

Clase 9 – Ciclos del nitrógeno y del fósforo

Esquema de la clase:

- I. Repaso de la mecánica de los ciclos biogeoquímicos y del balance de masa
 - a. Depósitos y flujos
 - b. Fuentes y fijaciones
- II. Nitrógeno
 - a. Papel biológico
 - b. Depósitos
 - c. Fuentes de nitrógeno
 - d. Fijación de nitrógeno
- III. Fósforo
 - a. Papel biológico
 - b. Depósitos
 - c. Fuentes de nitrógeno
 - d. Fijación de nitrógeno

Preguntas prácticas:

- ¿Por qué sólo los procariontes son capaces de realizar la fijación de nitrógeno? ¿Por qué los seres humanos y las plantas no han desarrollado un mecanismo que les permita fijar por sí mismos el N a la atmósfera?
- ¿Es mayor el tiempo de residencia de los nutrientes en bosques caducifolios o en bosques de coníferas? ¿Por qué?
- En los ciclos actuales del nitrógeno, ¿se halla la fijación del nitrógeno equilibrada mediante la desnitrificación?

I. Repaso de la mecánica de los ciclos biogeoquímicos y del balance de masa

a. Depósitos y flujos, fuentes y fijaciones

Entradas > salidas (fijaciones) Entradas < salidas (fuente)

Balance de masa: $\Sigma \text{Entradas} - \Sigma \text{Salidas} + \Sigma \text{Fuentes} - \Sigma \text{Fijaciones} = \Delta \text{Masa}$

Estado estacionario: $\Delta \text{Masa} = 0$

II. Nitrógeno: N° atómico 7; P.A. 14.0067 g mol⁻¹; Punto de ebullición: -195.8°C

a. Papel biológico

Componente esencial de proteínas, ácidos nucleicos y otros elementos de los tejidos celulares.

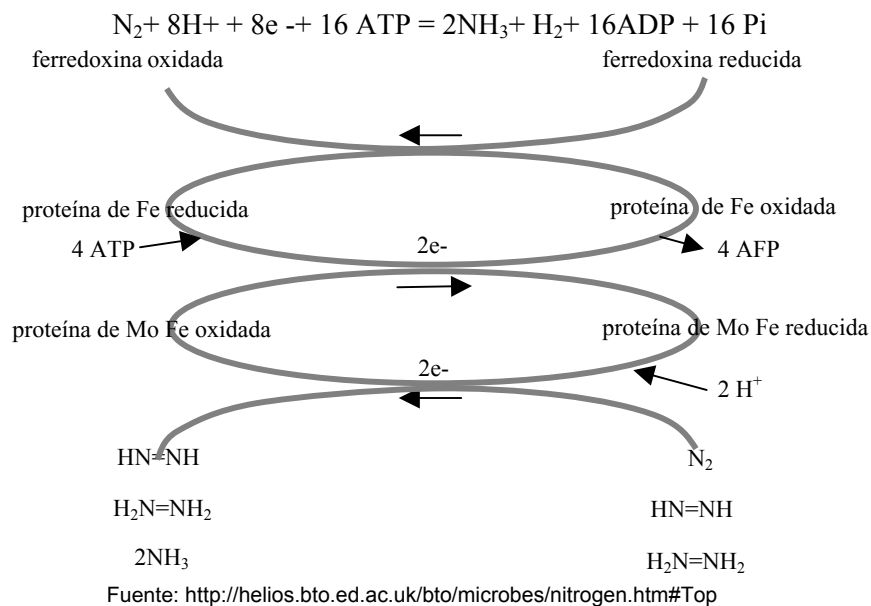
b. Depósitos – El 79% de la atmósfera es N₂ gaseoso. El triple enlace N ≡ N es relativamente difícil romper, para ello se requieren condiciones especiales. Esta dificultad hace que la mayoría de los ecosistemas contengan cantidades escasas de N. El N₂ es soluble en agua y circula a través del aire, el agua y los tejidos vivos.

c. Fijación del nitrógeno

Abiótica: relámpagos (T y P muy altas). 10^7 toneladas /año⁻¹ ~ 5-8% del total de la fijación anual de nitrógeno. (la acción de los agentes atmosféricos sobre las rocas es una fuente insignificante).

Biótica: microbios (bacterias procarióticas), generalmente azobacter libres o rhizobium que viven en simbiosis con ciertas plantas, como las leguminosas. El nitrógeno fijado por medios biológicos totaliza aproximadamente $1,75 \times 10^8$ toneladas / año⁻¹.

