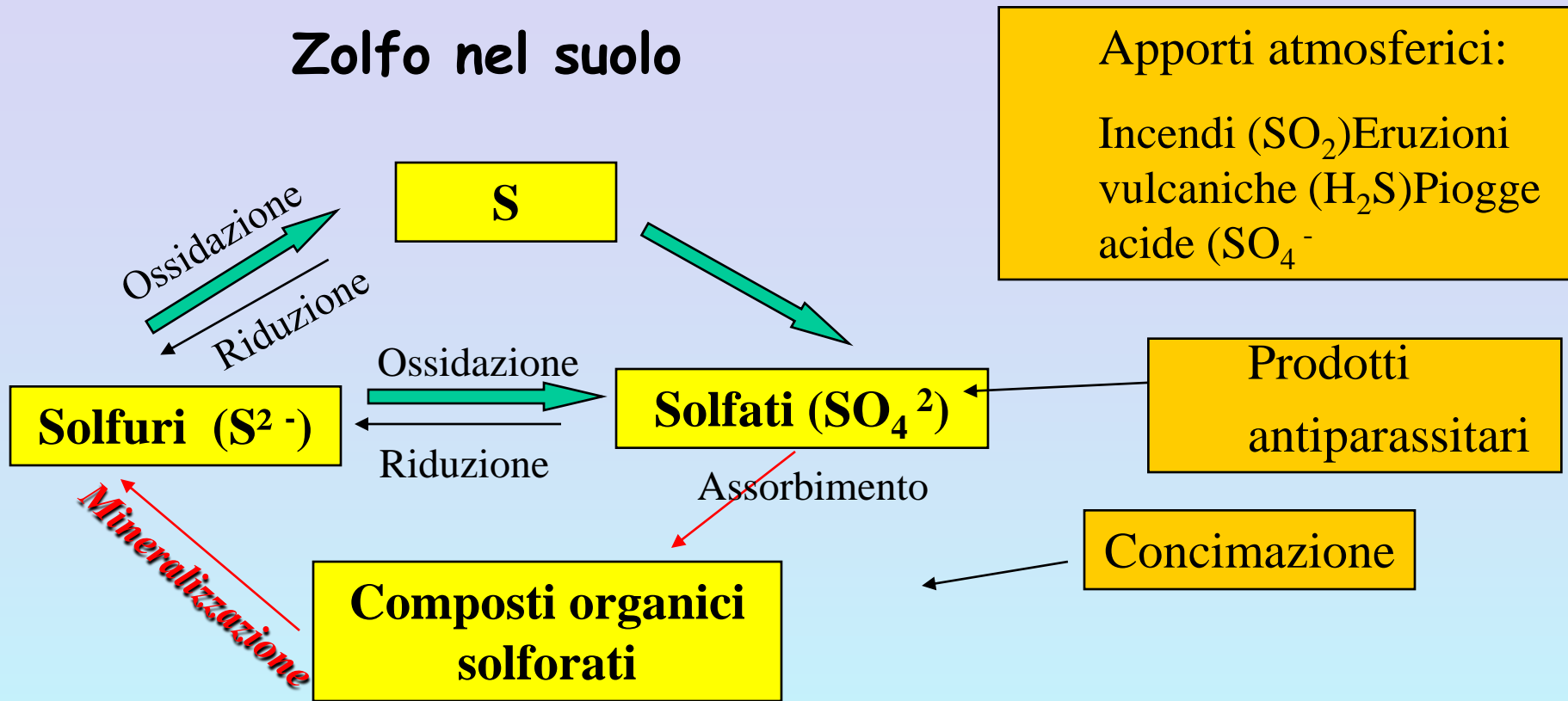


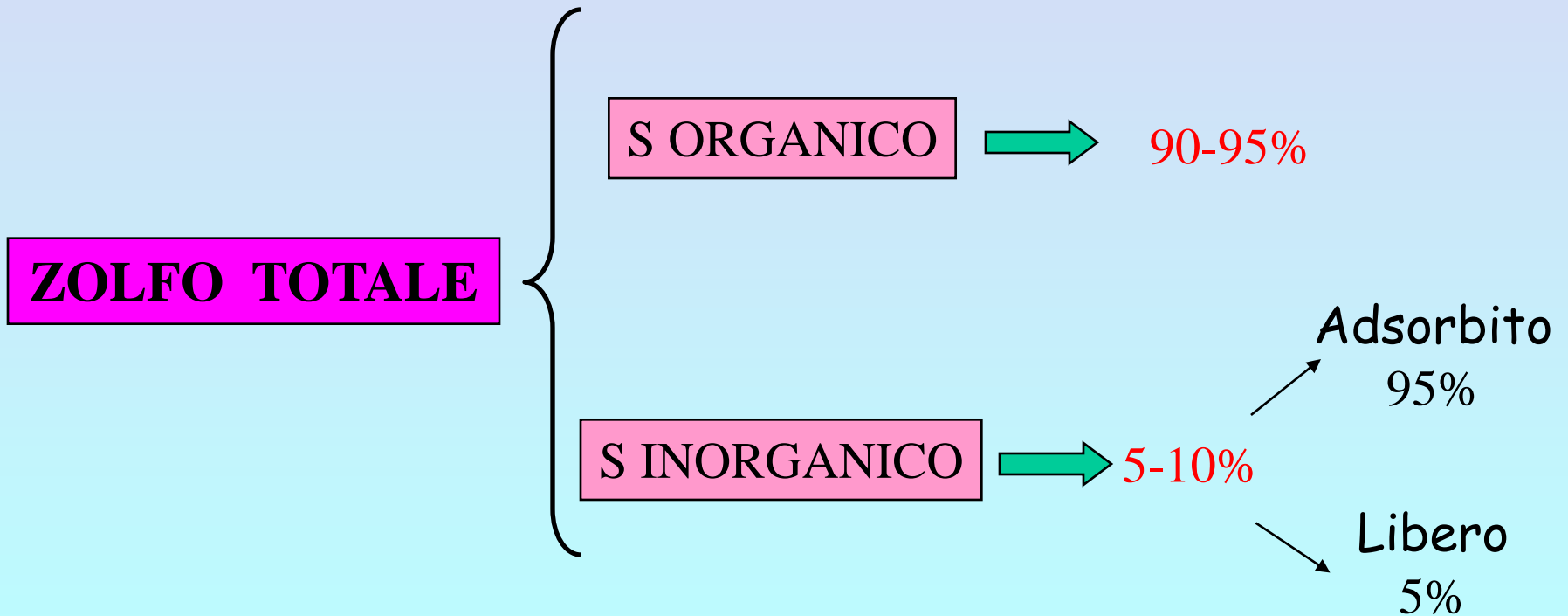
Zolfo nel suolo



- Lo S è presente nel terreno in 4 principali forme
- Numerose sono le fonti di S
- Le reazioni di ossidazione e riduzione che trasformano lo S da una forma all'altra sono operate dai microrganismi del suolo

