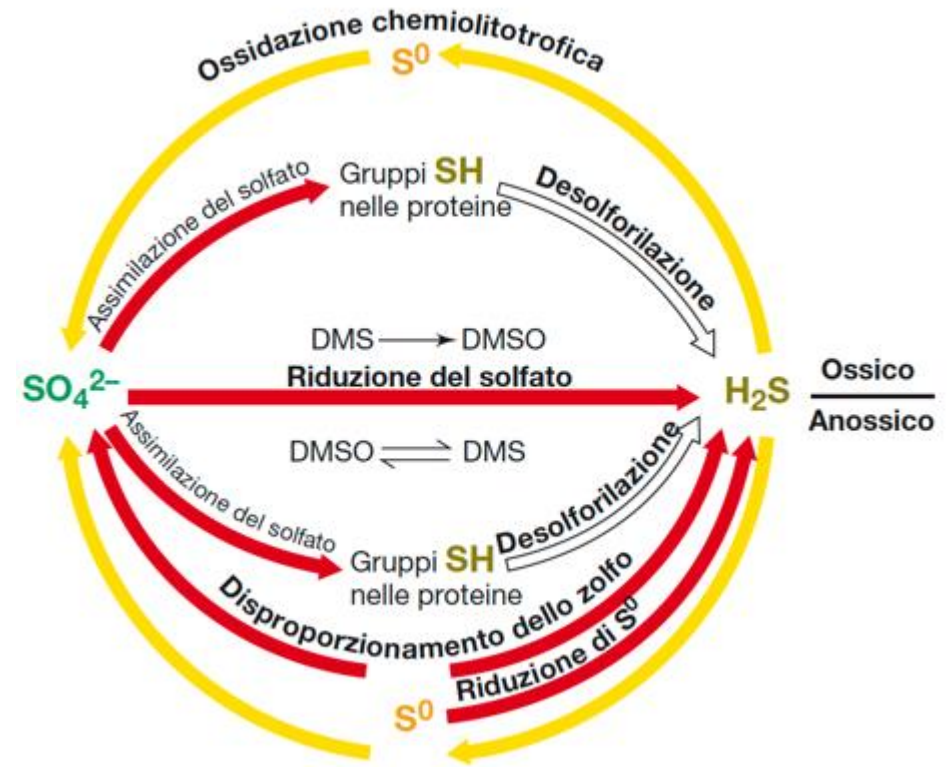


Una proteina Fe/S (ferredossina o flavodossina) cede e⁻ alla dinitrogenasi riduttasi.