Mecanismo biológico de la fijación de nitrógeno: se realiza mediante un complejo enzimático llamado nitrogenasa formado por dos proteínas, una de hierro y otra de hierro - molibdeno.



La proteína de Fe se reduce por efecto de los electrones donados por la ferredoxina. A continuación, esta proteína reducida fija el ATP y reduce la proteína de Fe-Mo, que dona electrones a N_2 , produciendo $\text{HN}=\text{NH}$. En dos ciclos posteriores de este proceso (cada uno de los cuales requiere electrones donados por la ferredoxina) $\text{HN}=\text{NH}$ se reduce a $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, que a su vez se reduce para formar 2NH_3 .

- la ferredoxina se genera por medio de la fotosíntesis, la respiración o la fermentación, según el tipo de organismo.
- la nitrogenasa se inhibe en presencia de oxígeno. Las procariotas que fijan el N desarrollan su función bien anaeróbicamente (*Clostridium*, *Desulfovibrio*, *Bacterias rojas del azufre*), bien desarrollando mecanismos especiales, como tasas respiratorias extraordinariamente altas (*Azobacter*) o funciones celulares que limitan la difusión de oxígeno, o bien estableciendo relaciones simbióticas (*Rhizobium*) en las que la planta huésped recibe oxígeno. Las cianobacterias protegen la nitrogenasa, en especial los heterocytos que sólo poseen PS I.

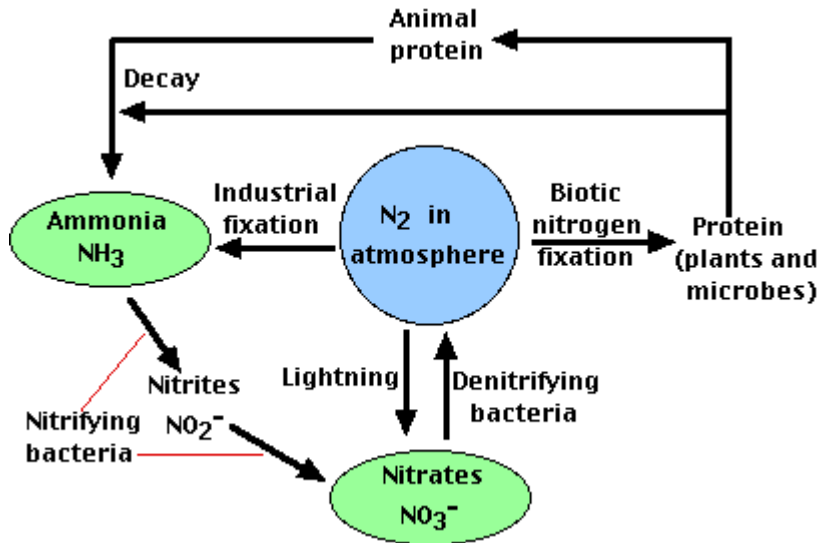
Método industrial: el proceso Haber-Bosch (1909) – a P y T relativamente altas, se emplea hierro como catalizador para convertir N_2 en amoníaco (procesándolo generalmente aún más para obtener urea y nitrato amónico (NH_4NO_3) – sigue siendo el método más barato de fijación industrial de N. (5×10^7 tons /año⁻¹).

Efecto secundario de la combustión: La presión y la temperatura altas oxidan el N_2 convirtiéndolo en NO_x (2×10^7 tons / año⁻¹).

Desde la década de 1940 la cantidad de N absorbible ha pasado a ser más del doble.

La fijación antropogénica de N supone actualmente un volumen igual al de la fijación biológica.

d. Ciclo del nitrógeno



las plantas absorben directamente NH₄⁺ o NO₃⁻

Nitrificación mediante quimioautótrofos

Las bacterias del género *Nitrosomonas* oxidan el NH₃ y lo convierten en NO₂⁻

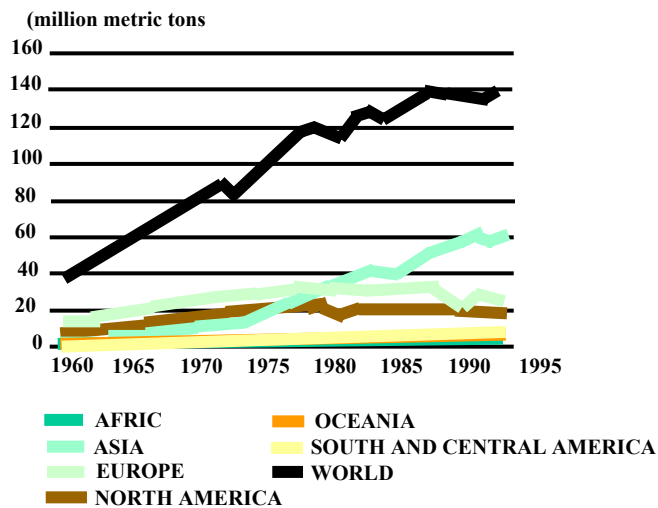
Las del género *Nitrobacter* oxidan los nitritos hasta convertirlos en NO₃⁻