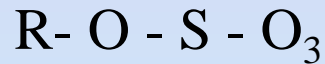
La **concentrazione** è molto variabile

come anche la sua **biodisponibilità**



ZOLFO ORGANICO

1) ESTERI DEL SOLFATO



{ Fenoli
Lipidi
Prodotti II^{ari}

- E' il pool di composti più facilmente attaccabile dai microrganismi

2) COMPOSTI

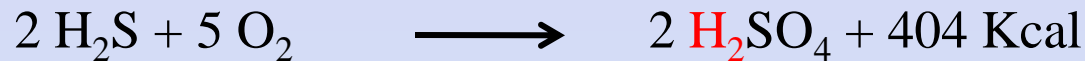
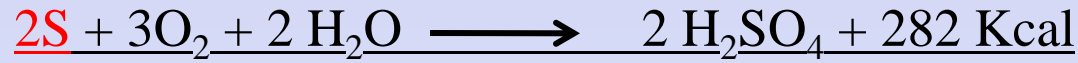
in cui lo S è direttamente

legato al C



{ Amminoacidi
Proteine
Glutazione

- Frazione organica meno attaccabile dai microrganismi



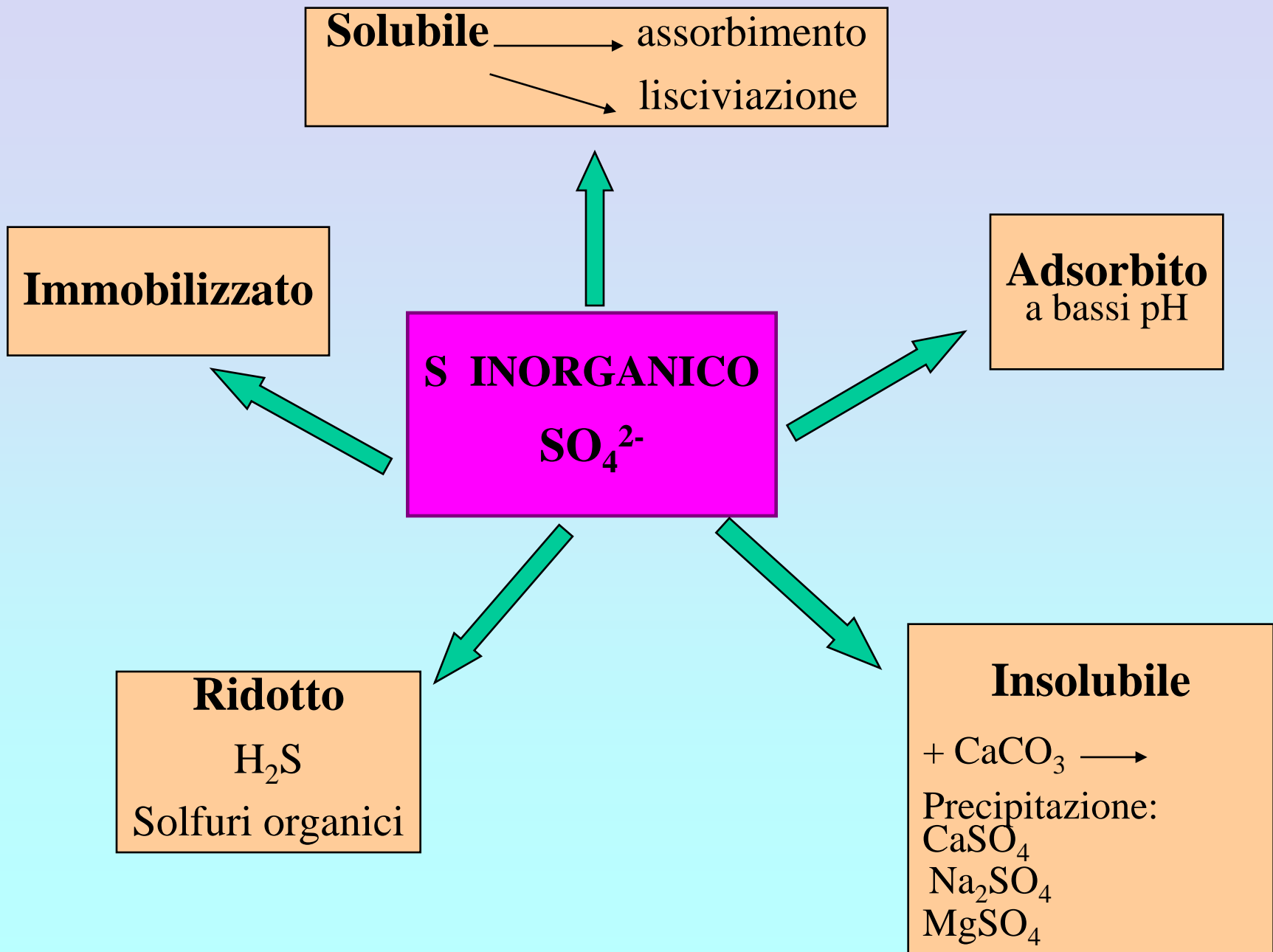
Il processo di mineralizzazione porta alla formazione di solfuri che vengono rapidamente ossidati a S elementare e solfati ad opera di batteri autotrofi.

- In un ampio range di $2 <\text{pH}> 9$
- Comporta acidificazione: 2H^+ per ogni S ossidato (suoli acidi da solfato)

In condizioni riducenti

H_2S è il prodotto finale, dei batteri fotoautotrofi, che può essere in parte perso nell'atmosfera e può risultare tossico per le piante.

L'aggiunta di Sali ferrosi, formando solfuro ferroso (precipitato solido) può alleviare l'effetto fitotossico.



Solubile → assorbimento
→ lisciviazione

Immobilizzato

S INORGANICO
 SO_4^{2-}

Adsorbito
a bassi pH

Ridotto
 H_2S
Solfuri organici

Insolubile
 $+ \text{CaCO}_3 \rightarrow$
Precipitazione:
 CaSO_4
 Na_2SO_4
 MgSO_4

Somiglianze con il ciclo dell' N:

- In entrambi i casi l'atmosfera è una fonte importante
- Entrambi si trovano per lo + nella sostanza organica
- Entrambi sono soggetti a ossidaz. e riduz. microbica
- Entrambi possono entrare e lasciare il suolo sotto forma di gas
- Entrambi sono soggetti a perdita per lisciviazione in forma anionica.

- S e N hanno molte somiglianze fra loro per i cicli nel suolo, ma esistono anche

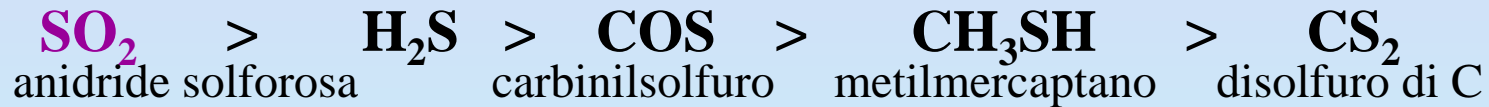
significative differenze:

❖ Alcuni organismi sono capaci di N fissazione in composti utilizzabili dalle piante, mentre non esiste un fenomeno analogo per lo S.

❖ Problemi ambientali derivano da quantità eccessive di N o S :
per i nitrati, l'inquinamento dell'acqua è il prevalente dei problemi,
per lo S invece, la deposizione acida e il drenaggio nel suolo sono i principali fattori.

