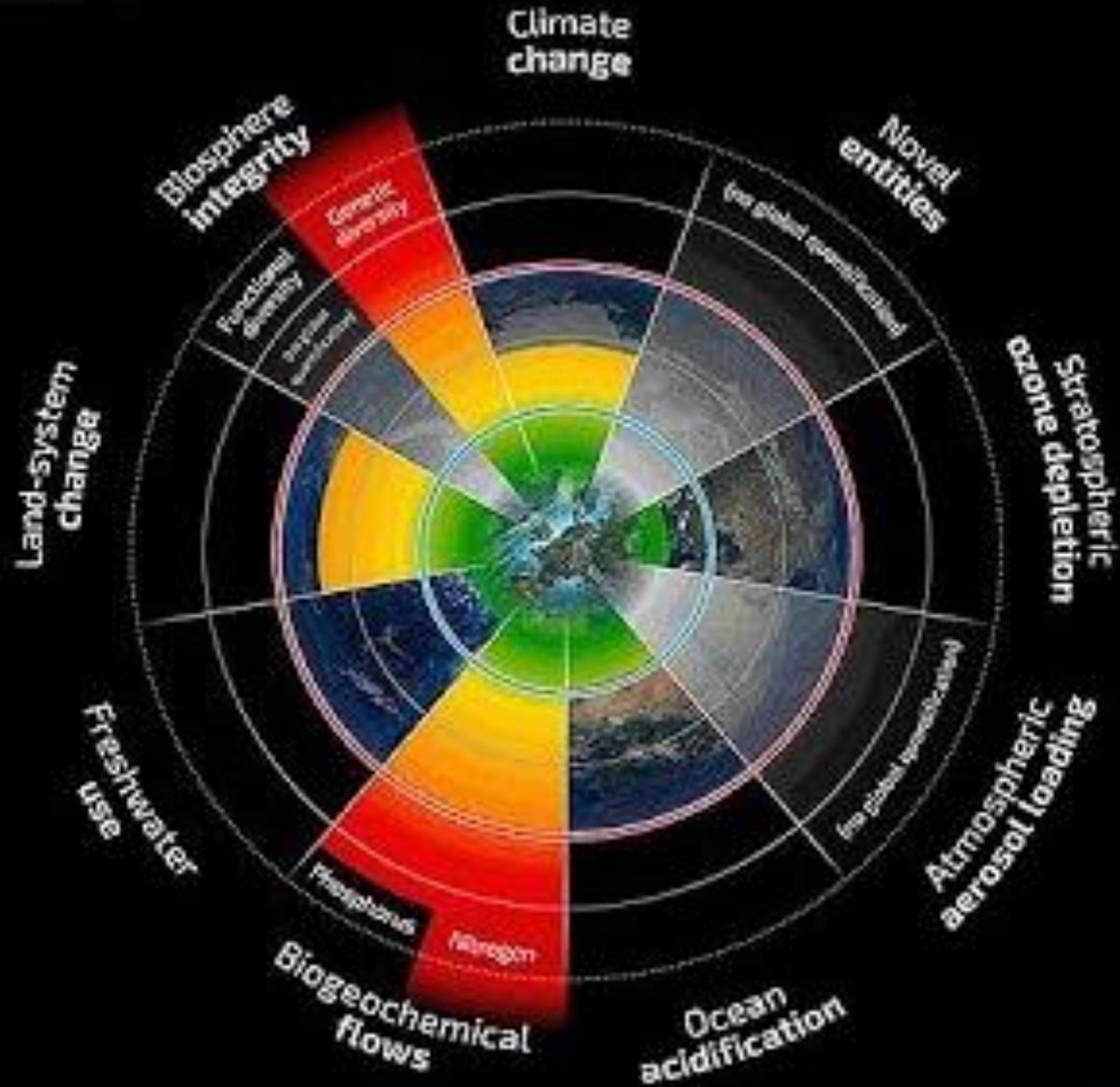
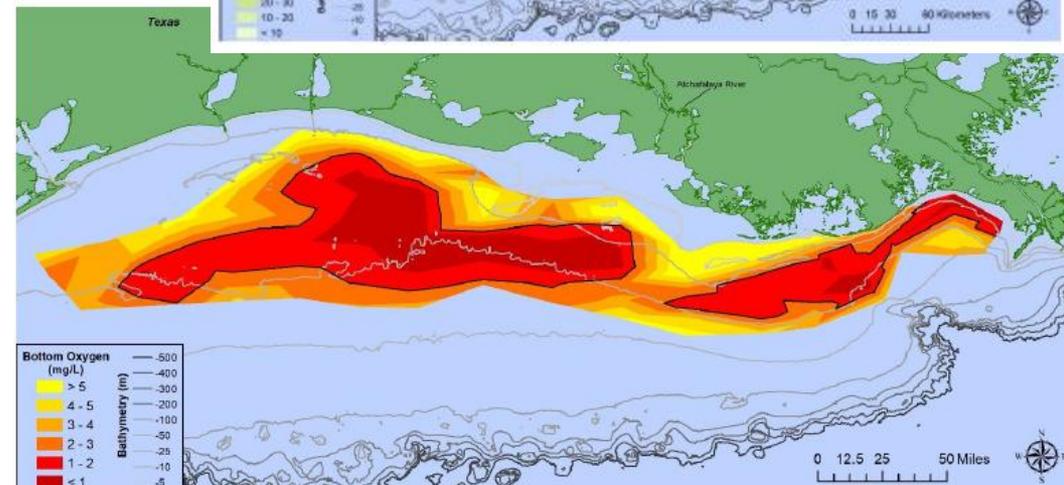
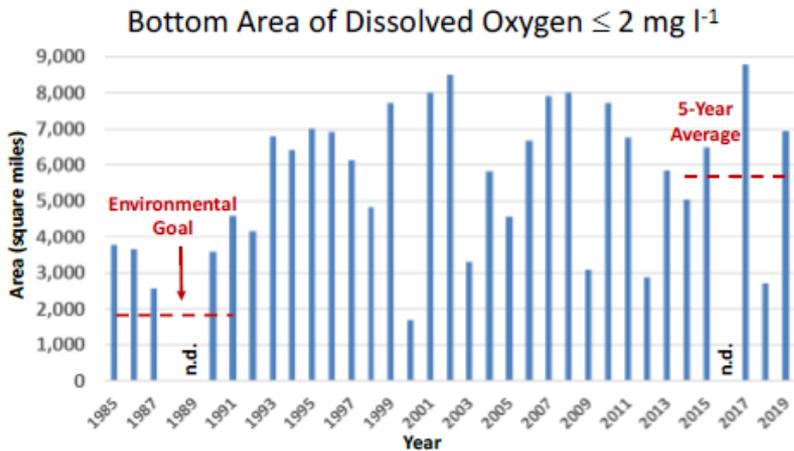
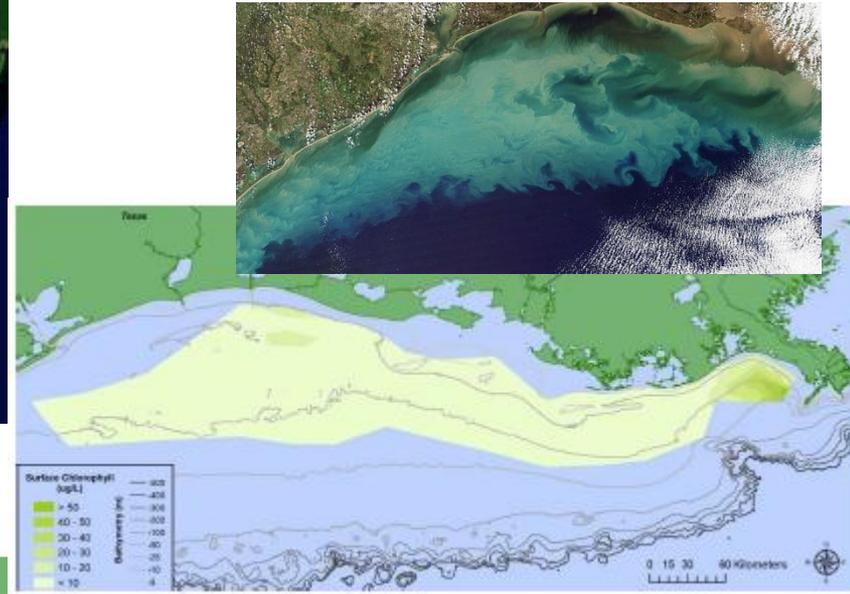
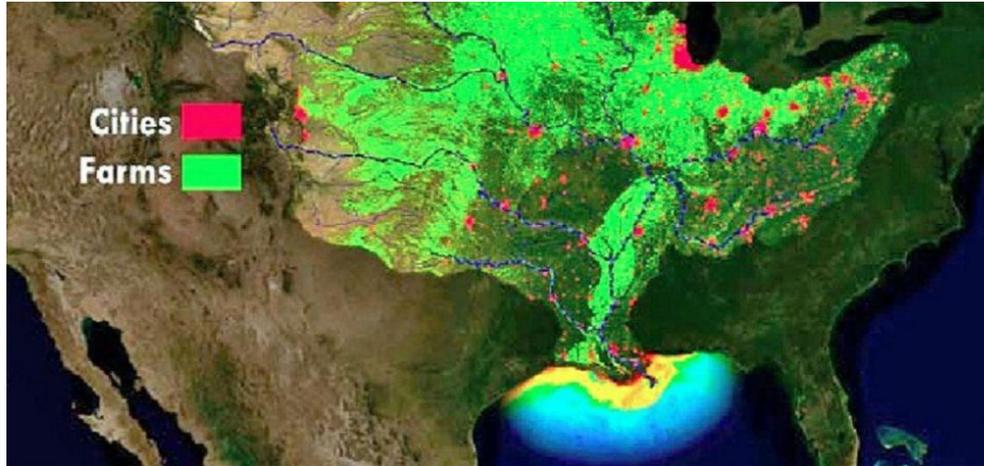


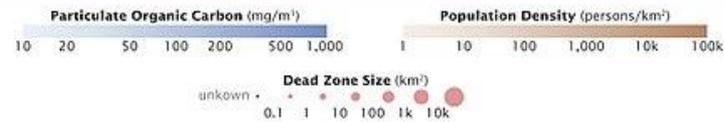
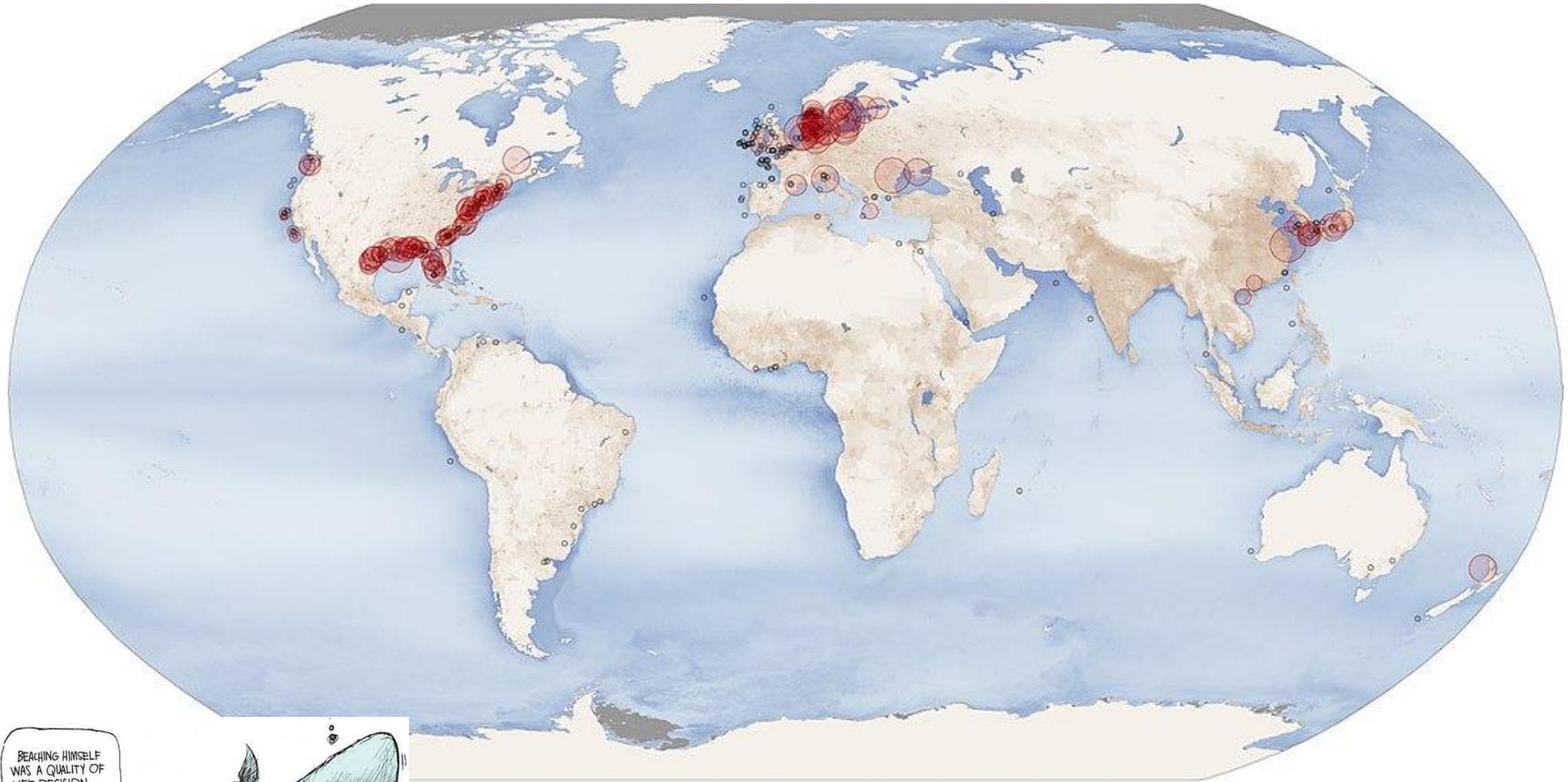
CICLI BIOGEOCHIMICI