Desnitrificación

Respiración anaeróbica de NO₃⁻; se elimina el nitrógeno del gas por la acción de distintas especies de *Pseudomonas*, *Alcaligenes* y *Bacilos*

Fuentes de las cargas de N antropogénico: Fertilizantes, cultivos de leguminosas, deposición atmosférica, aguas residuales, deforestación, desecación de humedales

Tendencias en el uso de fertilizantes



Adaptado de datos de la FAO: Base de datos estadísticos FAOSTAT (FAO, Roma, 1997)

¿Destino del N? En la mayor parte de los ecosistemas terrestres y de agua dulce el nitrógeno es un nutriente limitante cuyo ciclo presenta un buen rendimiento. ¿Qué ocurre cuando las plantas disponen de suficiente N (p.ej., ratio N:P mayor que 16:1? Lavado/erosión – materia en partículas disuelta en cursos de agua (DIN (Nitrógeno Inorgánico Disuelto), DON (Nitrógeno Orgánico Disuelto), NitrógenoTN (Nitrógeno Total) y OrgN (Nitrógeno Orgánico)) que se filtra a las aguas subterráneas –. El NO_3^- es un anión, no se absorbe bien en suelos arcillosos y su solubilidad en agua es alta. Si hay saturación de N en el sistema, el exceso tiende a salir de él en forma de nitrato: VOC (Compuestos org. volátiles), desnitrificación, esquema, migraciones, cosechas.

Efectos del aumento de la carga de N:

Eutroficación en sistemas acuáticos, floración algal masiva en zonas costeras, "zonas muertas", muerte masiva de peces, aguas más turbias, presiones selectivas en ecosistemas terrestres que favorecen pastos y bosques con pocas especies.

Nivel Máximo Contaminante (MCL) de nitratos – 10mg L^{-1} ...

Óxido nítrico – provoca lluvia ácida y contaminación urbana

Oxido nitroso – gas de larga vida que provoca efecto invernadero y absorbe hasta 200 veces más calor que el CO_2

III. Fósforo - Número atómico 15; Peso atómico $30,97\text{ g mol}^{-1}$; Punto de ebullición 280°C

P es un elemento muy reactivo que no existe en forma pura. Al contacto con el aire se convierte en fosfato PO_4^{3-} .

En medio acuático, los fosfatos se protonan para formar HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- y H_3PO_4 .

El ortofosfato PO_4^{3-} es la forma molecular más simple de fosfato, en forma acuosa en condiciones alcalinas o muy básicas.

HPO_4^{2-} : forma acuosa bajo condiciones básicas o alcalinas.

H_2PO_4^- : forma acuosa bajo condiciones neutras.

H_3PO_4 : forma acuosa bajo condiciones altas de acidez.