S ATMOSFERICO

Composti dello S presenti nell'atmosfera
ordine di assorbimento:



L'origine di tali composti è:

Antropica

Centrali termoelettriche a carbone
Impianti metallurgici
Impianti petrolchimici

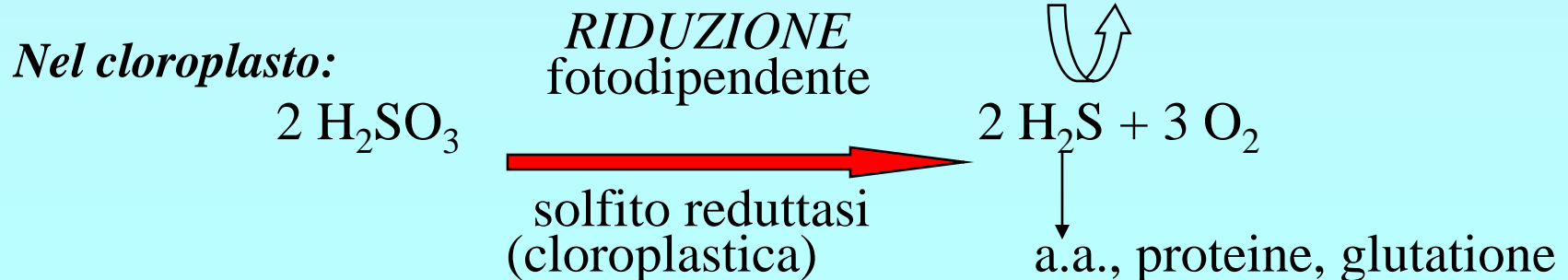
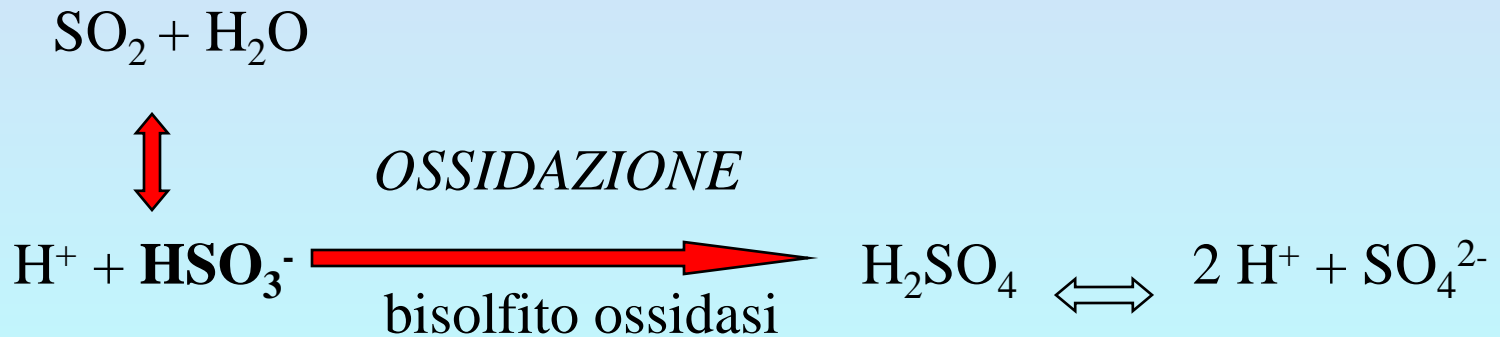
Naturale

Eruzioni vulcaniche
Incendi di biomasse
Volatilizzazione dal suolo

La **diffusione attraverso gli stomi** è la via più importante di assorbimento della SO_2 nella foglia.

La concentrazione di SO_2 nella foglia è bassa:

Il pH dello spazio apoplastico = 4.5- 6.8 sposta l'equilibrio verso la forma di ione bisolfito



La riduzione nel cloroplasto è fotodipendente e rappresenta un meccanismo di protezione dai danni di SO_3^- :

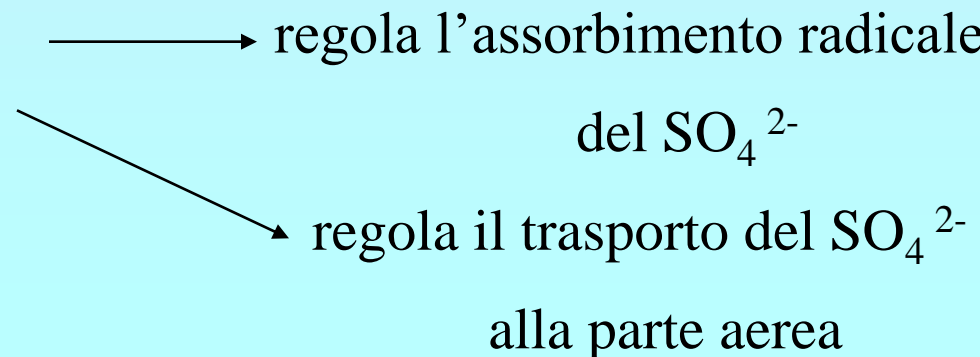
Inibizione del PSII, perossidazione di lipidi, distruzione della clorofilla

La via riduttiva processa ~ **40%** della SO_2 assorbita

La via ossidativa processa ~ **60 %** della SO_2 assorbita

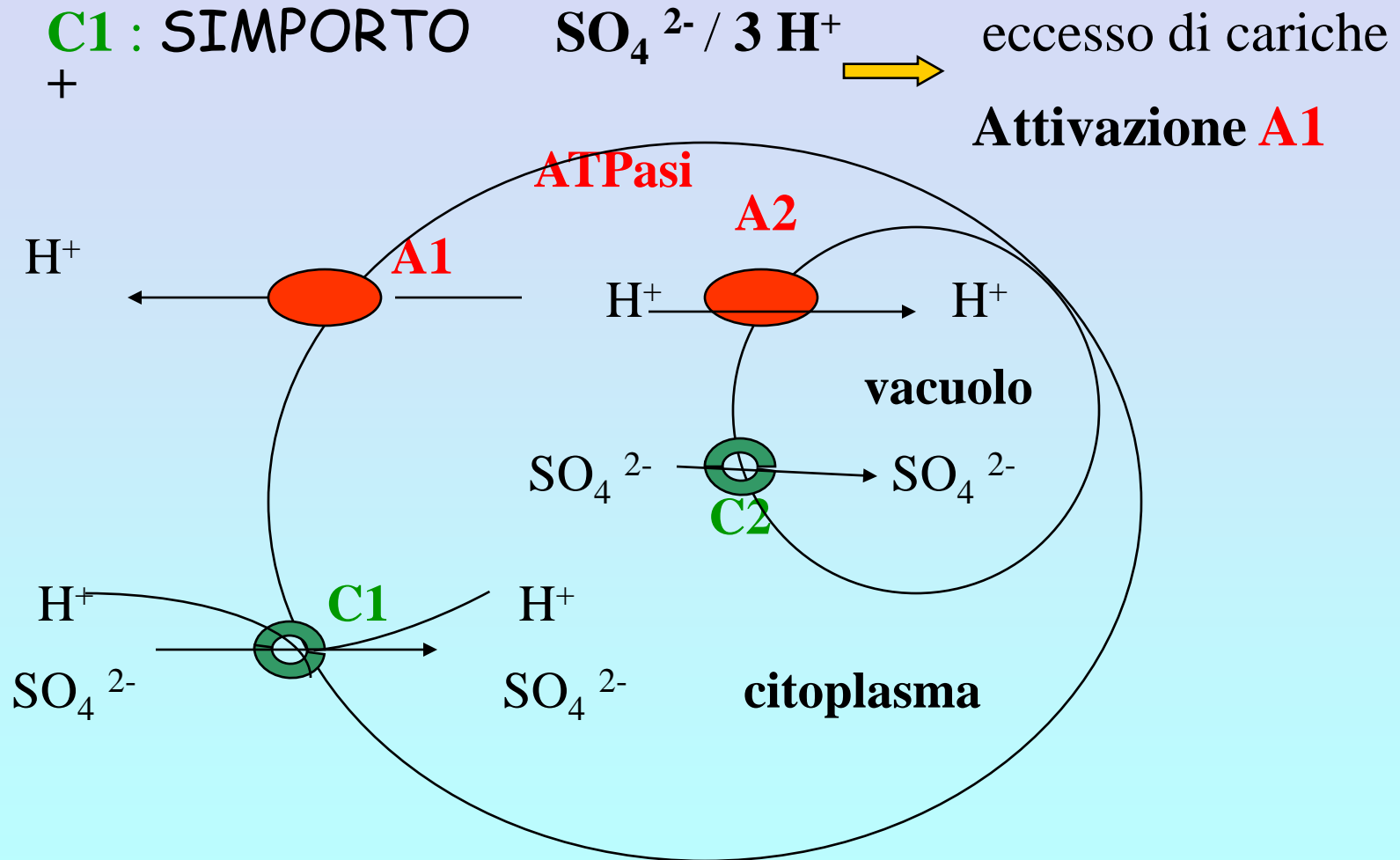
La SO_2 può considerarsi un nutriente :