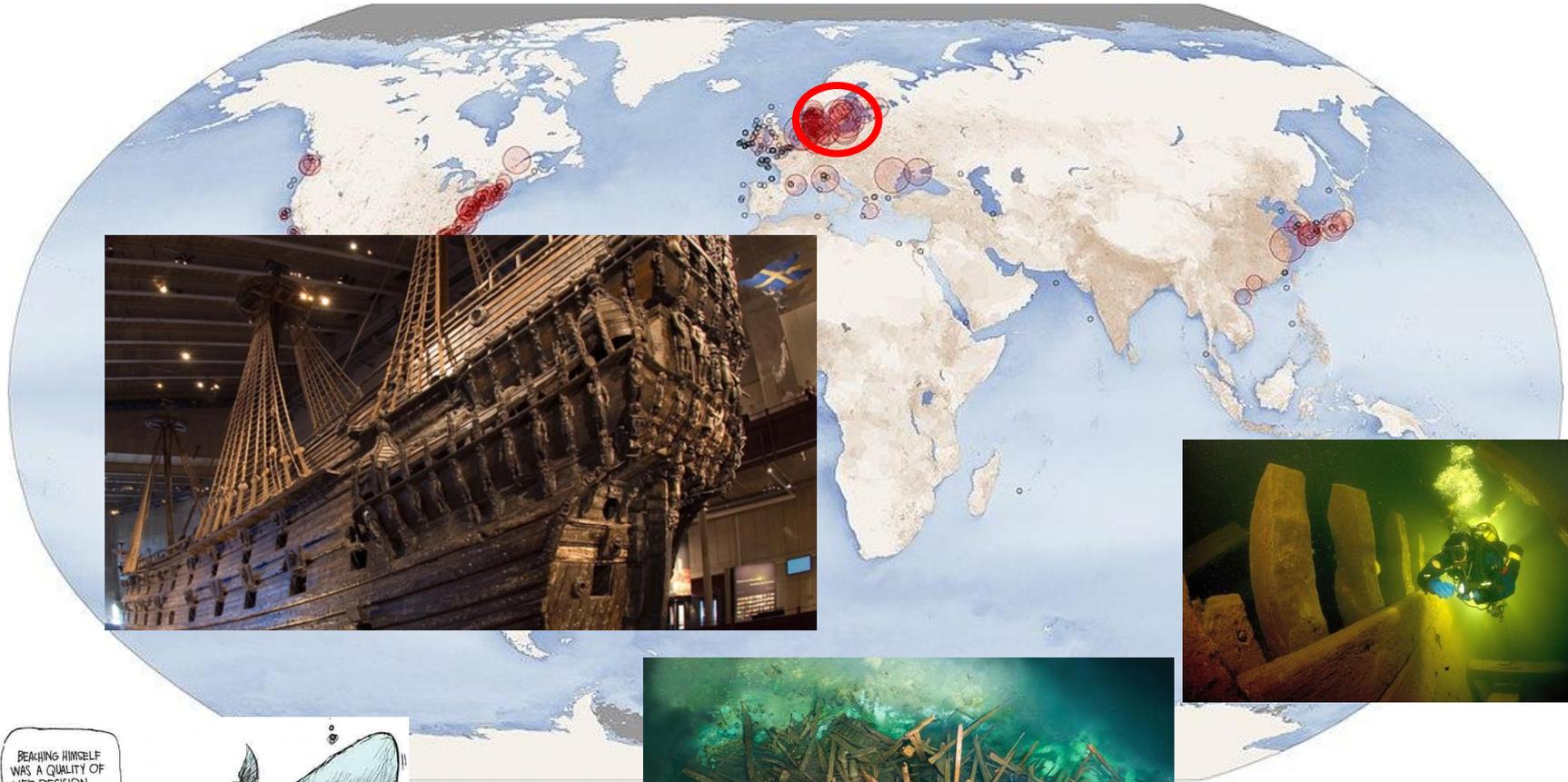
Cicli biogeochimici



Cicli biogeochimici



Cicli biogeochimici

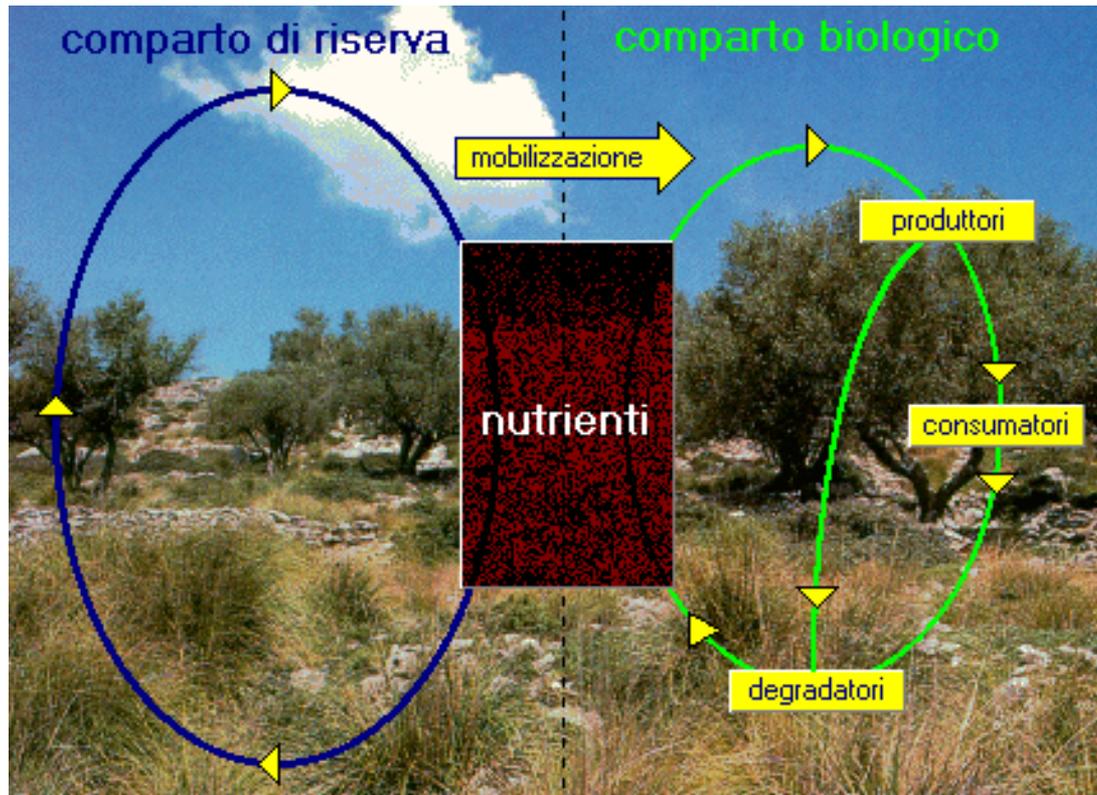


Particulate Organic
10 20 50 100



Cicli biogeochimici

I **cicli biogeochimici** descrivono il movimento e la conversione dei vari elementi chimici, attraverso processi biologici e geochimici, tra la porzione biotica e abiotica dell'ecosfera.

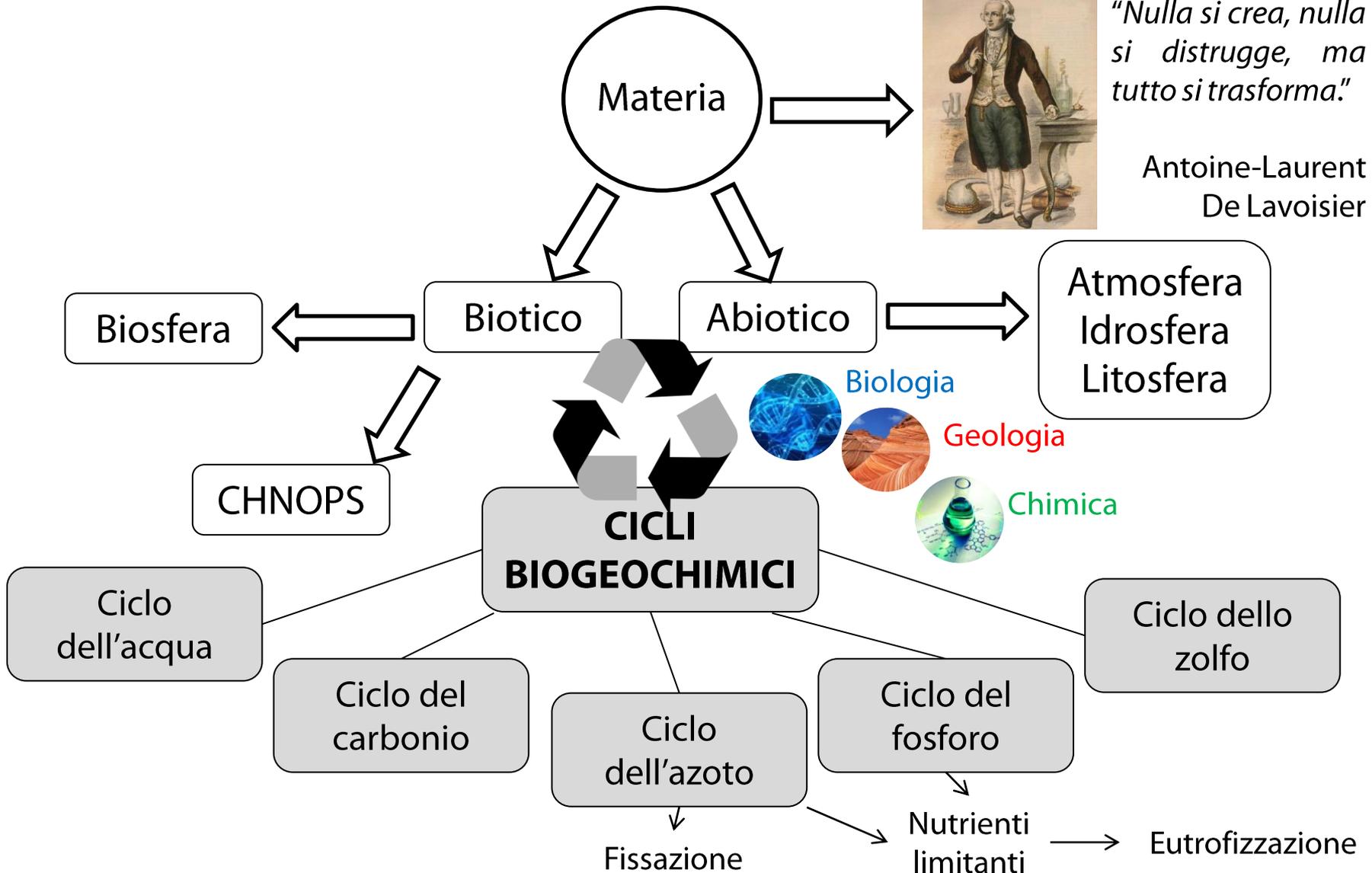


Cicli biogeochimici

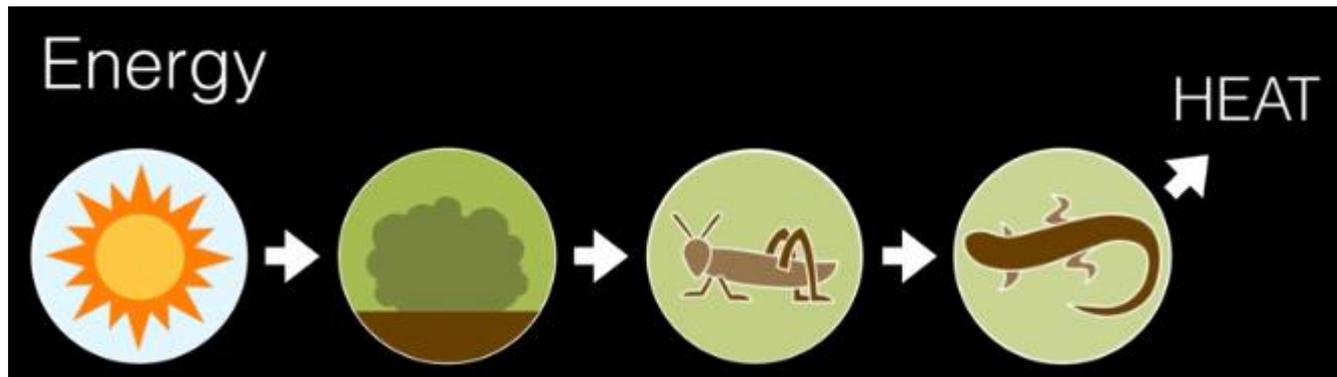


"Nulla si crea, nulla si distrugge, ma tutto si trasforma."