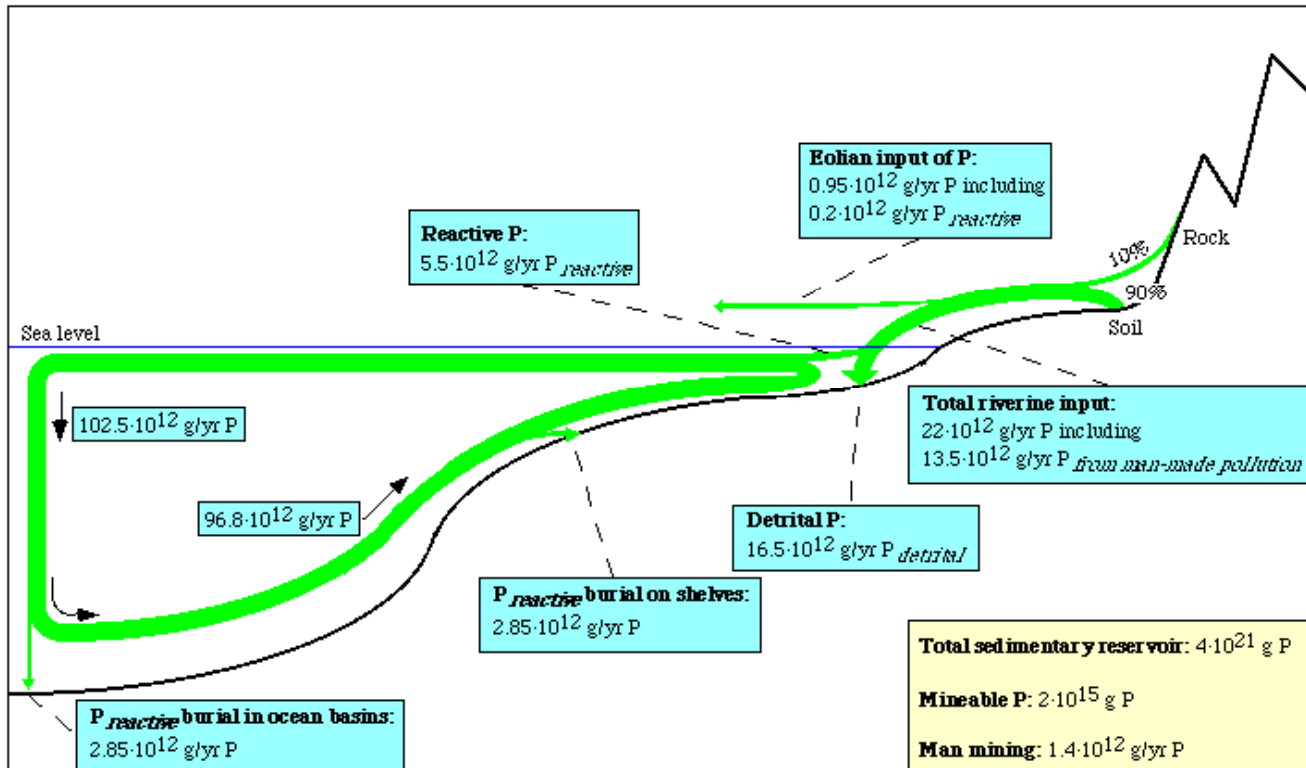
a. Función biológica

El fósforo es un nutriente esencial para plantas y animales, en forma de iones PO_4^{3-} y HPO_4^{2-} .

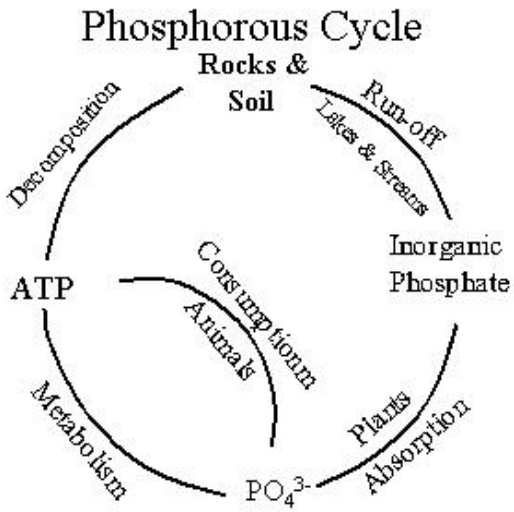
Está presente en moléculas de DNA (aglutina los azúcares -desoxirribosa - que forman su estructura central), ATP y ADP, y en las membranas celulares de los lípidos (fosfolípidos).

También es un componente esencial de ciertos tejidos, como los óseos o los dentales.

- b. Depósitos** – A diferencia del carbono, el nitrógeno y otros bioelementos esenciales, el fósforo no se presenta en estado gaseoso en condiciones de temperatura y presión normales. Su ciclo se realiza a través del agua (DOP y DIP), suelos y sedimentos (adsorción a superficies minerales) y tejidos orgánicos/material húmico.



- c. **Fuentes de fósforo** – Rocas sedimentarias como el apatito ($\text{Ca}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z$) huesos fósiles o guano. Descomposición de fosfatos minerales provenientes de formaciones rocosas terrestres y de ciertos sedimentos marinos (el PO_4 es soluble en H_2O). Explotación de guano (excrementos de aves piscívoras) para producción de fertilizantes. Tradicionalmente, los detergentes han contenido Na_3PO_4 en sus fórmulas, aunque de un tiempo a esta parte se intenta evitar su uso.
- d. **Fijación de fósforo** – Las plantas absorben a través de la raíz el ión ortofosfato, que se incorpora a los tejidos de las plantas y de los heterótrofos. Su descomposición devuelve el fósforo al agua y al suelo mediante la mineralización bacteriana. El fósforo acaba por llegar a las aguas marinas y queda fijado en el fondo oceánico, donde se convierte en carbonato cálcico permanece sin reciclarse durante millones de años.



Adaptado de : http://www.starsandseas.com/SAS%20Ecology/SAS%20chemcycles/cycle_phosphorus.htm