- viene rapidamente incorporata nei normali processi metabolici

- la presenza di SO_2 
 - regola l'assorbimento radicale del SO_4^{2-}
 - regola il trasporto del SO_4^{2-} alla parte aerea

Assorbimento del SO_4^{2-}

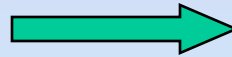
trasporto attivo IIario



Il solfato può essere ridotto nelle radici o traslocato come tale

MECCANISMI DI REGOLAZIONE DELL'ASSORBIMENTO

La carenza di Solfato



induzione
della neosintesi dei carriers

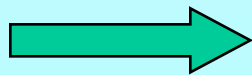
Elevata concentrazione di

solfato e solfocomposti



inibizione del trasporto di
 SO_4^{2-}

- Il SO_4^{2-} è traslocato in direzione acropeta e non basipeta



*il SO_4^{2-} delle foglie vecchie non
può contribuire al rifornimento delle foglie giovani*

ORGANICAZIONE DEL SOLFATO

I Tappa

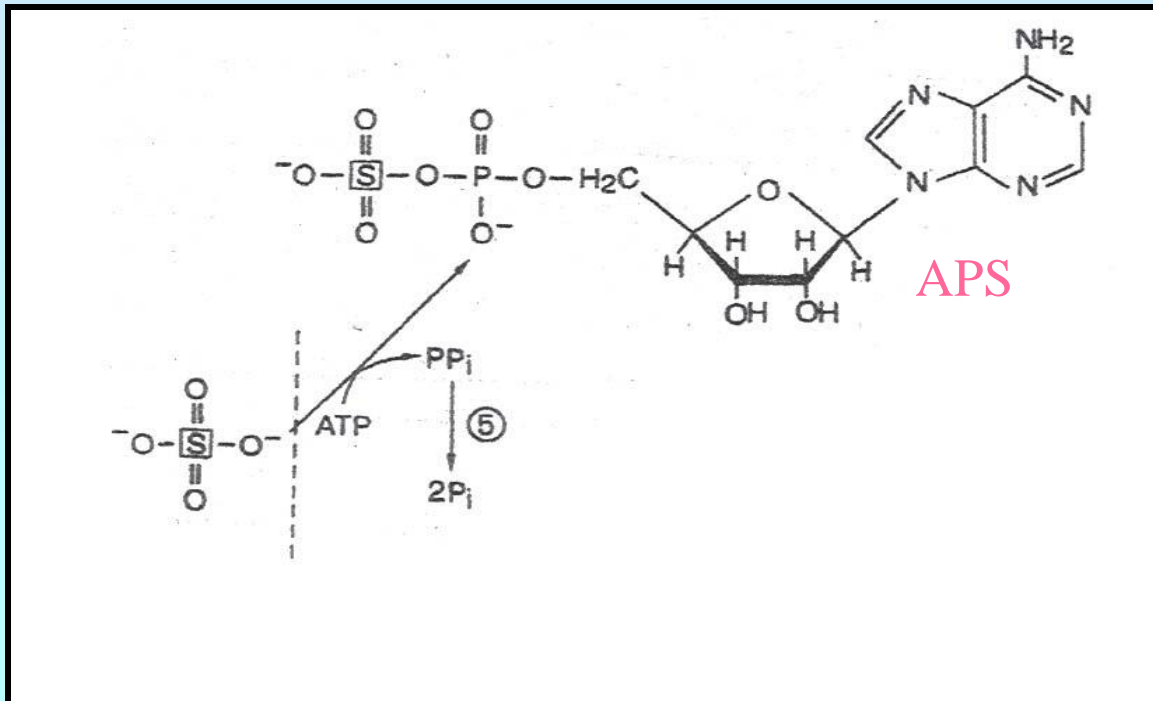
Attivazione del solfato con ATP e formazione di

Adenosina Fosfo Solfato (APS)

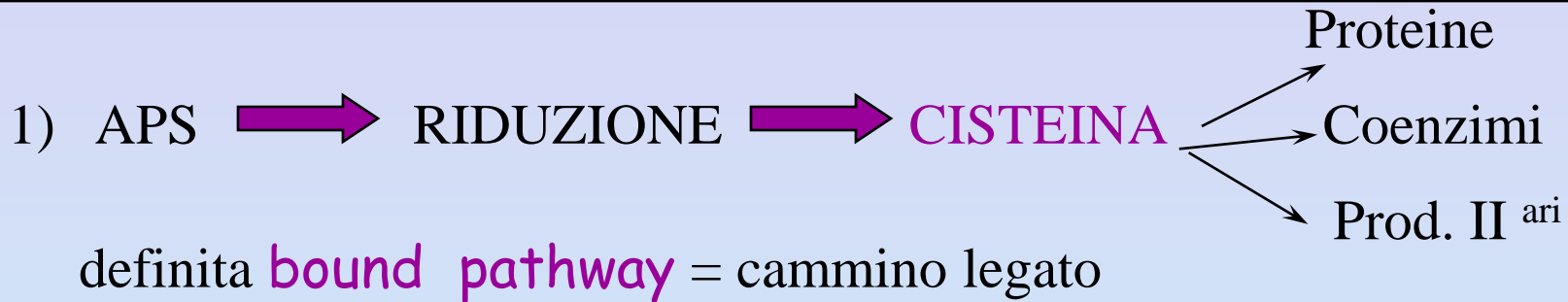
$\Delta G = + 80 \text{ KJ/ mole}$ Reazione fortemente endoergonica,