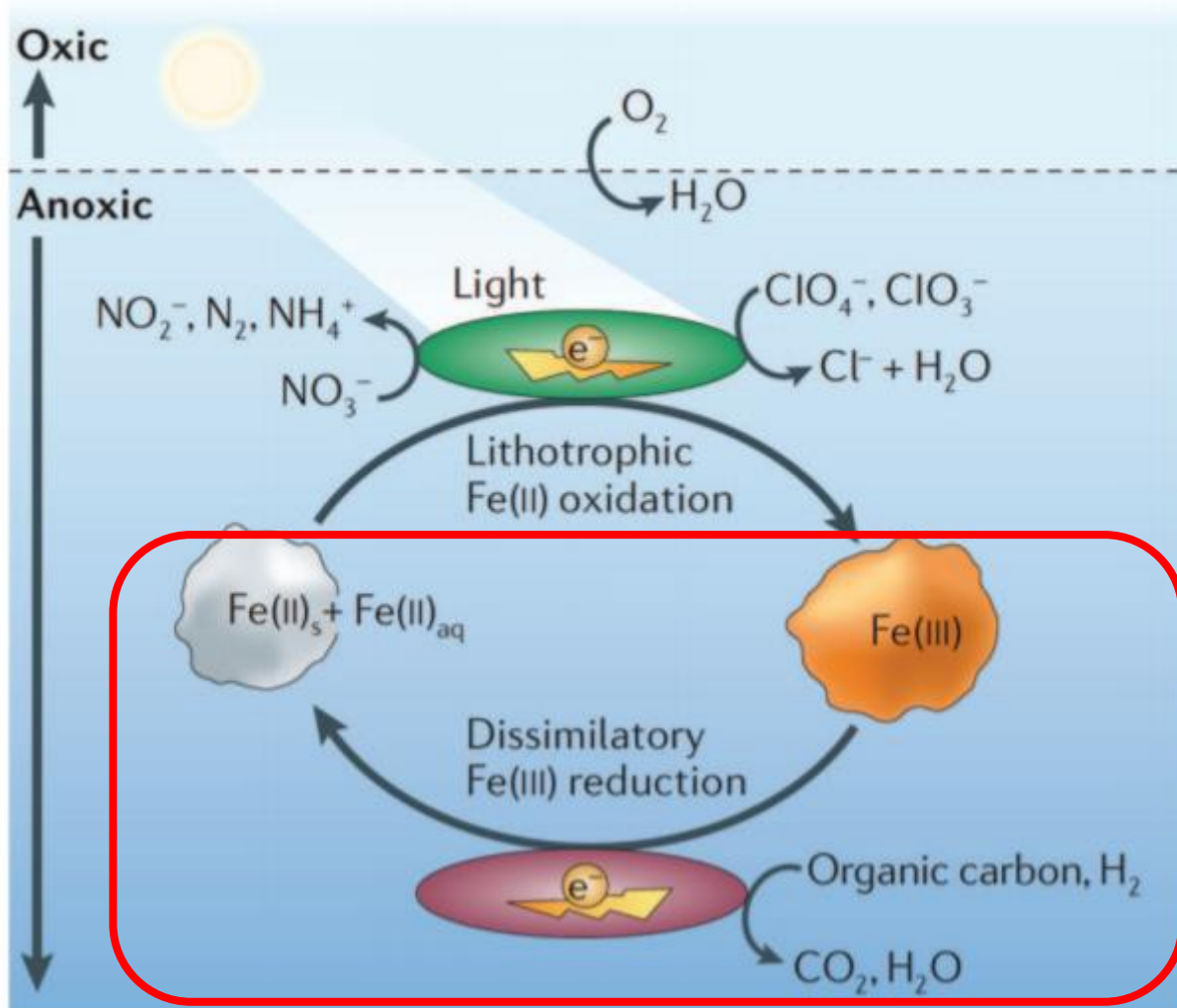
La dinitrogenasi riduttasi ridotta, idrolizzando ATP, trasferisce un e⁻ alla volta alla dinitrogenasi. Sono necessari 2 ATP per ogni ciclo di trasferimento dell'e⁻.

Processi e procarioti fondamentali nel ciclo dello zolfo

Processo	Organismi esemplificativi
Ossidazione di solfuro/zolfo Aerobica	$(\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-})$ Solfo-batteri chemiolitotrofi (<i>Thiobacillus</i> , <i>Beggiatoa</i> e molti altri)
Anaerobica	Batteri fototrofi rossi e verdi, e alcuni chemiolitotrofi
Riduzione del solfato (anaerobica)	$(\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S})$ <i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulfobacter</i> <i>Archaeoglobus</i> (Archaea)
Riduzione dello zolfo (anaerobica)	$(\text{S}^0 \rightarrow \text{H}_2\text{S})$ <i>Desulfuromonas</i> , molti <i>Archaea</i> ipertermofili
Disproporzionamento dello zolfo	$(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-})$ <i>Desulfovibrio</i> e altri
Ossidazione o riduzione di composti organici solforati	$(\text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S})$ $(\text{DMSO} \rightarrow \text{DMS})$ Molti organismi diversi
Desolforilazione	$(\text{Composto organico-S} \rightarrow \text{H}_2\text{S})$ Molti organismi diversi



Molti batteri e piante possono utilizzare il solfato come fonte di zolfo. La decomposizione di organismi morti da parte di funghi e batteri rimuove **gruppi sulfidrilici (-SH)** dagli amminoacidi, producendo **H₂S**, restituendo zolfo inorganico all'ambiente.