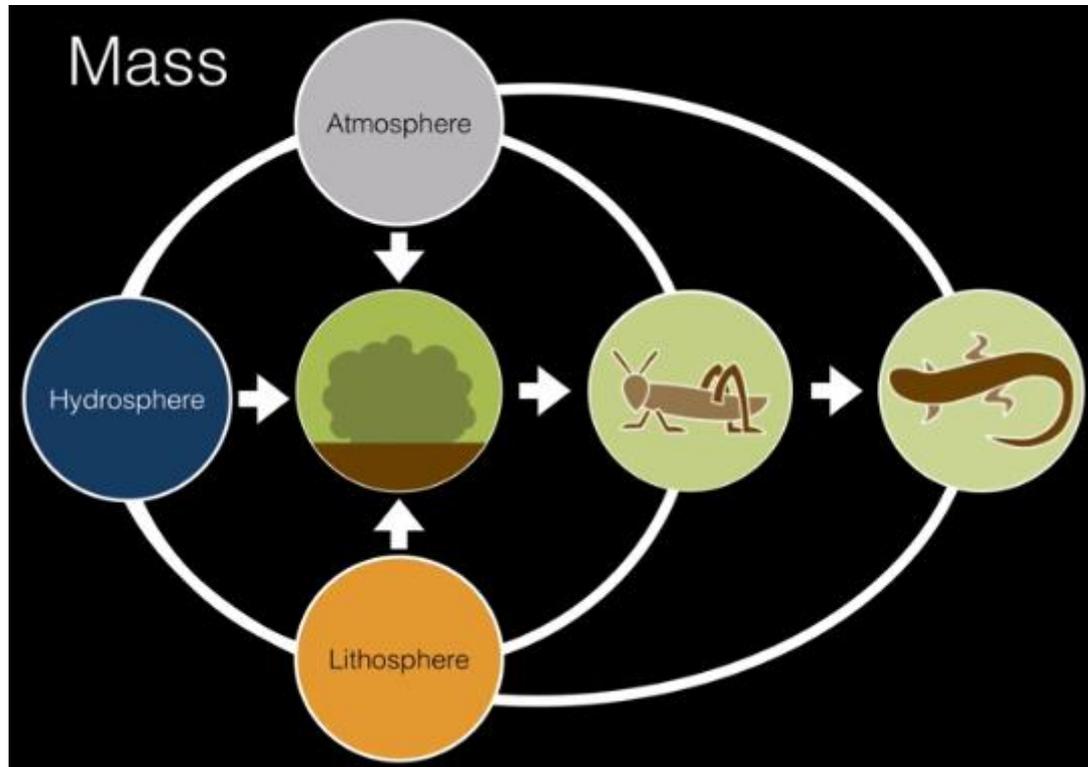
Antoine-Laurent De Lavoisier



Cicli biogeochimici

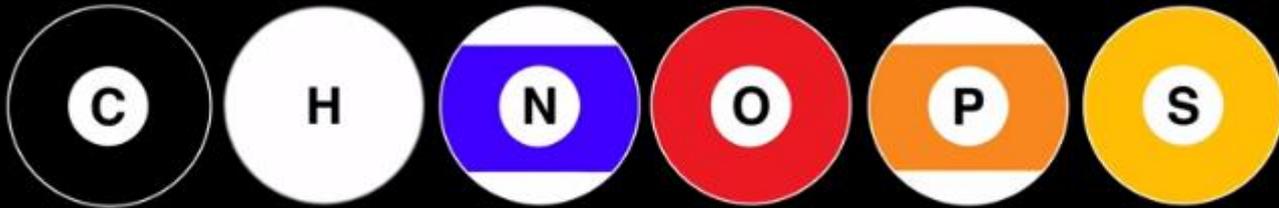


Cicli biogeochimici

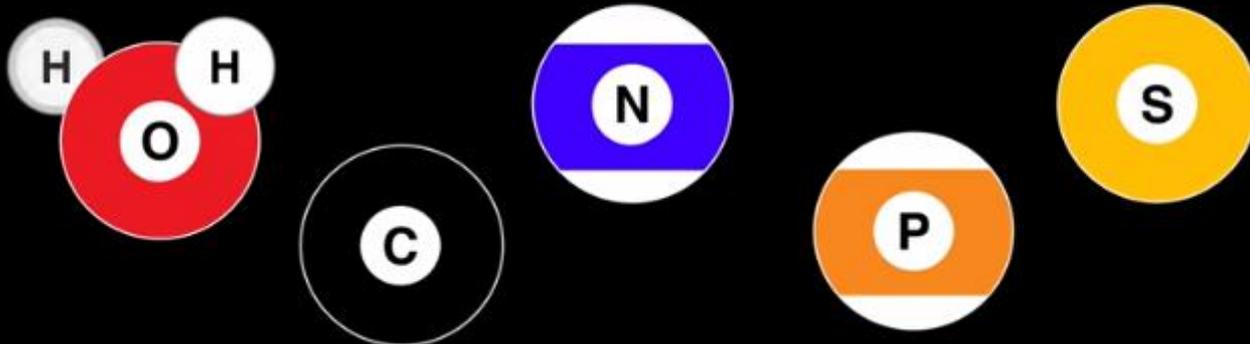


Cicli biogeochimici

Nutrients



Biogeochemical Cycles



Cicli biogeochimici

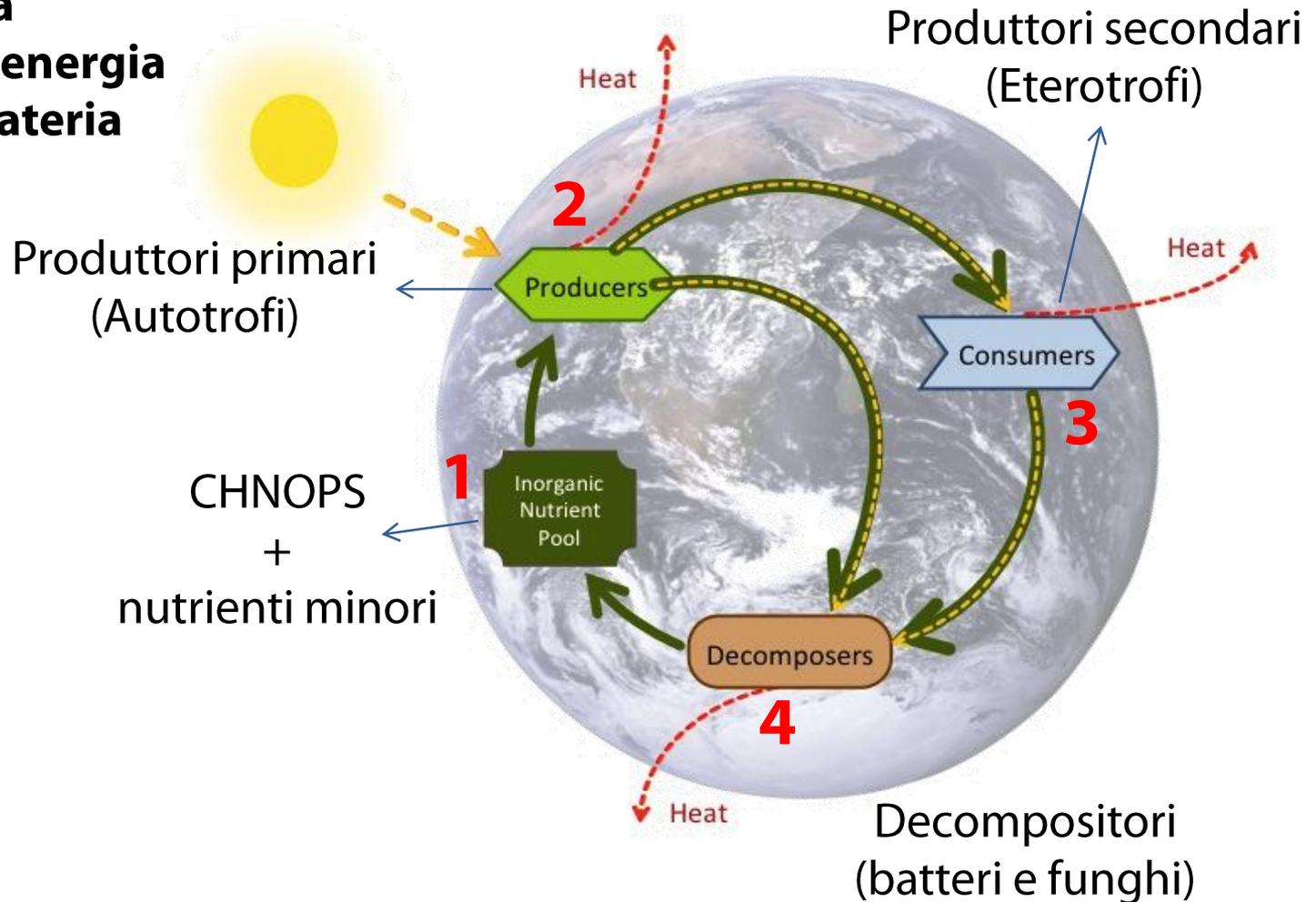
- **Idrogeno** ed **ossigeno**: componenti di acqua e molecole organiche
- **Carbonio**: componente di tutte le molecole organiche
- **Azoto**: componente importante di acidi nucleici (DNA, RNA) e proteine
- **Fosforo**: costituente di acidi nucleici (DNA, RNA) e fosfolipidi che costituiscono le membrane cellulari
- **Zolfo**: componente importante per l'assemblaggio e la struttura delle proteine

NUTRIENTI= sostanze indispensabili per la crescita e sopravvivenza degli organismi viventi.

Cicli biogeochimici

Componenti essenziali di un **ecosistema**:

- **Comunità**
- **Flusso di energia**
- **Cicli di materia**

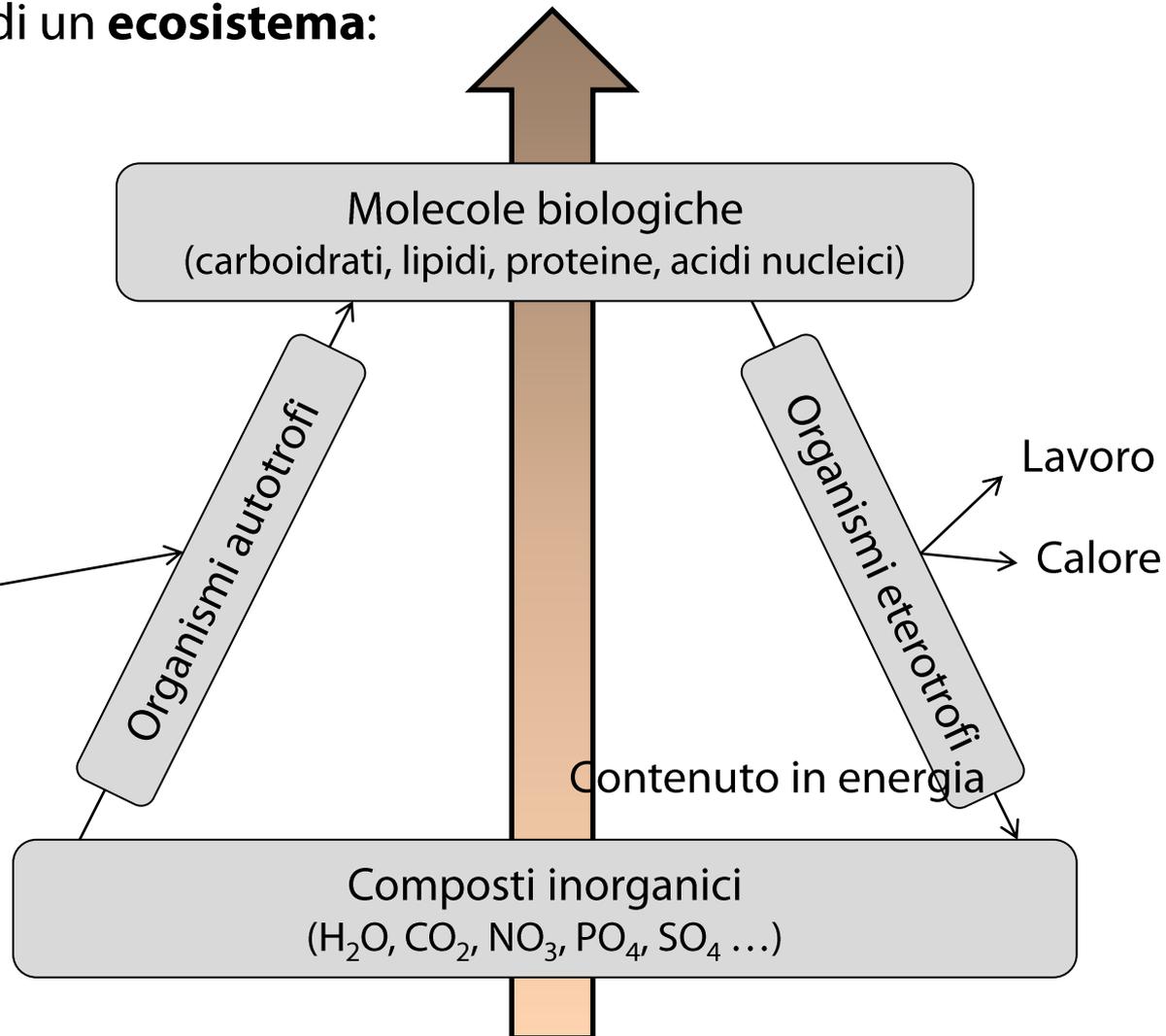


Cicli biogeochimici

Componenti essenziali di un **ecosistema**:

- **Comunità**
- **Flusso di energia**
- **Cicli di materia**

- **Energia luminosa**
(*fototrofi*)
- **Energia chimica**
(*chemiotrofi*)



Cicli biogeochimici

Gli organismi viventi devono estrarre energia dalle molecole di cibo autoprodotte (autotrofi) o ottenute dall'ambiente (eterotrofi).

I processi catabolici che convertono l'energia dei legami chimici dei nutrienti in energia chimica da immagazzinare in composti ad alta energia (es. ATP) avvengono in genere attraverso processi di **respirazione cellulare** o di fermentazione.

Metabolismo = insieme di tutte le attività chimiche che avvengono in un organismo. Si distingue in: (1) **Anabolismo** = include vari percorsi in cui molecole complesse vengono sintetizzate a partire da sostanze più semplici (es. da aminoacidi a proteine); (2) **Catabolismo** = include percorsi in cui molecole più grandi vengono rotte in molecole più semplici (es. da amido a monosaccaridi)

Reazione esoergonica = reazione che avviene con una diminuzione di energia libera di Gibbs (spontanea)

Reazione endoergonica = reazione che comporta un aumento di energia libera di Gibbs (non spontanea)

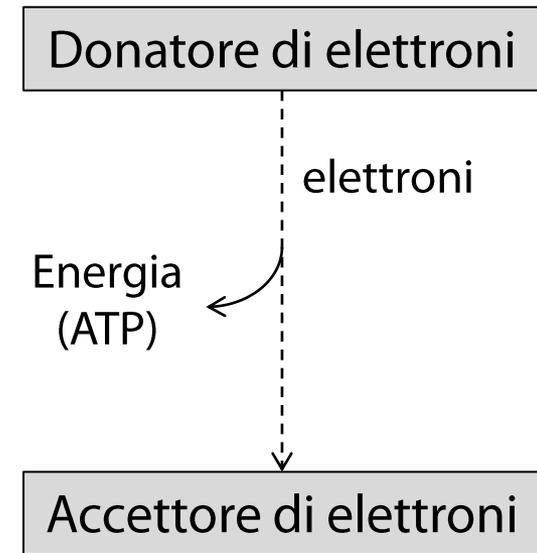
Cicli biogeochimici

Respirazione cellulare = insieme delle reazioni enzimatiche di ossidoriduzione a catena che producono ATP.