L'enzima **ATP solforilasi** è ubiquitario nei vegetali superiori

localizzato nei tessuti verdi



Lo S attivato può servire da substrato in 2 vie:

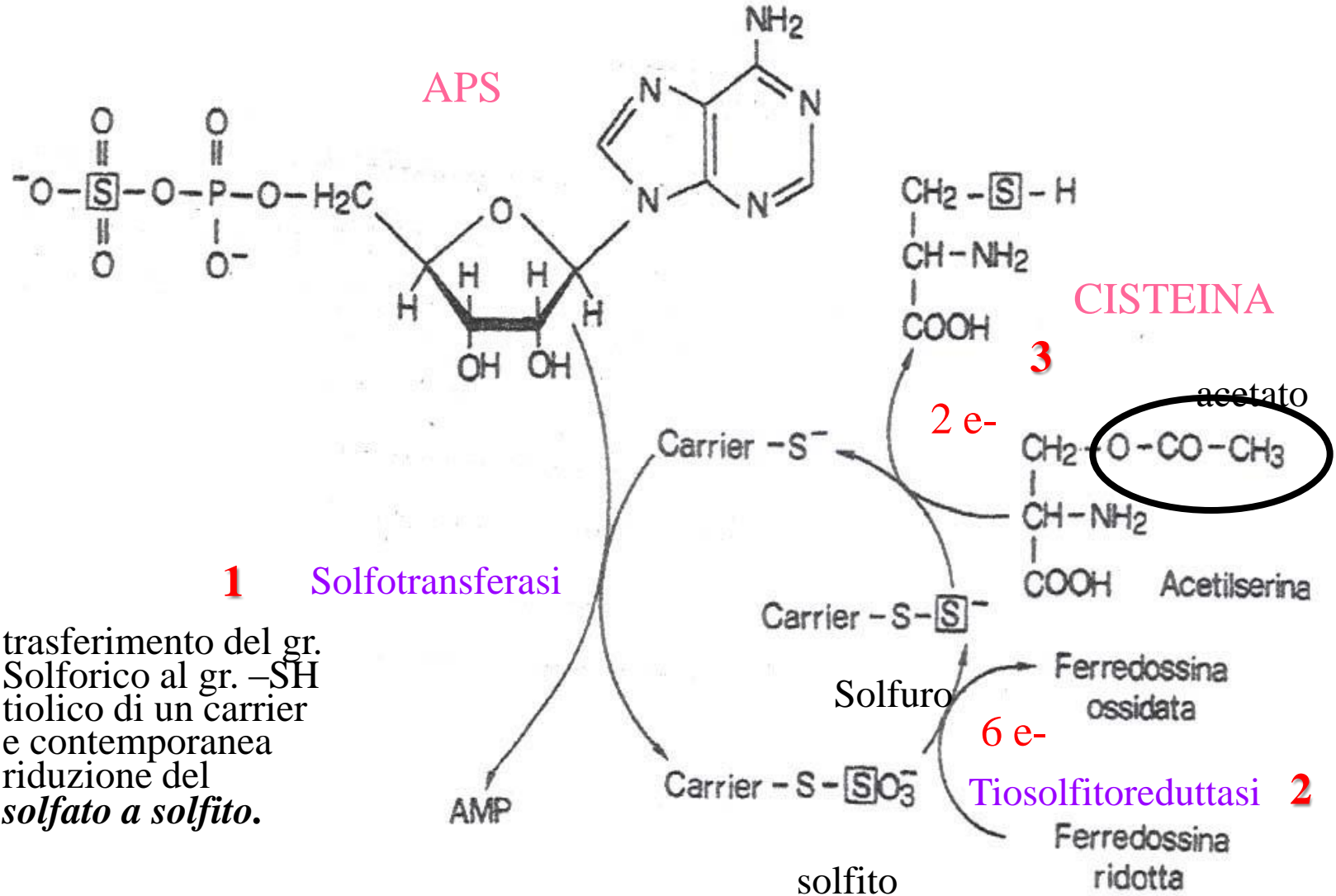


- è una via ad alta affinità
- gli enzimi riconoscono i substrati quando sono legati a carriers



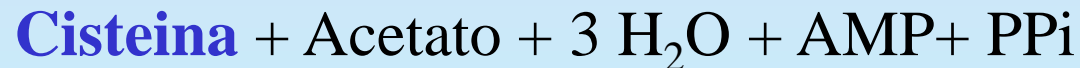
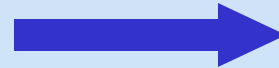
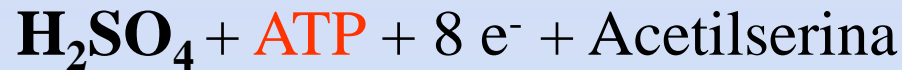
- via a bassa affinità
- i substrati sono liberi da carriers

Bound pathway (bp)



Ulteriore riduzione di *solfito a solfuro* che richiede Fd ridotta come donatore di 6 e⁻

BILANCIO TOTALE DEL CICLO DI RIDUZIONE



La richiesta di ATP  dipendenza dalla fotosintesi :

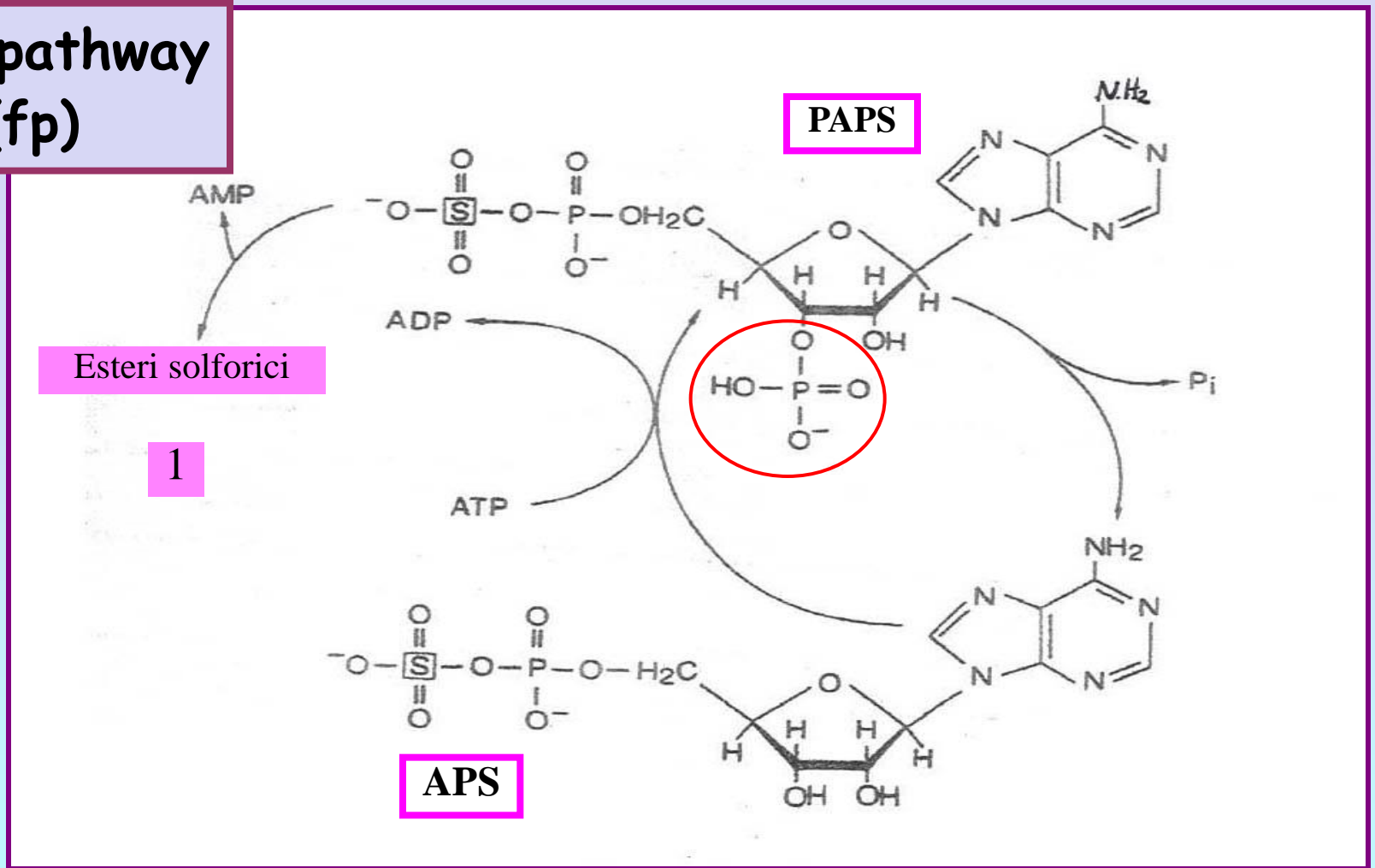
 il SO_4 è ridotto principalmente durante il periodo di luce