Glucose Oxidation

Oxidation – Reduction Reaction	kJ/mol Glucose
$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$	2,880
$5C_6H_{12}O_6 + 24NO_3^- + 24H^+ = 30CO_2 + 12N_2 + 42H_2O$	2,712
$C_6H_{12}O_6 + 12MnO_2 + 24H^+ = 6CO_2 + 12Mn^{2+} + 18H_2O$	1,920
$C_6H_{12}O_6 + 24Fe(OH)_3 + 48H^+ = 6CO_2 + 24Fe^{2+} + 66H_2O$	432
$C_6H_{12}O_6 + 3SO_4^{2-} = 6CO_2 + 3S^{2-} + 6H_2O$	381

The microbially mediated iron redox cycle. Microorganisms have a significant role mediating iron oxidation and reduction reactions in soils and sedimentary environments. **The reduction of Fe(III) oxides occurs in the absence of oxygen.** The re-oxidation of the biogenic Fe(II) can occur through several biological mechanisms and is not simply limited to abiotic reactions with molecular oxygen. The regeneration of Fe(III) in the anoxic environment promotes a dynamic iron redox cycle.

CICLO DEL FERRO

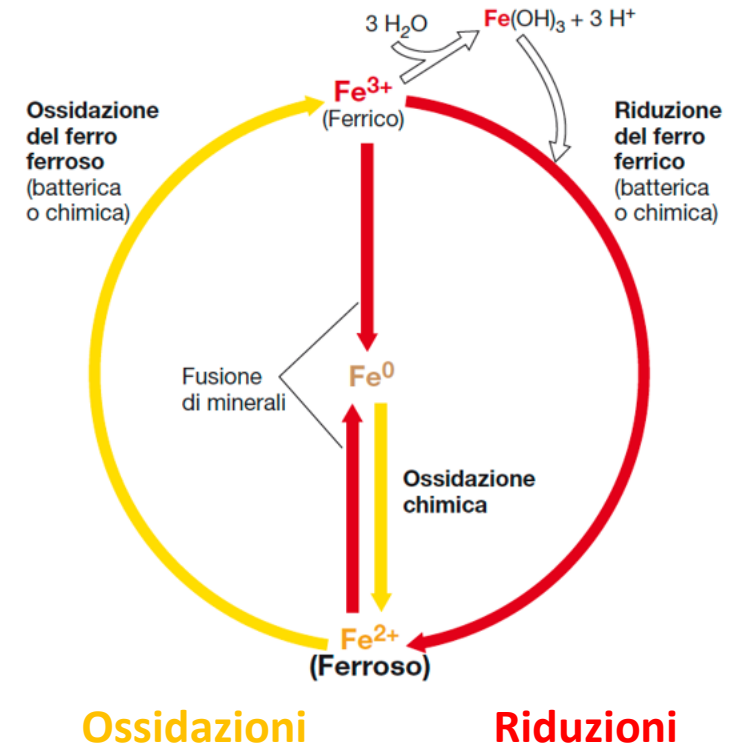
Fe^{2+} (ferroso) ed Fe^{3+} (ferrico) sono le principali forme di ferro presenti in natura. Esse si combinano con altri elementi per formare numerosi minerali diversi.

Fe^0 è principalmente un prodotto legato alle attività minerarie e produttive dell'uomo.

A pH neutro: Fe^{2+} , in presenza di ossigeno, reagendo con OH^- , si ossida spontaneamente Fe^{3+} , con formazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
L'idrossido di ferro è altamente insolubile (in acqua precipita) e stabile per lungo tempo in condizioni di anaerobiosi.

Ciclo di ossido-riduzione del ferro

A pH acido: Fe^{2+} è stabile anche in condizioni di aerobiosi.

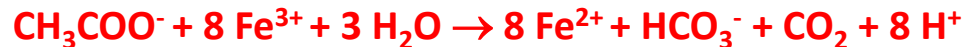


Il ciclo biogeochimico del ferro può essere rappresentato come un'alternanza tra forma ossidata e forma ridotta.