- Respirazione aerobica
- Respirazione anaerobica
- Fermentazione



Reazioni *esoergoniche*, i.e. rilasciano energia libera che può essere catturata dalla cellula.



- Respirazione: composti inorganici (O_2 , SO_4 , NO_3 , NO_2 , CO_3 , CO_2 ...)
- Fermentazione: composti organici



Cicli biogeochimici

Nei sistemi naturali (e contaminati), la materia organica (es. carboidrati prodotti tramite la fotosintesi) è il più comune donatore di elettroni. L'ossigeno è un accettore di elettroni che supporta la biodegradazione aerobica negli ecosistemi superficiali (respirazione aerobica).

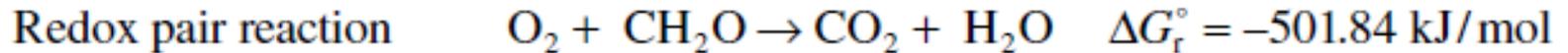
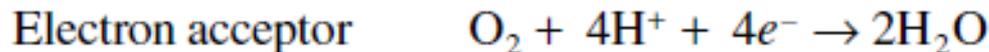
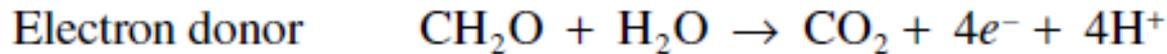
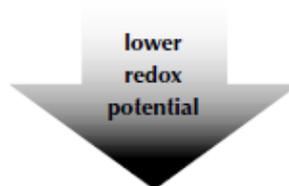


TABLE 3.4
Major Redox Couples in Groundwater, Electrons Transferred (n) and Their Electromotive Potential at Neutral pH

Couple	n	Eh
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	2	0.81
NO_3^-/N_2	5	0.71
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	2	0.58
$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$	1	0.17
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	8	-0.22
CO_2/CH_4	8	-0.24
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	1	-0.41
$\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{O}$	4	-0.48

Oxidizing conditions

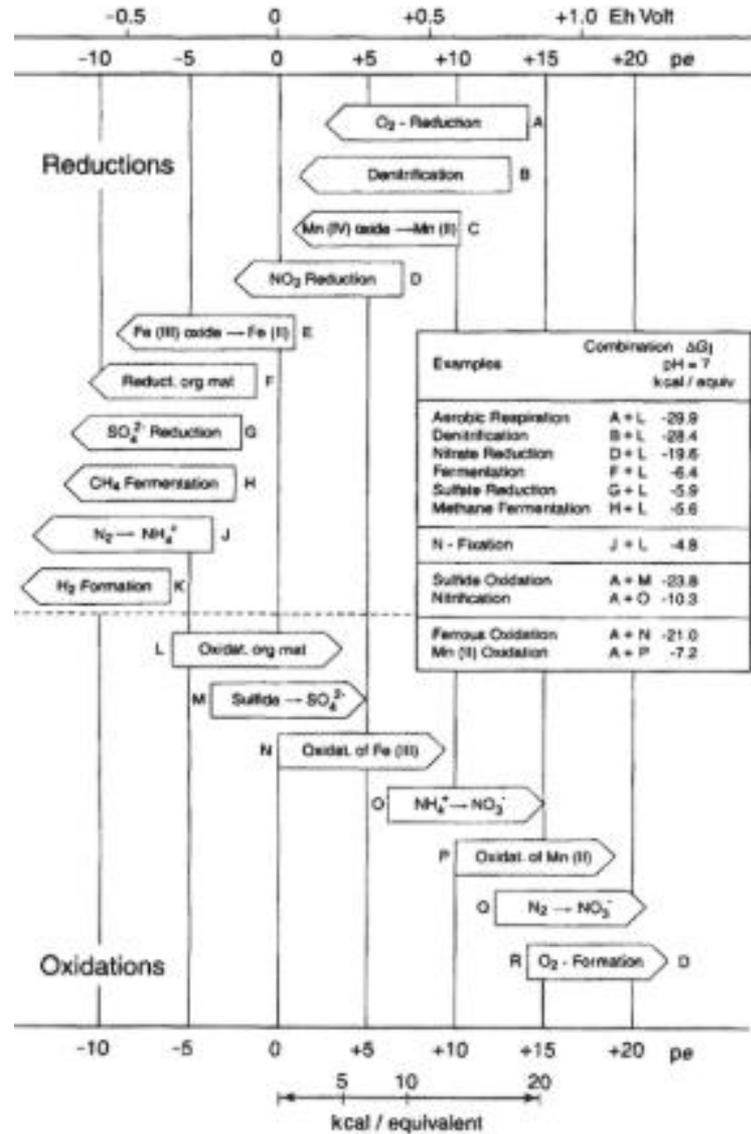
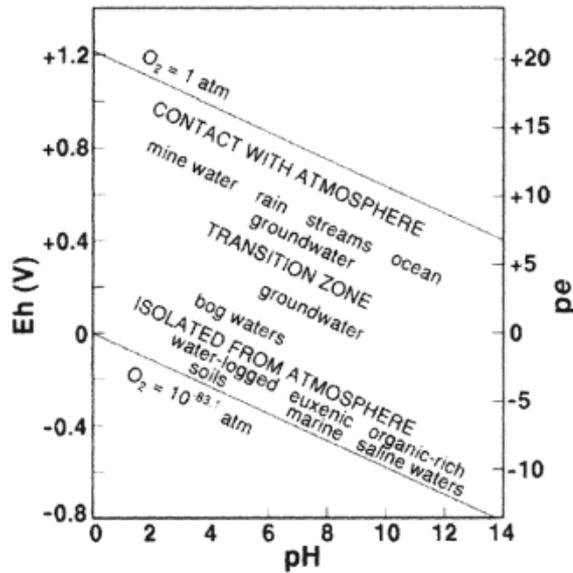


Reducing conditions

$\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{ea})} + 2\text{Fe}_{(\text{ed})}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$	iron oxidation
$4\text{NO}_3^-_{(\text{ea})} + 5\text{CH}_2\text{O}_{(\text{ed})} \rightarrow 5\text{HCO}_3^- + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	denitrification
$4\text{MnO}_{2(\text{ea})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{ed})} + 6\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	manganese reduction
$4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ea})} + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{ed})} + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$	iron reduction
$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{ea})} + \text{CH}_4_{(\text{ed})} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	sulfate reduction
$\text{CO}_{2(\text{ea})} + 4\text{H}_{2(\text{ed})} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	CO_2 reduction



Cicli biogeochimici



Cicli biogeochimici

ENERGIA



FOTOSINTESI

PRODUTTORI

PRIMARI

BIOMASSA



CHEMIOSINTESI



CO₂

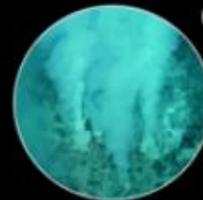
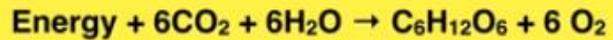
H₂O