 gli Enzimi della riduzione sono sulla membrana dei cloroplasti

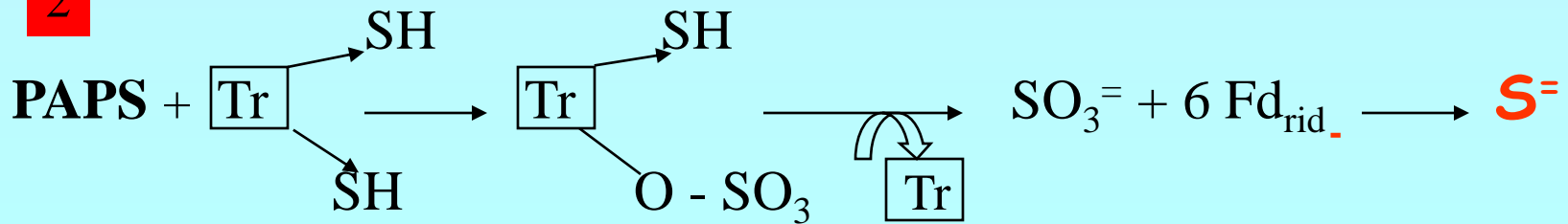
Free pathway (fp)

Esteri solforici

1

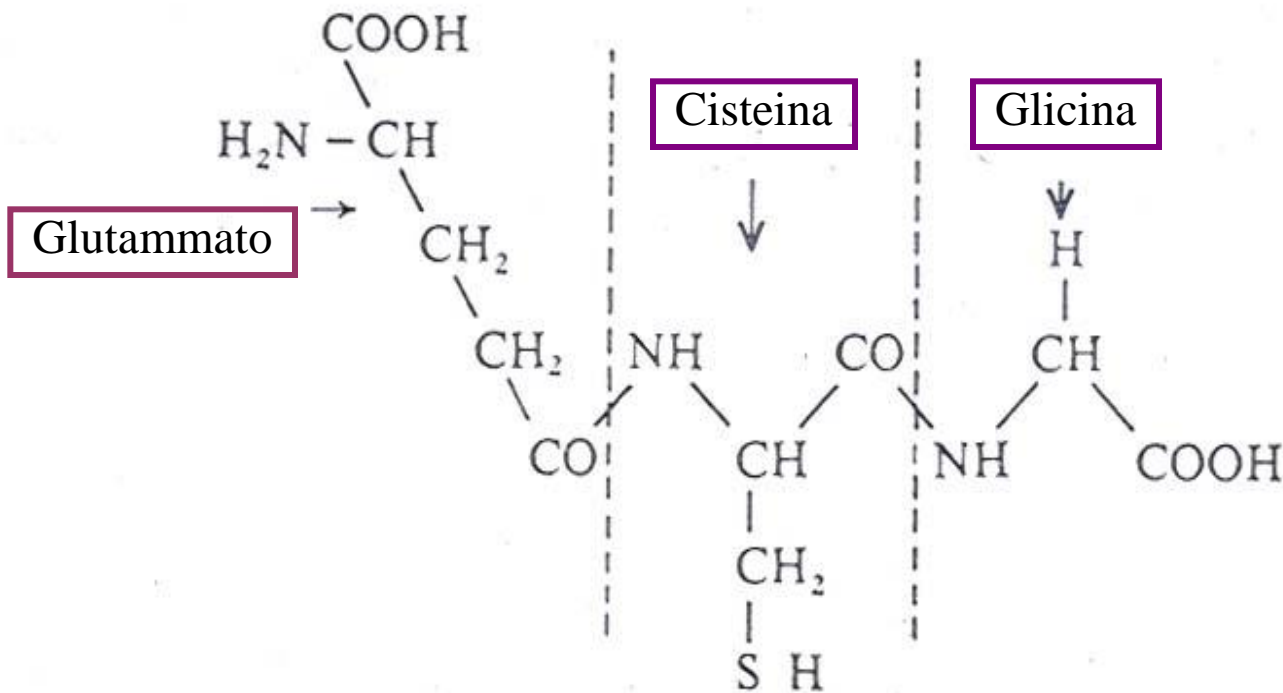


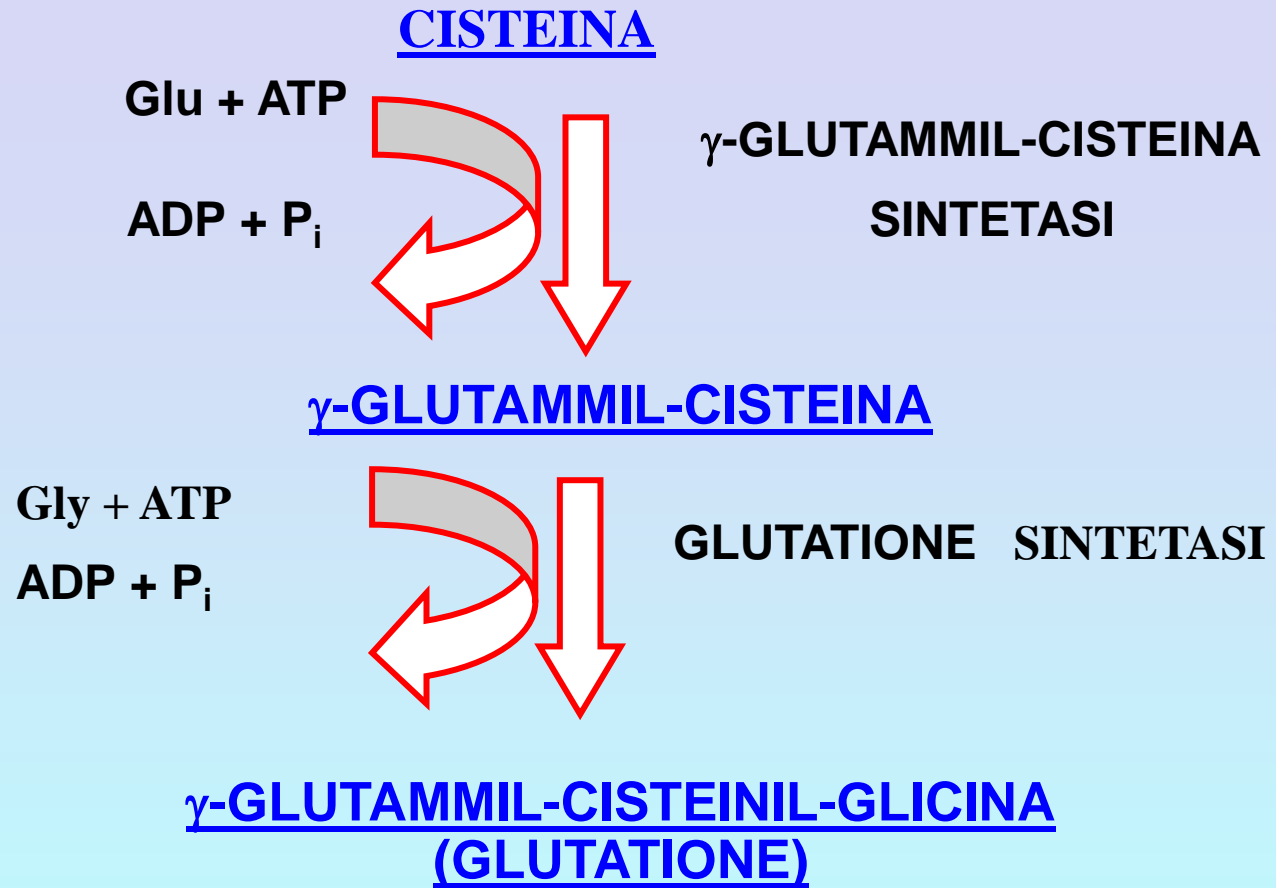
2



Il **GLUTATIONE** è un tripeptide

- più del 50% si trova nei cloroplasti
- è precursore delle **fitochelatine**
- pool transitorio di riserva dello S ridotto





biosintesi del glutatione:

γ-Glutammil-cisteina sintetasi catalizza la sintesi del dipeptide glutammil-cisteina a partire da cisteina e acido glutammico; il glutatione viene sintetizzato mediante l'aggiunta del residuo di glicina