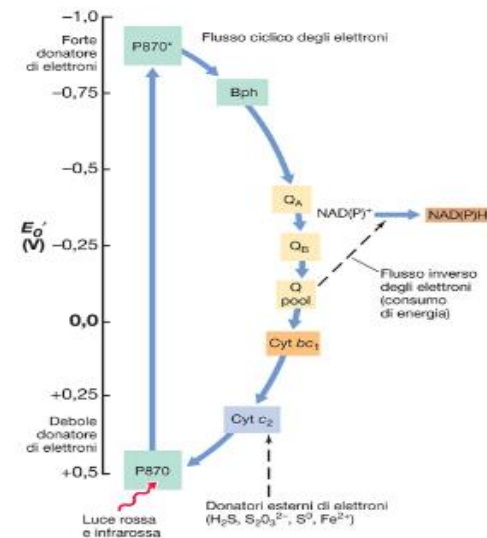
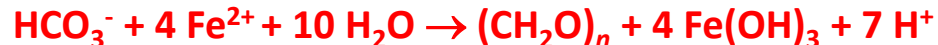
Chemiolitotrofia aerobica o anaerobica → ossidazione della forma ridotta



Respirazione anaerobica → riduzione della forma ossidata



Fotosintesi anossigenica → ossidazione della forma ridotta



Alcuni ferro-ossidanti Riescono a crescere a $\text{pH} < 1$ (drenaggi delle miniere di carbone).

CICLO DEL FOSFORO

Il fosforo è molto importante per gli organismi: è un costituente delle membrane, degli acidi nucleici, delle molecole ad elevato contenuto energetico (ATP, GTP, UTP), etc.

Il fosforo è un elemento non molto abbondante nell'ecosfera, in alcuni ambienti si comporta da elemento limitante la crescita.

Principali serbatoi → **rocce fosfatice** e **sedimenti**

Nel corso del riciclo, di solito, il fosforo **non cambia lo stato di ossidazione (+5)**

fosfato inorganico ↔ **fosfato organico**

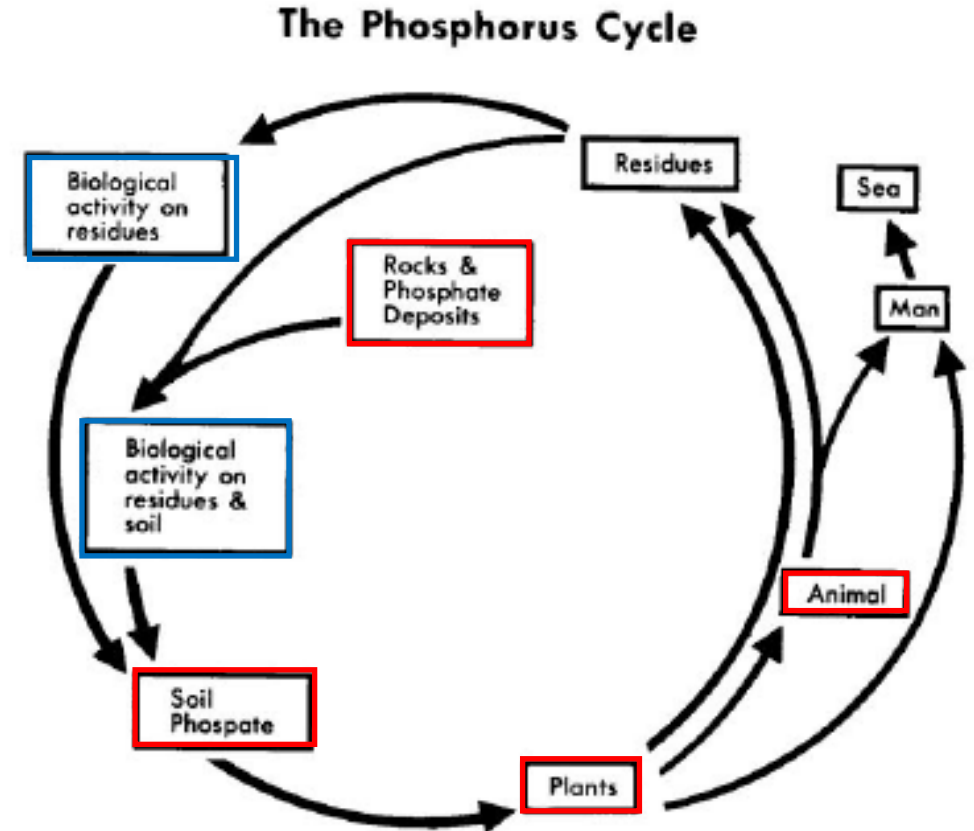
forme insolubili (immobilizzate) ↔ **forme solubili (biodisponibili)**

I **microrganismi**, attraverso la loro attività metabolica, producono **acidi organici** che, abbassando il pH ambientale, provocano la dissoluzione dei sali di fosfato.