O₂

C₆H₁₂O₆

Photosynthesis



CO₂

H₂S

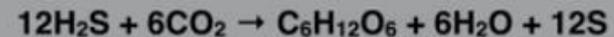


H₂O

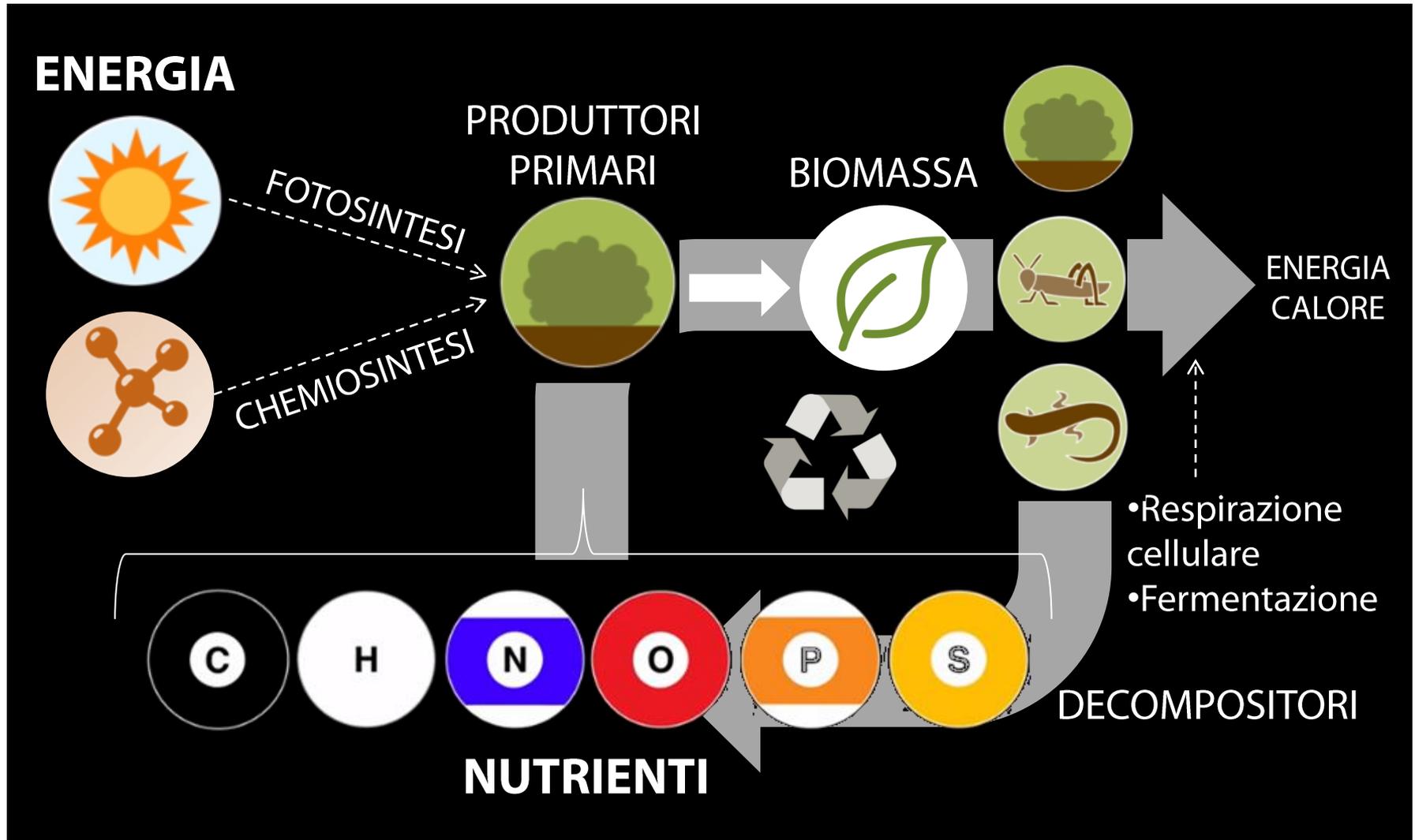
S

C₆H₁₂O₆

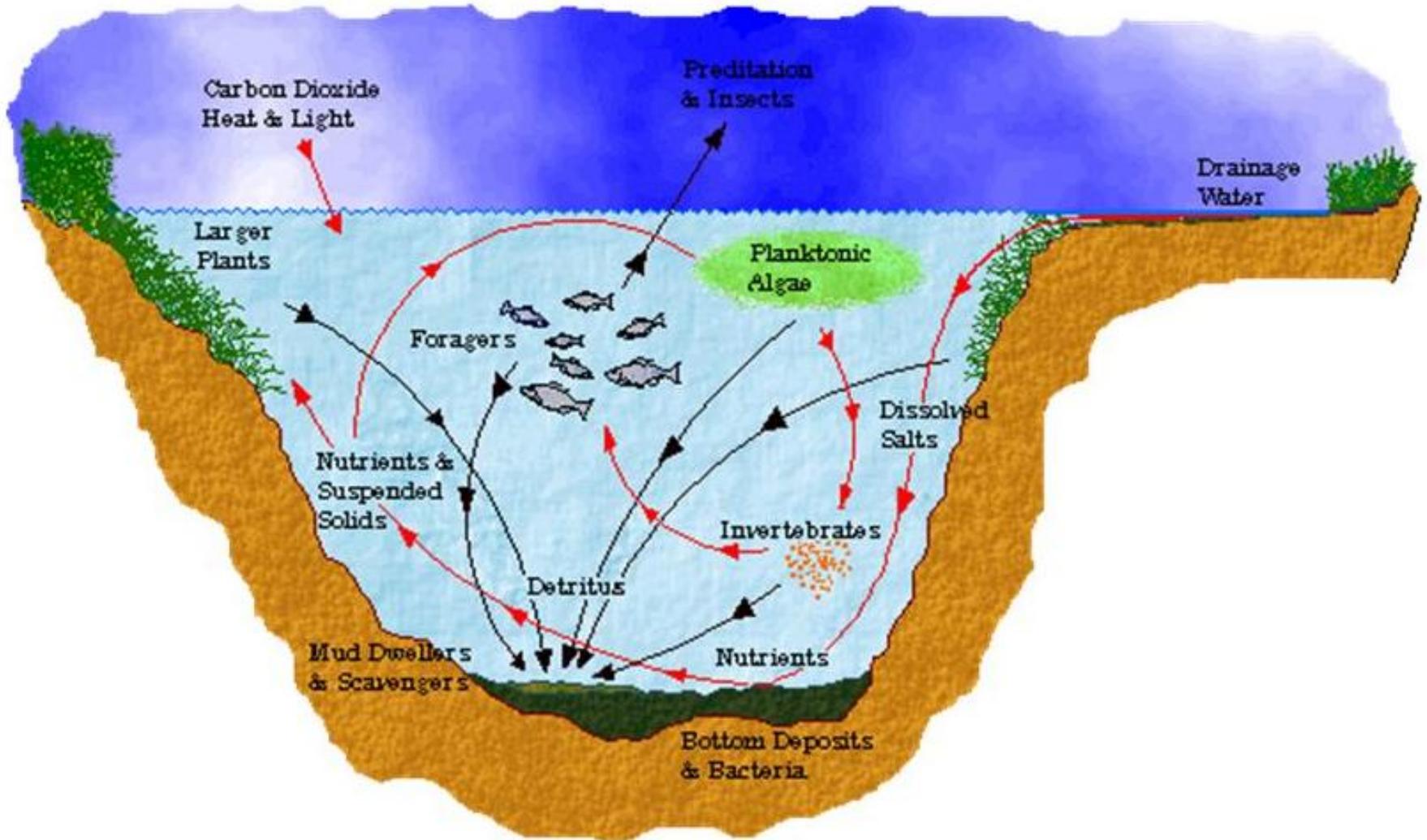
Chemosynthesis



Cicli biogeochimici

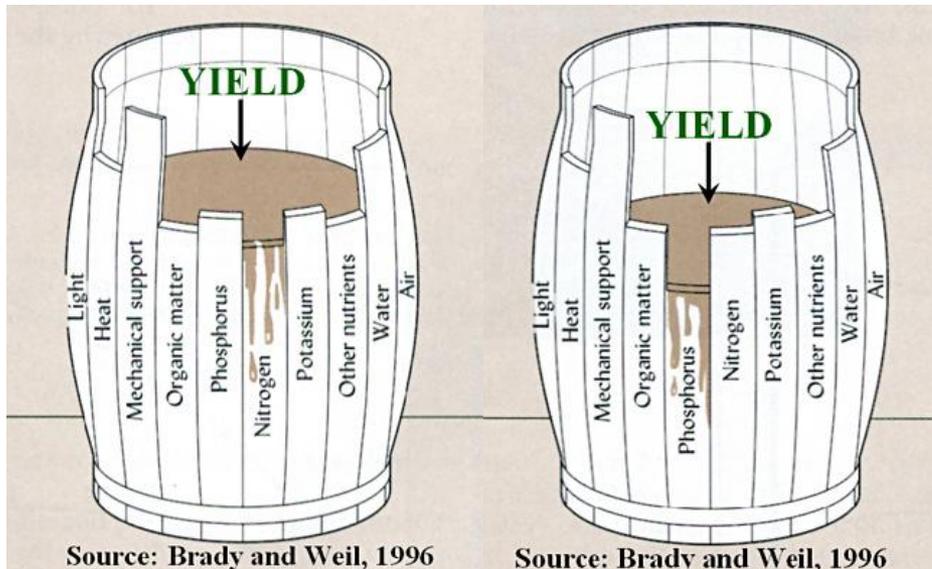


Cicli biogeochimici



Cicli biogeochimici

Legge del minimo di Liebig = la crescita delle piante è controllata non dall'ammontare totale delle risorse naturali disponibili, ma dalla disponibilità di quella più scarsa.



Source: Brady and Weil, 1996

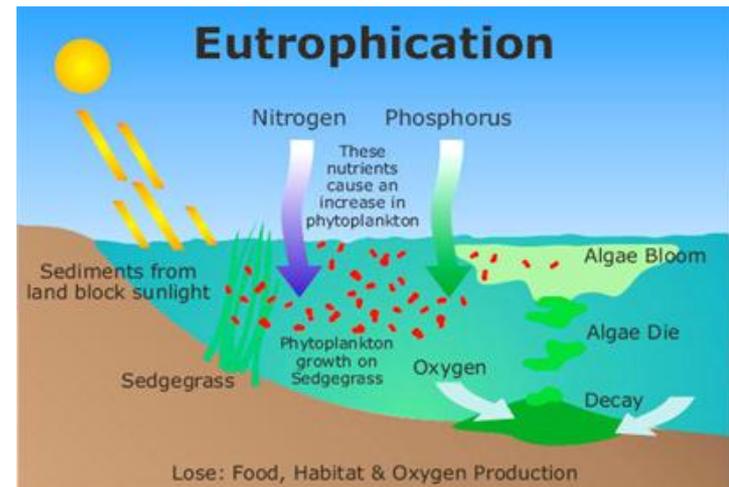
Source: Brady and Weil, 1996

I **fattori limitanti** della produzione primaria – ovvero disponibili in minore quantità rispetto alle necessità – sono in genere **azoto** e **fosforo**.

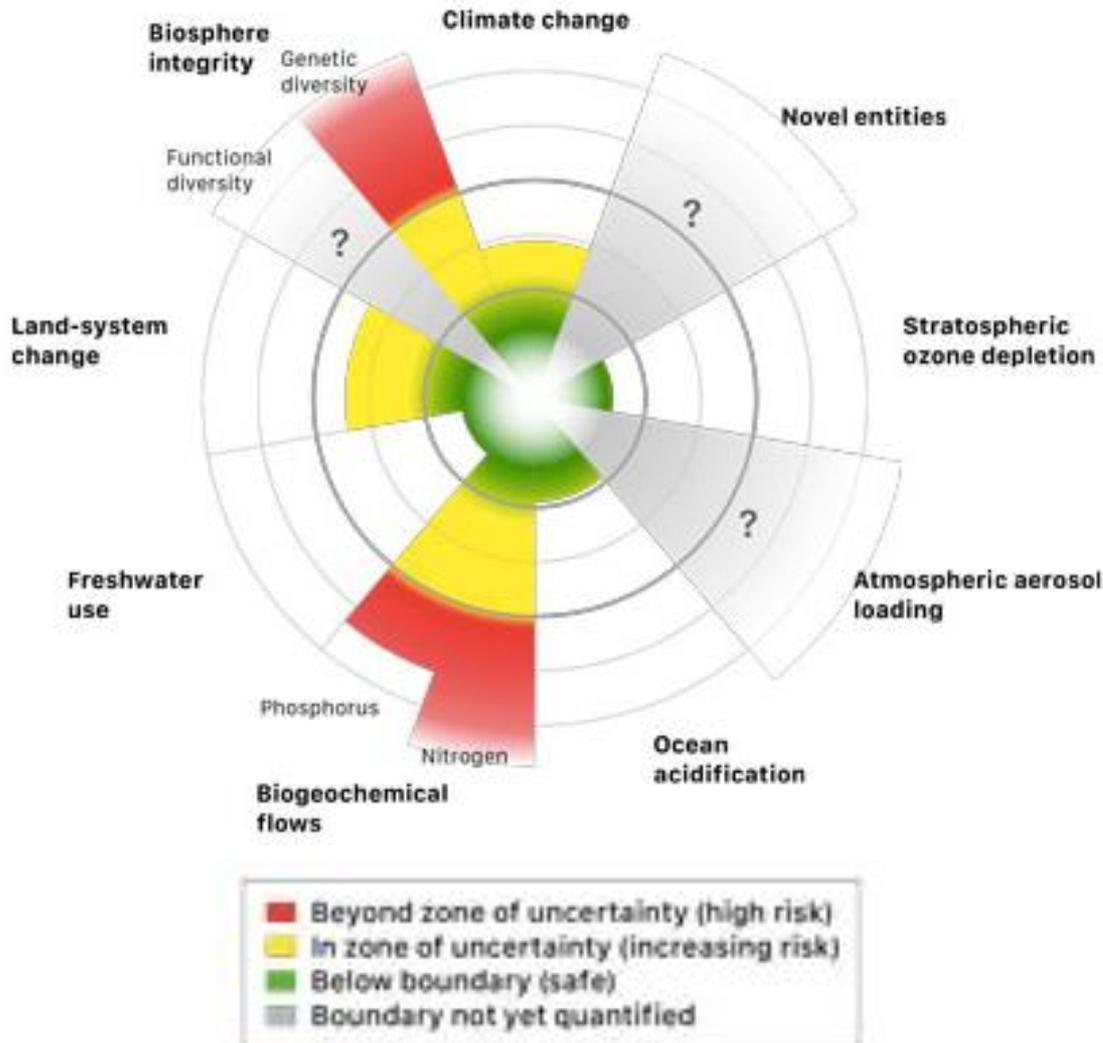
Cicli biogeochimici

Un aumento di nutrienti in un ecosistema acquatico comporta:

1. Aumento di produttori primari (fioriture algali)
2. Incremento di biomassa e materia organica depositata al fondo
3. Decomposizione della materia organica morta (respirazione da aerobica ad anaerobica)
4. Ipossia
5. Produzione e mobilizzazione di sostanze tossiche



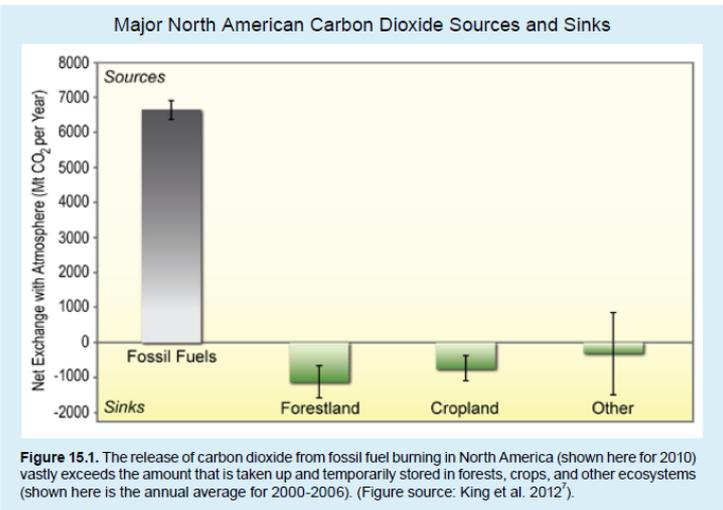
Cicli biogeochimici



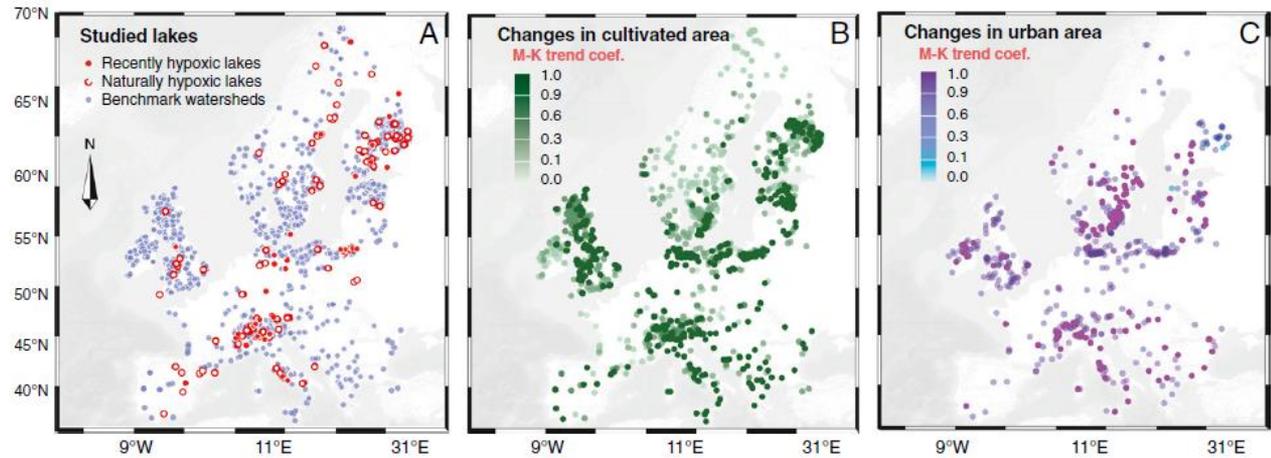
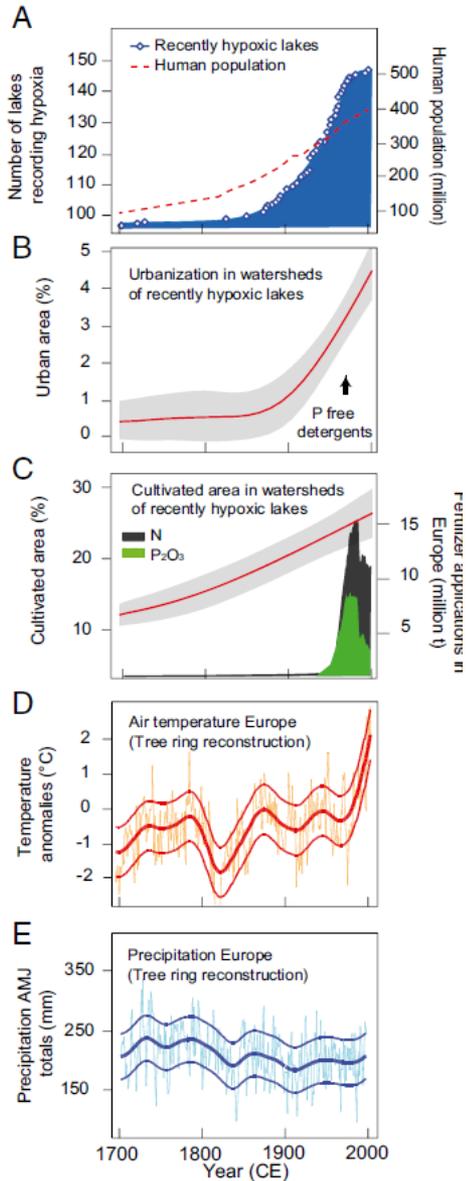
➤ **Agricoltura**

➤ **Settore industriale ed energetico**

➤ **Urbanizzazione**



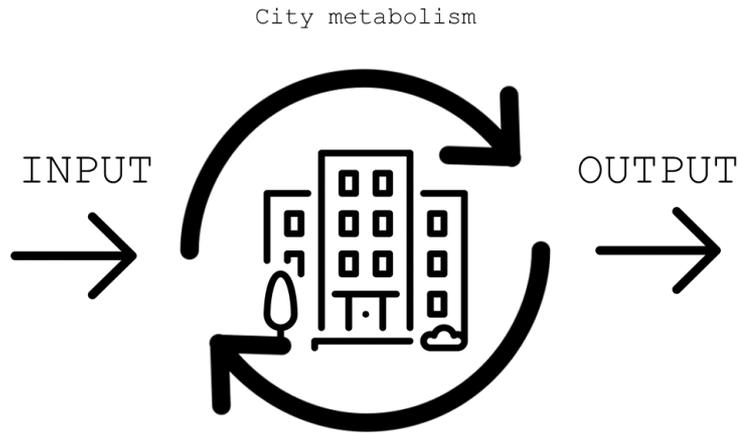
Cicli biogeochimici



Jer

et
al.,

Cicli biogeochimici



Anche se le alterazioni fisiche (suolo, idrologia, clima) indotte dall'urbanizzazione possono influenzare i flussi di N e P, i flussi socioeconomici (i.e. il metabolismo urbano) generalmente controllano la biogeochimica dei nutrienti negli ecosistemi urbani.