C-terminale al dipeptide da parte dell'enzima Glutatione sintetasi. **Entrambe le reazioni richiedono idrolisi di ATP.**

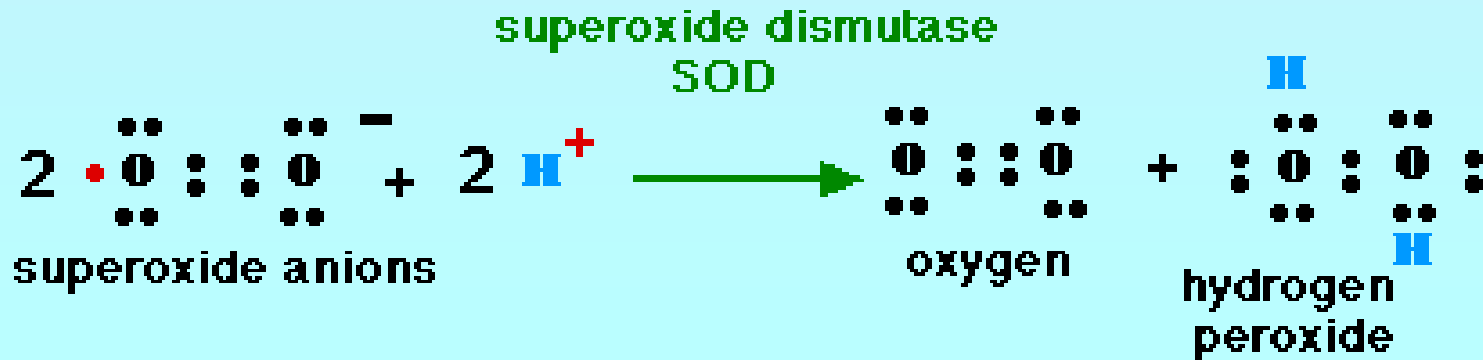
Circa il 2% dello S org ridotto è presente nella forma di tiolo (SH) e di questo, in condizioni normali, più del 90% si trova nel tripeptide

GLUTATIONE

- ha potere antiossidante contro i radicali liberi dell'O e l'H₂O₂

Nel radicale detto "radicale libero", uno degli atomi coinvolti contiene un elettrone spaiato nell'orbitale + esterno.

→ E' una situazione estremamente instabile
 alta reattività del radicale con altre molecole
 per raggiungere una configurazione stabile