Nitrosomonas e *Thiobacillus*, in seguito alla produzione di **acido nitroso** ed **acido solforico**, riescono a mobilizzare efficientemente il fosfato inorganico.

I **fosfati solubili** presenti nell'ambiente (suolo ed acqua) vengono assimilati da microrganismi e piante e trasformati in **fosfati organici** (ATP, zuccheri fosforilati, ...).

Molti organismi, attraverso le **fosfatasi**, possono mineralizzare il fosfato organico.



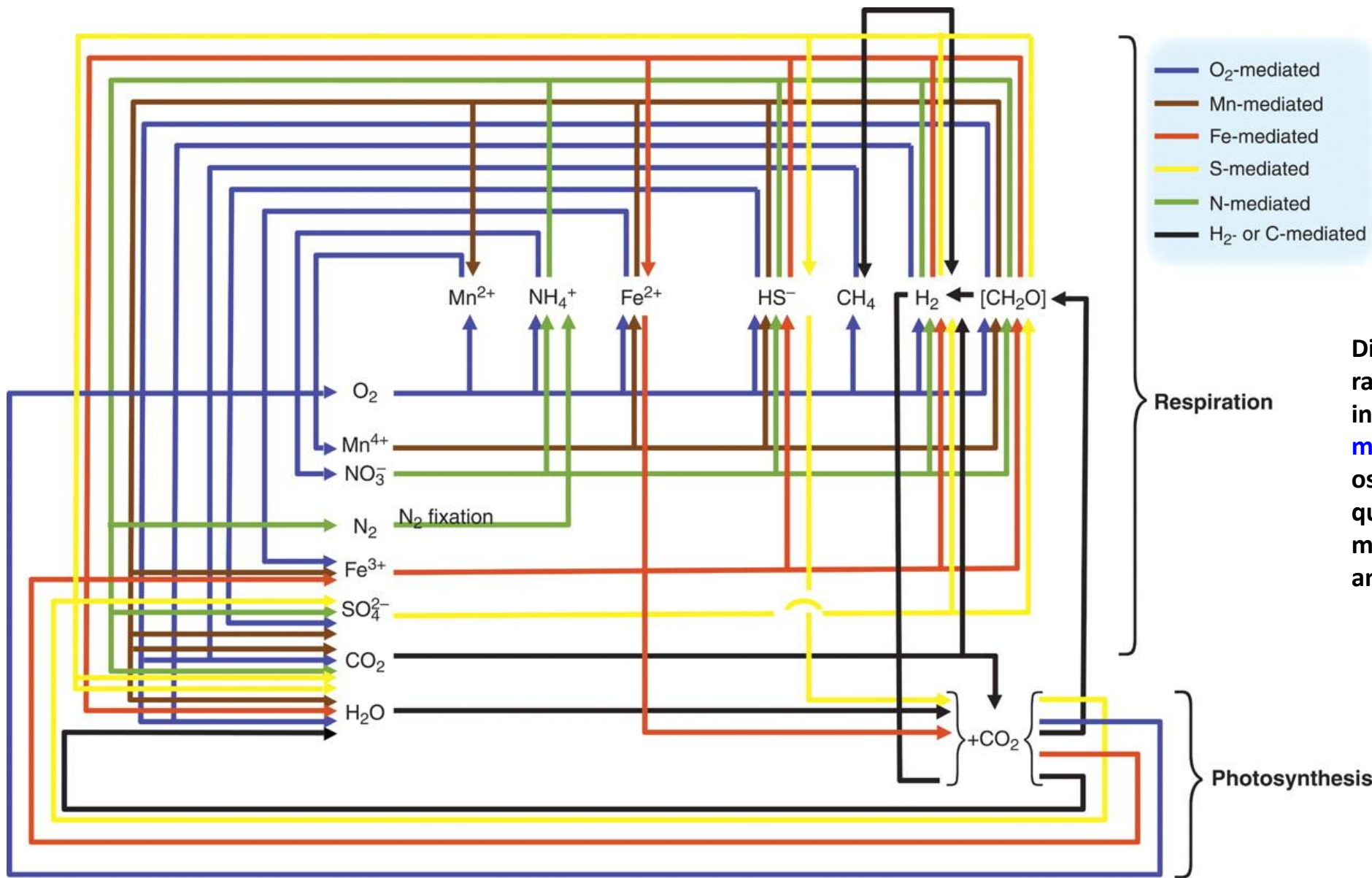
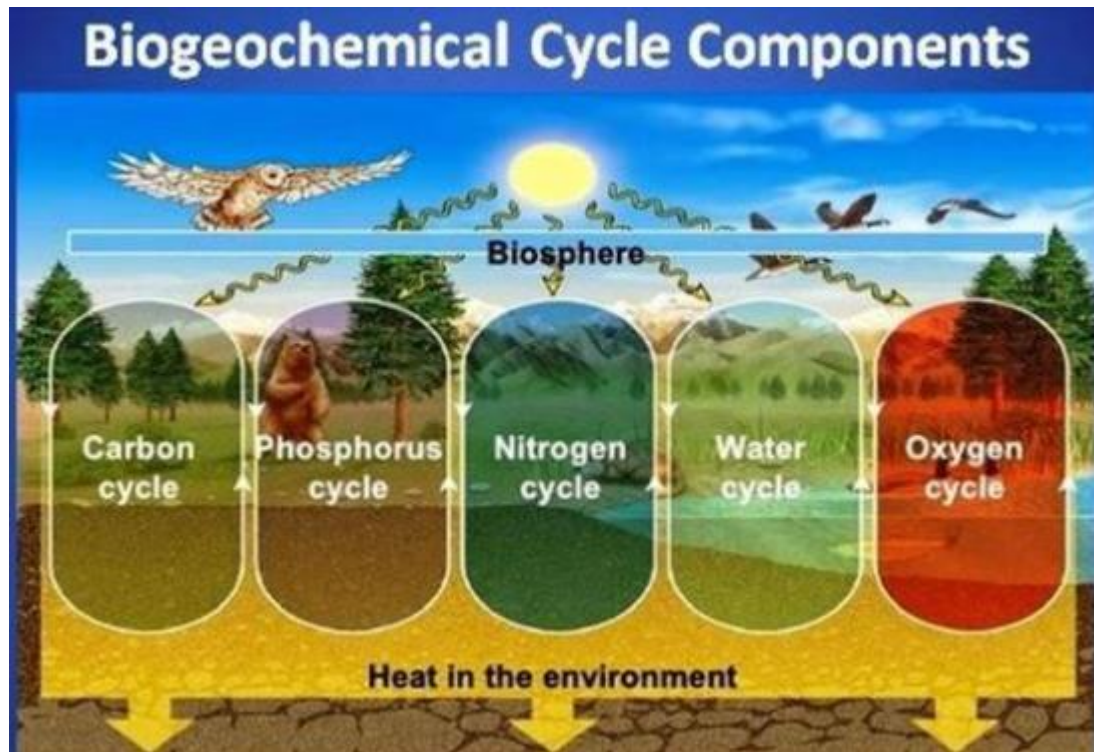


Diagramma schematico che rappresenta una rete globale e interconnessa dei **cicli biologicamente mediati** per idrogeno, **carbonio**, **azoto**, **ossigeno**, **zolfo** e **ferro**. Gran parte di questi processi microbicamente mediati sono associati solo ad habitat anaerobici.



Ioni e molecole essenziali per la vita vengono trasferiti continuamente dall'ambiente fisico agli organismi dei vari ecosistemi attraverso percorsi ciclici (**CICLI BIOGEOCHIMICI**)



I principali processi metabolici dei microrganismi controllano efficacemente il ciclo biogeochimico globale. **Incredibilmente, l'attività microbica è così diffusa (fissazione dell'azoto, fissazione del carbonio, metabolismo del metano, metabolismo dello zolfo, ...) che la biogeochimica globale probabilmente non cambierebbe anche se la vita eucariotica fosse totalmente assente!**



I microrganismi costituiscono la spina dorsale di ogni sistema ecologico.