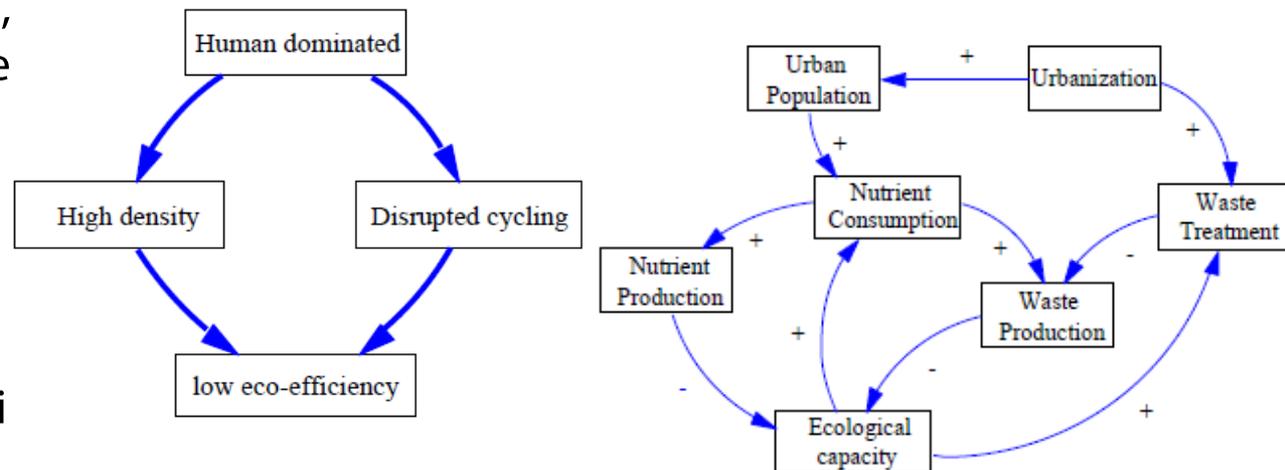
Input naturali

- N: deposizione atmosferica, acque superficiali, fissazione biologica
- P: acque superficiali

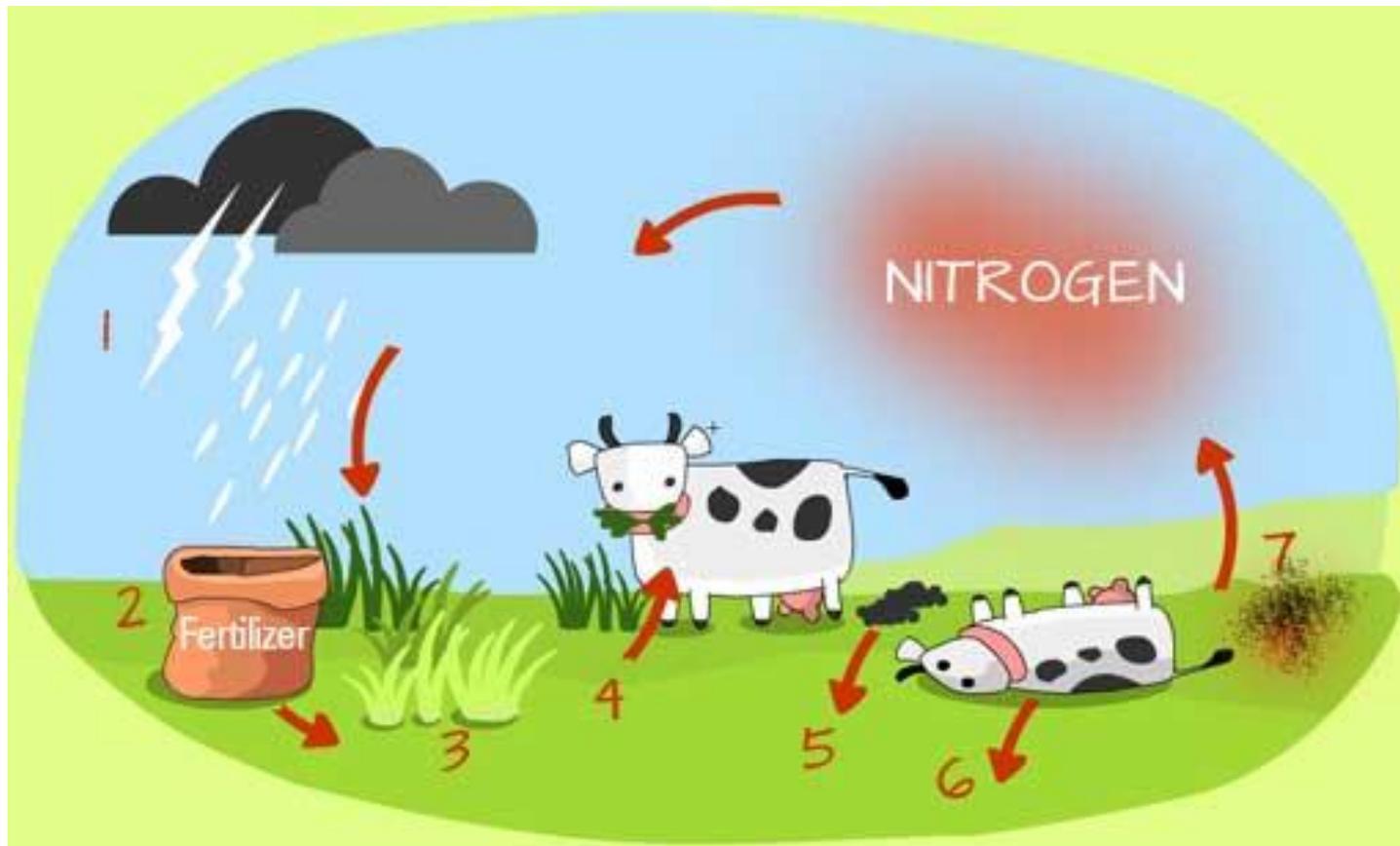
Input antropici

Import di cibo, uso energia, prodotti chimici, fertilizzanti

Caratteristiche del ciclo urbano dei nutrienti



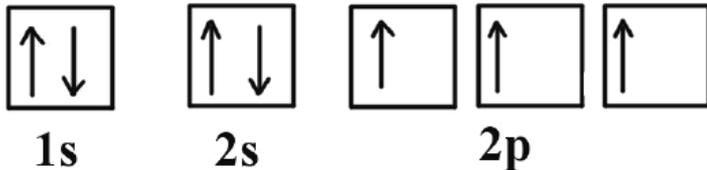
IL CICLO DELL'AZOTO



Il ciclo dell'azoto



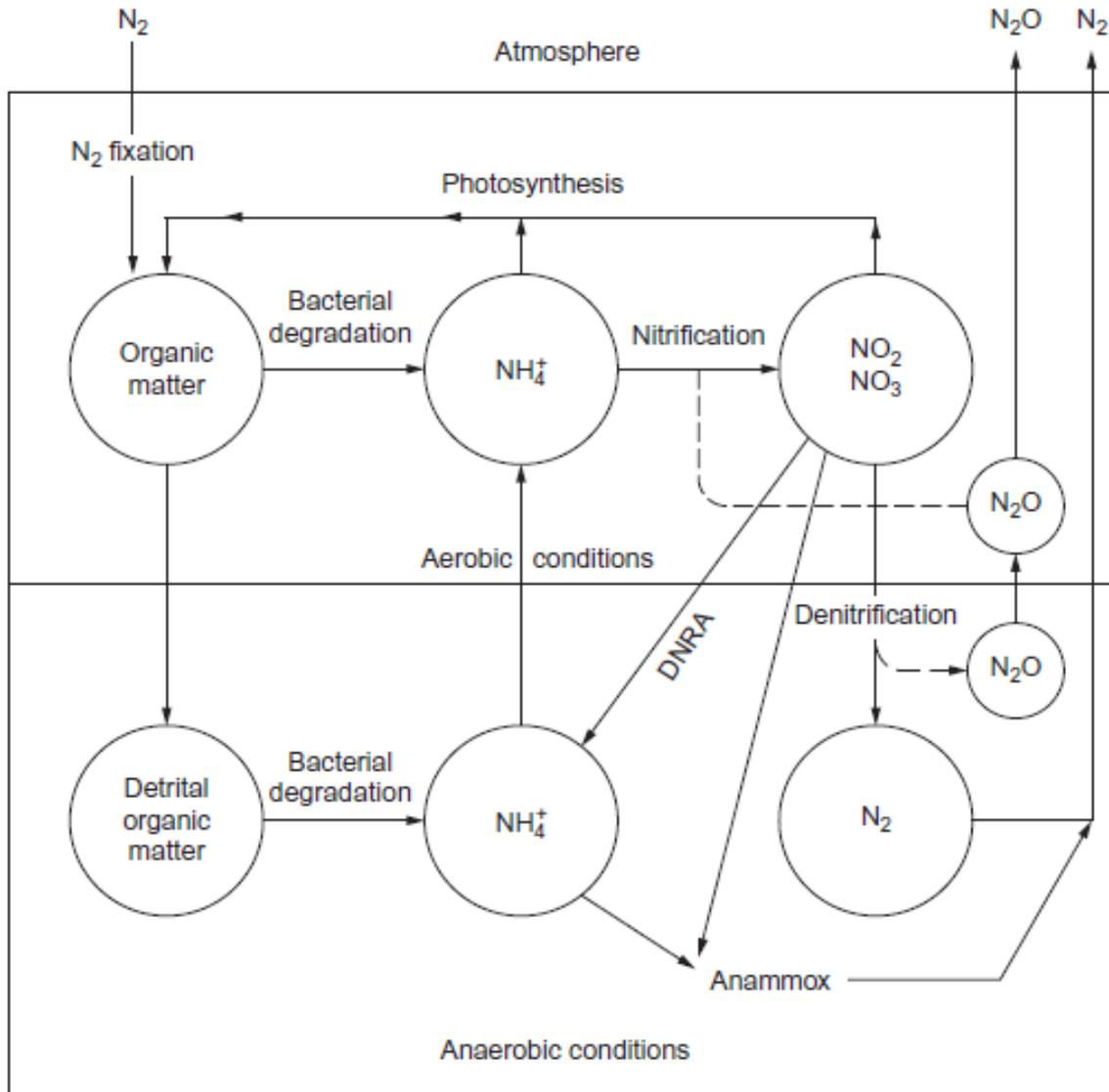
Nitrogen



Species	Name	Oxidation State
NH_3	Ammonia	N^{-3}
NH_4^+	Ammonium ion	N^{-3}
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Urea	N^{-3}
N_2H_4	Hydrazine ^a	N^{-2}
NH_2OH	Hydroxylamine ^a	N^{-1}
N_2	Molecular nitrogen (N_2 gas)	N^0
N_2O	Nitrous oxide	N^{+1}
NO	Nitric oxide	N^{+2}
HNO_2	Nitrous acid	N^{+3}
NO_2^-	Nitrite anion	N^{+3}
NO_2	Nitrogen dioxide	N^{+4}
HNO_3	Nitric acid	N^{+5}
NO_3^-	Nitrate ion	N^{+5}