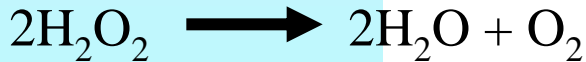


nei cloroplasti,

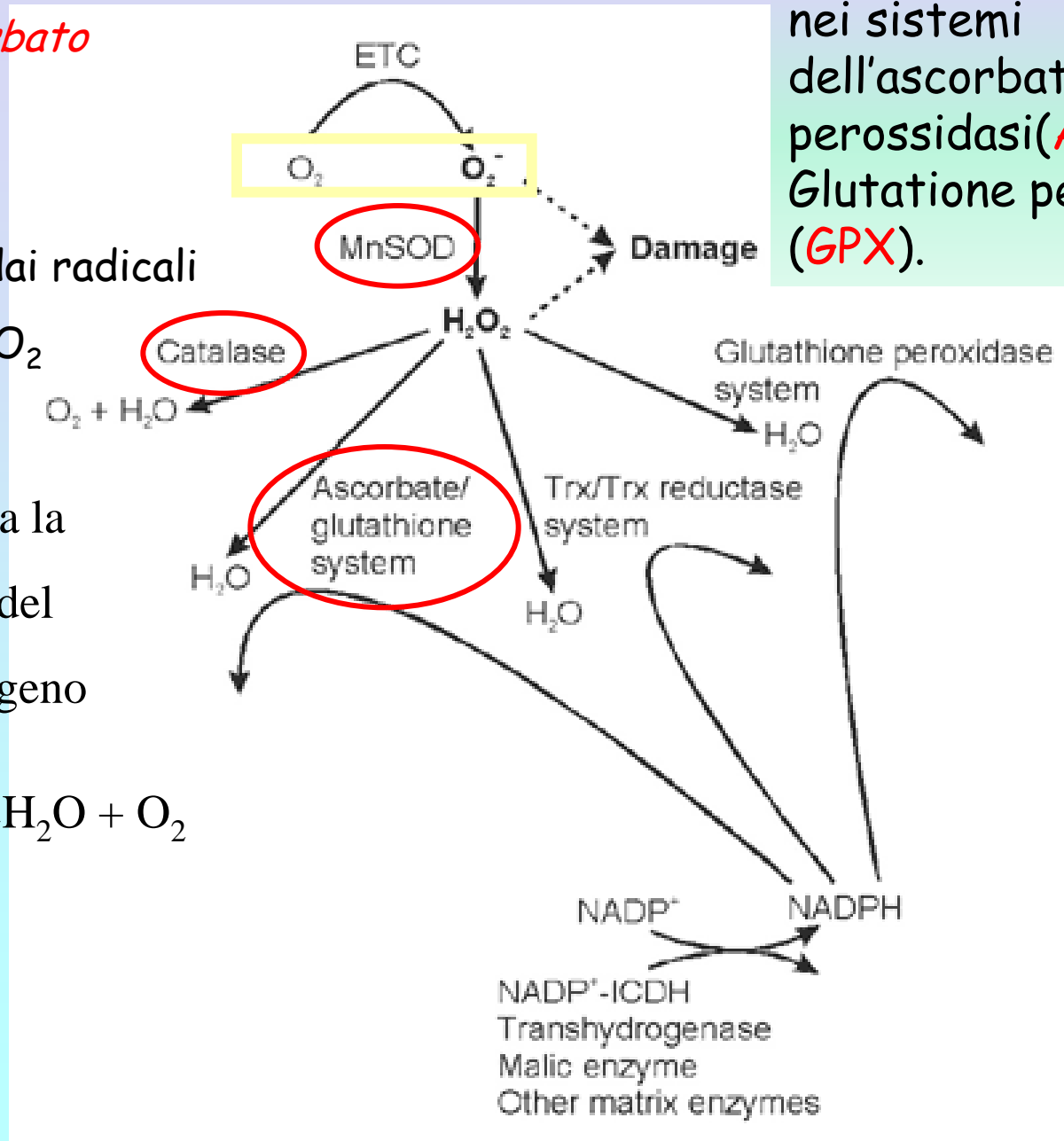
glutathione e ascorbato

svolgono un ruolo importante nella detossificazione dai radicali liberi dell'O e l'H₂O₂

Catalasi catalizza la decomposizione del perossido di idrogeno



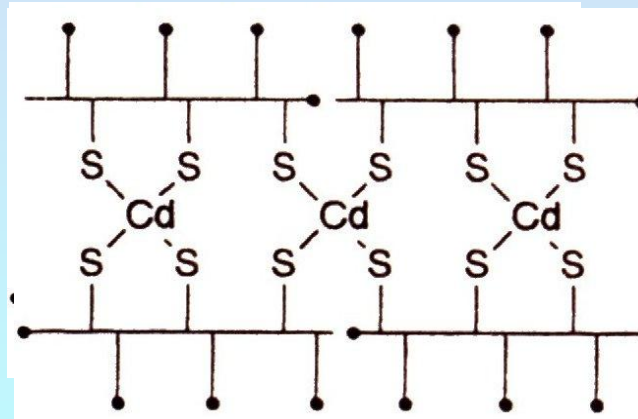
nei sistemi dell'ascorbato perossidasi (**APX**) e Glutathione perossidasi (**GPX**).



In seguito alla degradazione del glutatione sono sintetizzate

le **fitochelatine**, costituite da unità ripetute di **glutamilcisteina** con 1 glicina terminale **(γ -Glu-Cys) $_n$ -Gly** con "n" compreso fra 2 e 11.

Operano nella detossificazione dei metalli pesanti soprattutto Cd, meno Cu e Zn.



Modello strutturale del complesso [Cd₃(PC₃)₄].

Gli ioni cadmio sono legati dai gruppi sulfidrilici di 4 residui di cisteina.

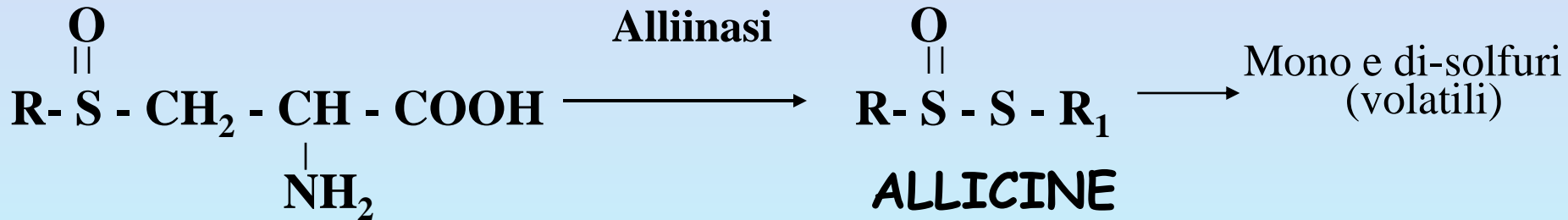
I pallini pieni (•) rappresentano i gruppi carbossilici che sono rivolti verso l'esterno del complesso, dove contribuiscono alla sua idrofilicità.

Prodotti del metabolismo II^{ario}

ALLIINE

(gen. Allium)

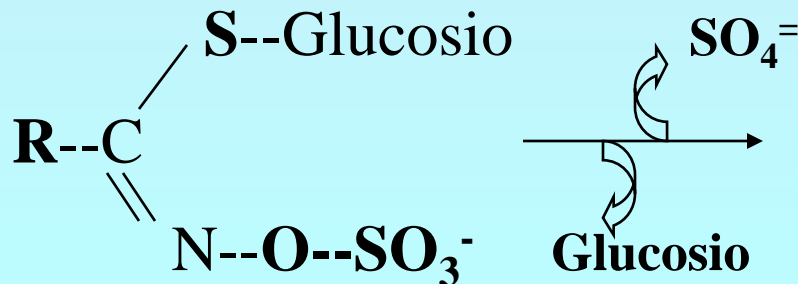
In seguito a danno meccanico, la perdita di compartimentazione cellulare, aumenta l'attività dell'E :



GLUCOSINOLATI

(Brassicacee)

Nei vacuoli di semi e foglie:

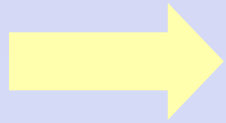


ISOTIOCIANATI

(composti volatili)

Degradazione nel citoplasma ad opera della *mirosinasi*

La conc di alliene, nel caso dell'aglio, aumenta linearmente con il rifornimento di S : *buon candidato per la decontaminazione*



di un suolo contaminato da S mediante fitoestrazione

I composti II^{ari} dello S non hanno un ruolo ben conosciuto:

- Sono considerate **sostanze di difesa** per es. deterrenti al pascolamento .
- I glucosinolati contengono S sia come gr. $-SH$ (sulfidrilico) che come gr. $-SO_4^-$ (solfato), mentre la catena laterale varia a seconda le specie servono come **deposito di S** :

in carenza di S o quando la domanda della pianta è elevata
(formazione di semi, crescita vegetativa rapida)

degradazione dei glucosinolati e lo S liberato viene utilizzato nelle normali vie metaboliche di assimilazione.