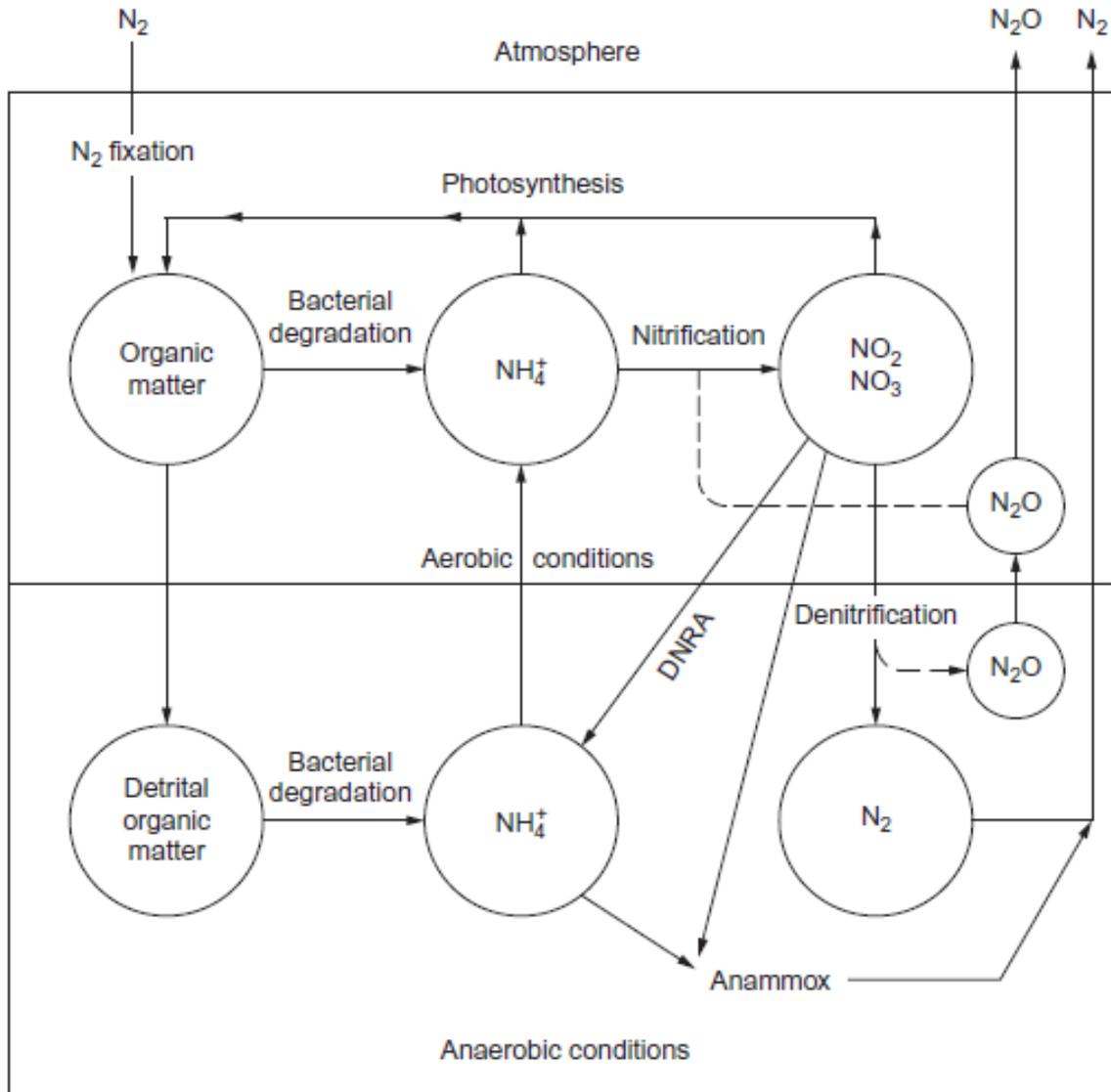
^a These compounds are synthetic.

Il ciclo dell'azoto

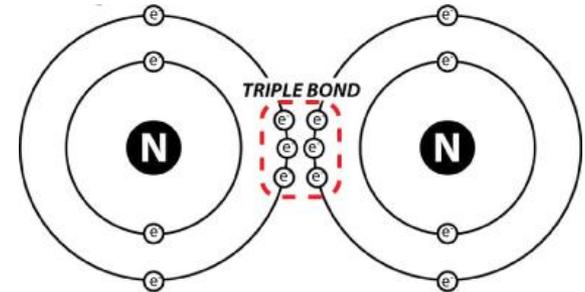


Il ciclo dell'azoto consiste in una serie di trasformazioni (reazioni di ossidoriduzione), molte delle quali mediate da microorganismi.

Il ciclo dell'azoto



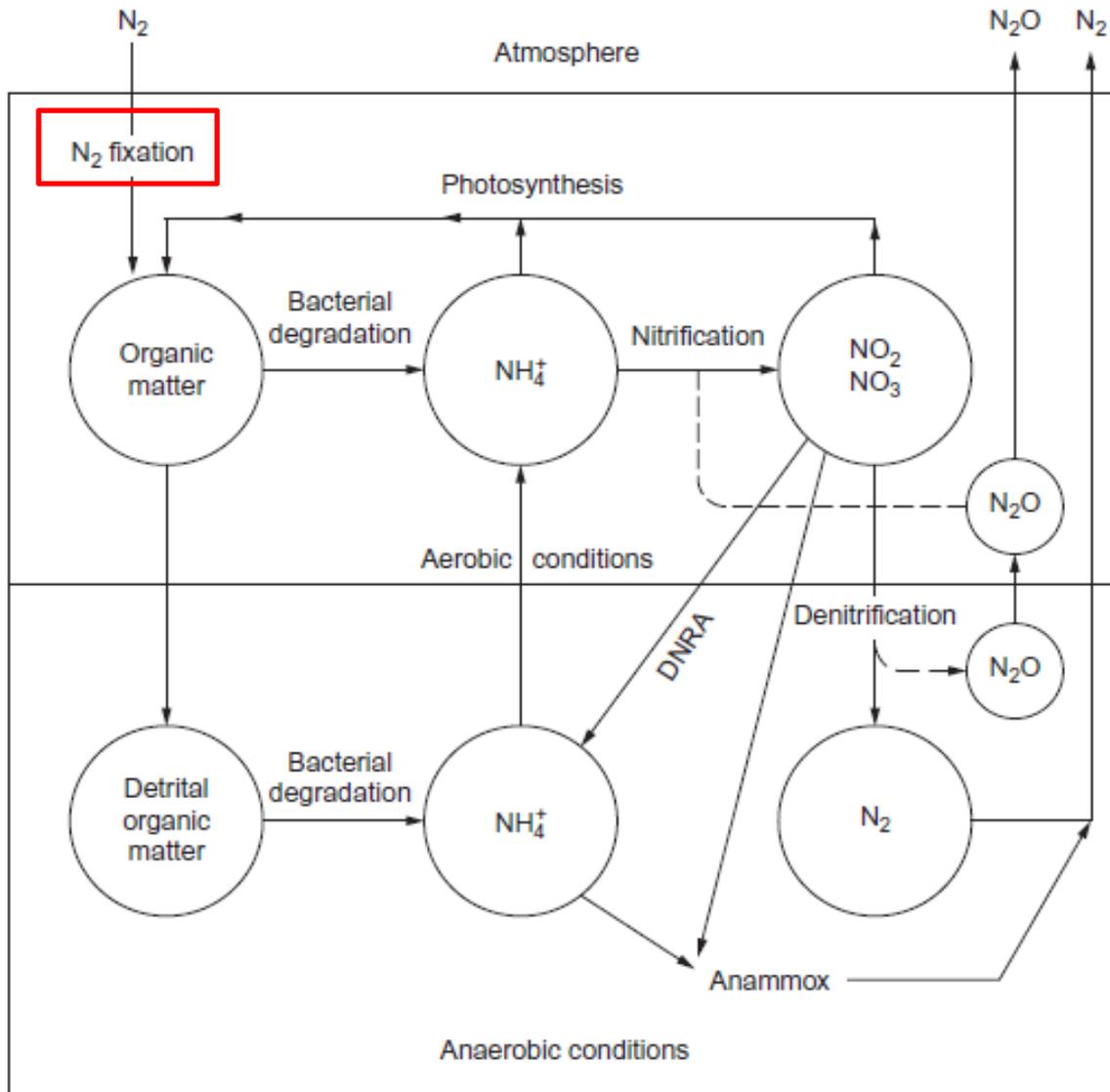
L'azoto atmosferico (N_2) è il gas più abbondante in atmosfera (78%).



A causa della forza del triplo legame, N_2 è praticamente inerte.

Solo alcuni batteri ed archaea sono in grado di trasformare N_2 in forme di **azoto reattivo** (N_r) rendendolo disponibile come nutriente per le piante.

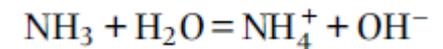
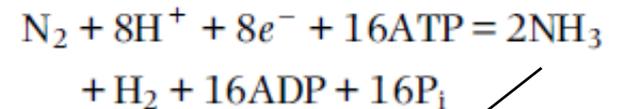
Il ciclo dell'azoto



Microrganismi azotofissatori

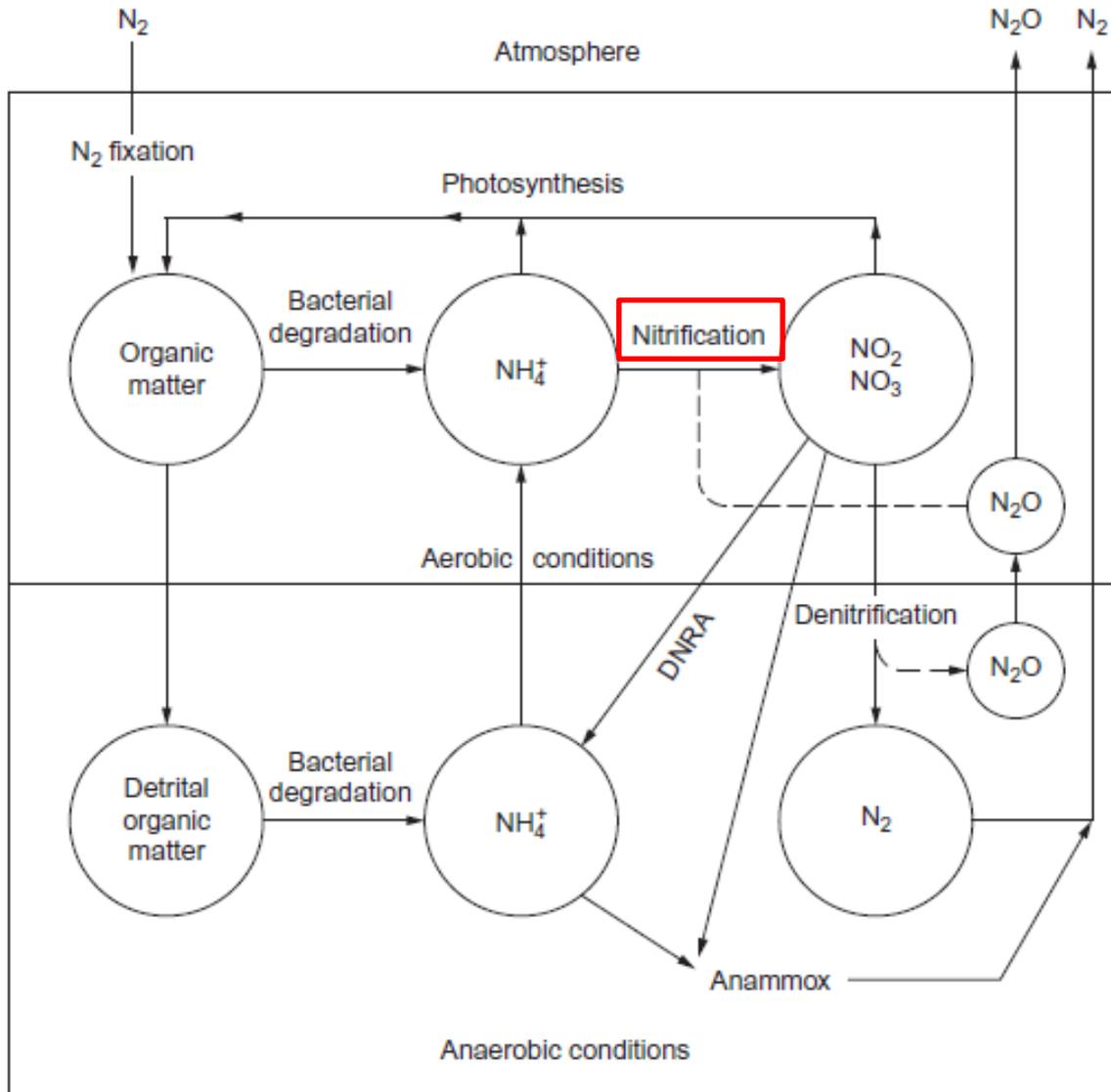
(es. *Rhizobium*, *Azotobacter*) sono in grado di ridurre N^0 (in N_2) a N^{3-} .

La trasformazione di N_2 atmosferico in NH_4 (o NH_3) è detta **fissazione**.

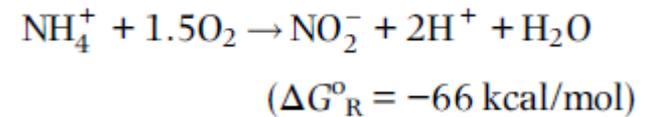


Lo ione ammonio è una forma di azoto disponibile per le piante.

Il ciclo dell'azoto

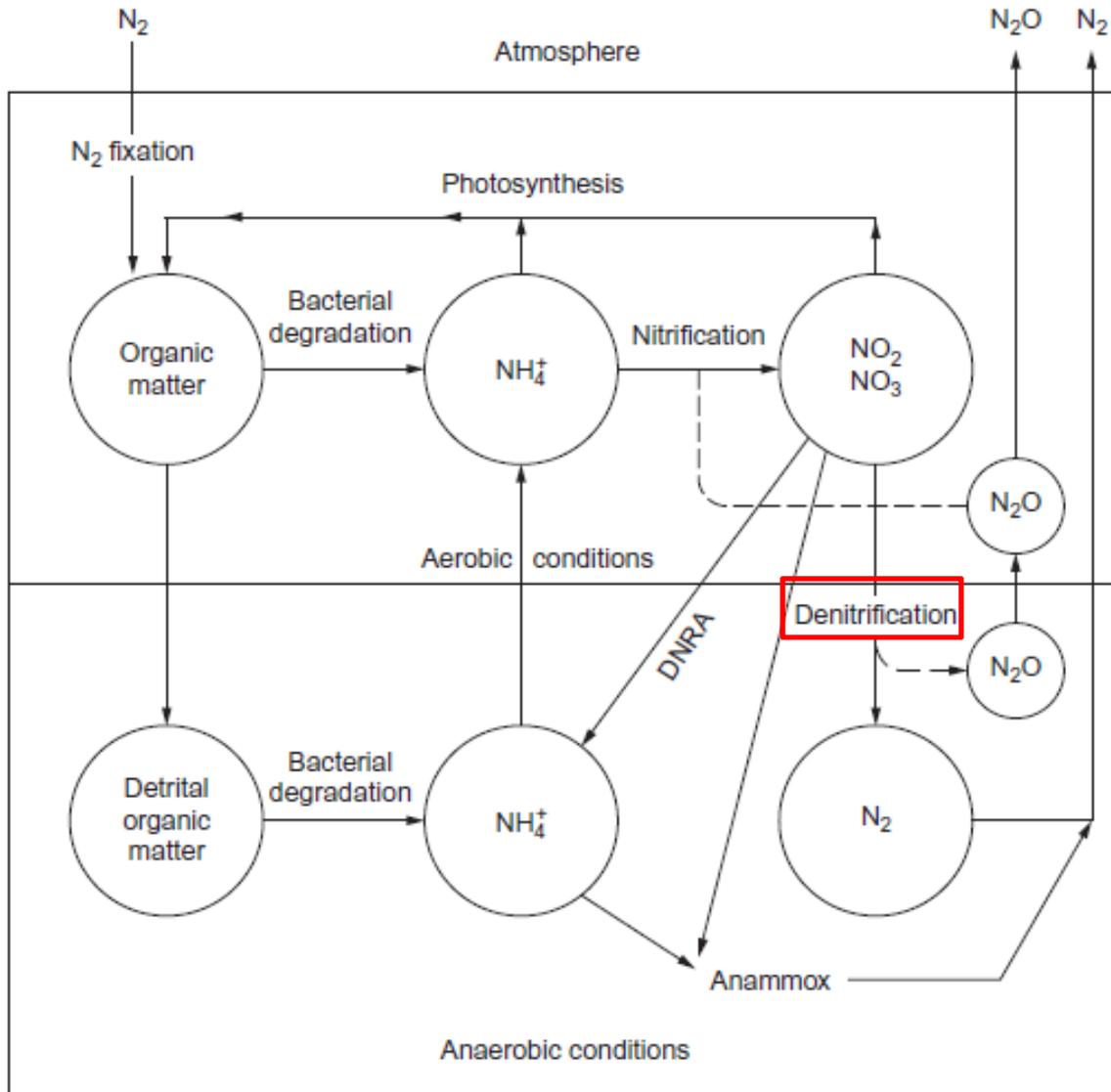


In **condizioni aerobiche**, lo ione ammonio (N^{3-}) va incontro ad ossidazione a nitrito (N^{3+}) attraverso un processo mediato da batteri (*Nitrosomonas*):



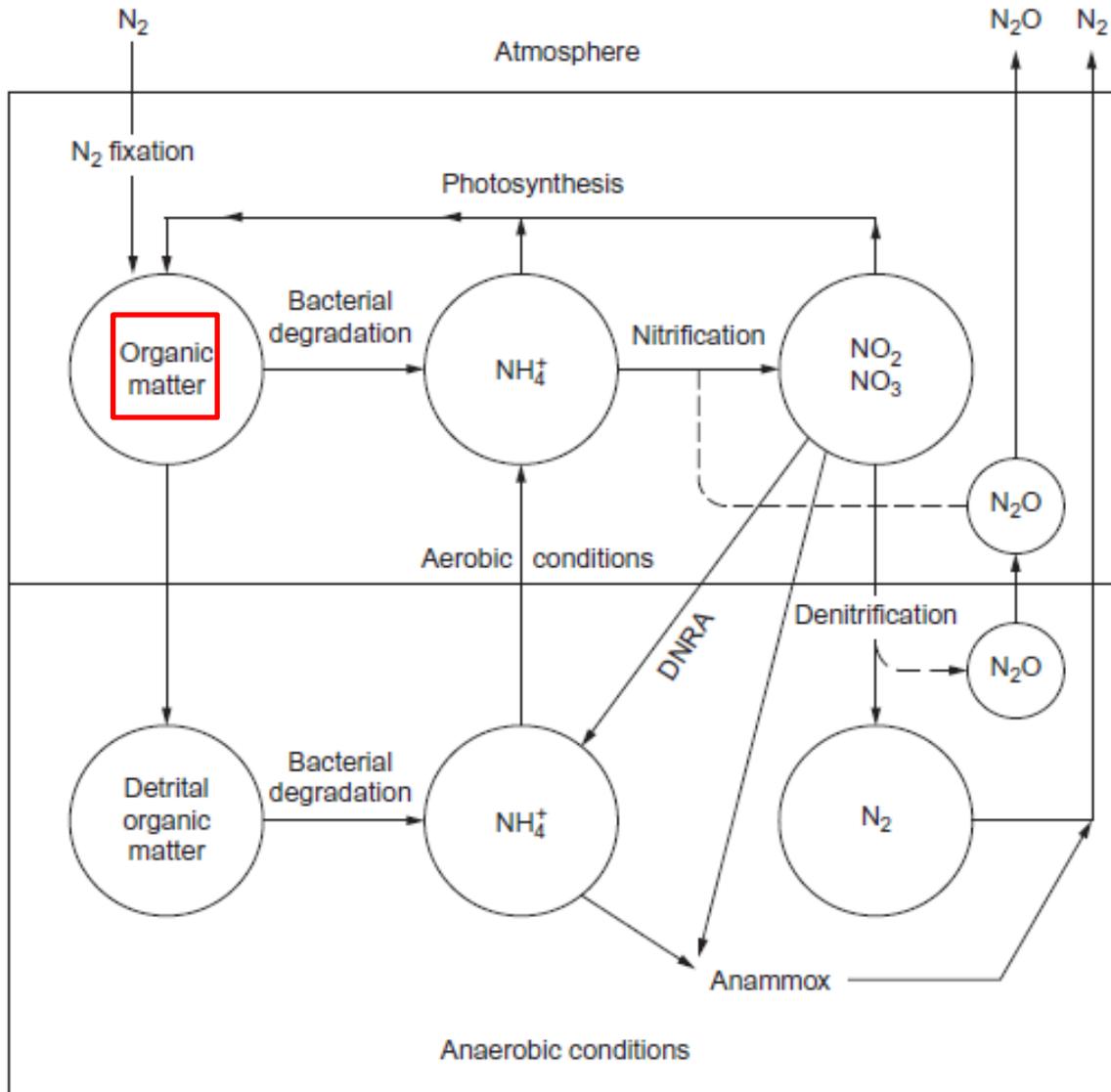
In presenza di batteri *Nitrobacter* la quasi totalità di NO_2^- è ossidata ulteriormente a NO_3^- (N^{5+}). La trasformazione sequenziale dello ione ammonio a nitrito e nitrato è detta **nitrificazione**.

Il ciclo dell'azoto



In **condizioni anaerobiche**, NO_3^- (N^{5+}) viene ridotto a N_2 (N^0) (o, meno comunemente, a N_2O) che ritorna in atmosfera, chiudendo il ciclo. Questo processo è detto **denitrificazione** ed è favorito da batteri (es. *Pseudomonas*) che usano NO_3^- come accettore di elettroni durante la respirazione in assenza di O_2 (respirazione anaerobica).

Il ciclo dell'azoto

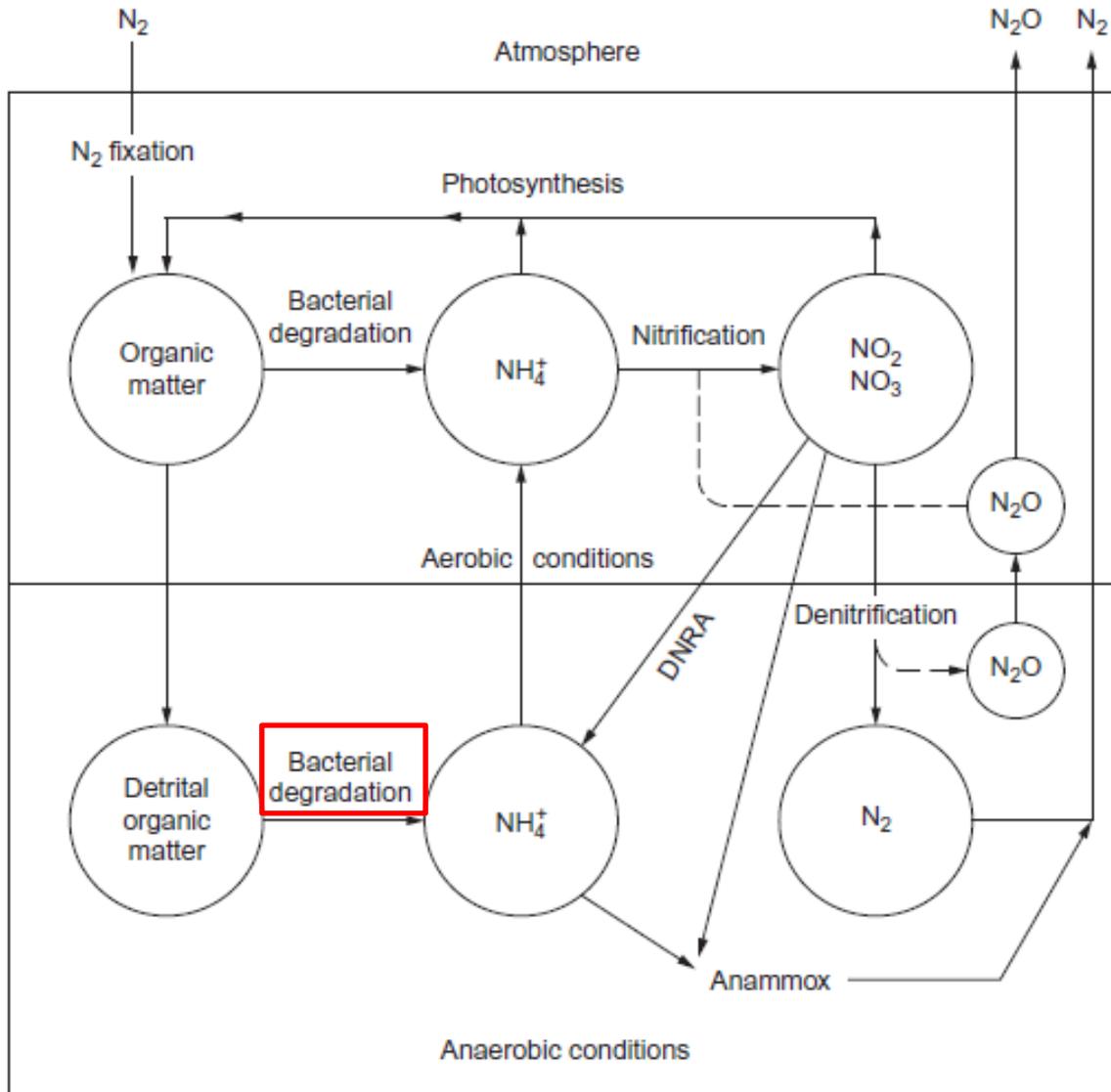


Nella materia organica, l'azoto è incorporato principalmente come N^{3-} , i.e. la forma più ridotta.

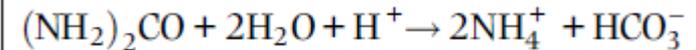
Una volta incorporato nella materia organica, l'azoto può:

- essere consumato come N^{3-} (es. in proteine) e metabolizzato dagli animali (**assimilazione**)
- andare incontro ad una serie di trasformazioni ad altri stati di ossidazione.

Il ciclo dell'azoto

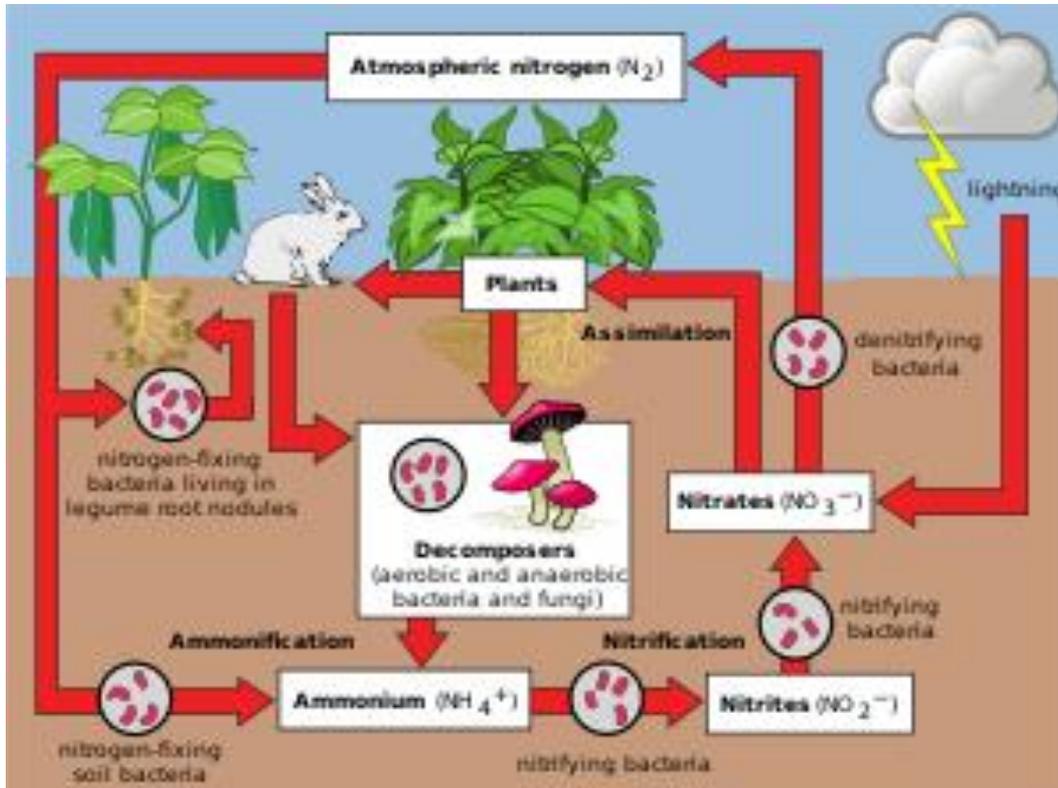


La degradazione di composti organici azotati (es. urea) inizia con una reazione di idrolisi:



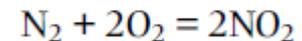
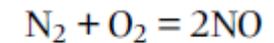
Questa particolare reazione di **mineralizzazione** (i.e. degradazione di materia organica che porta al rilascio di nutrienti nell'ambiente) è detta **ammonificazione**.

Il ciclo dell'azoto

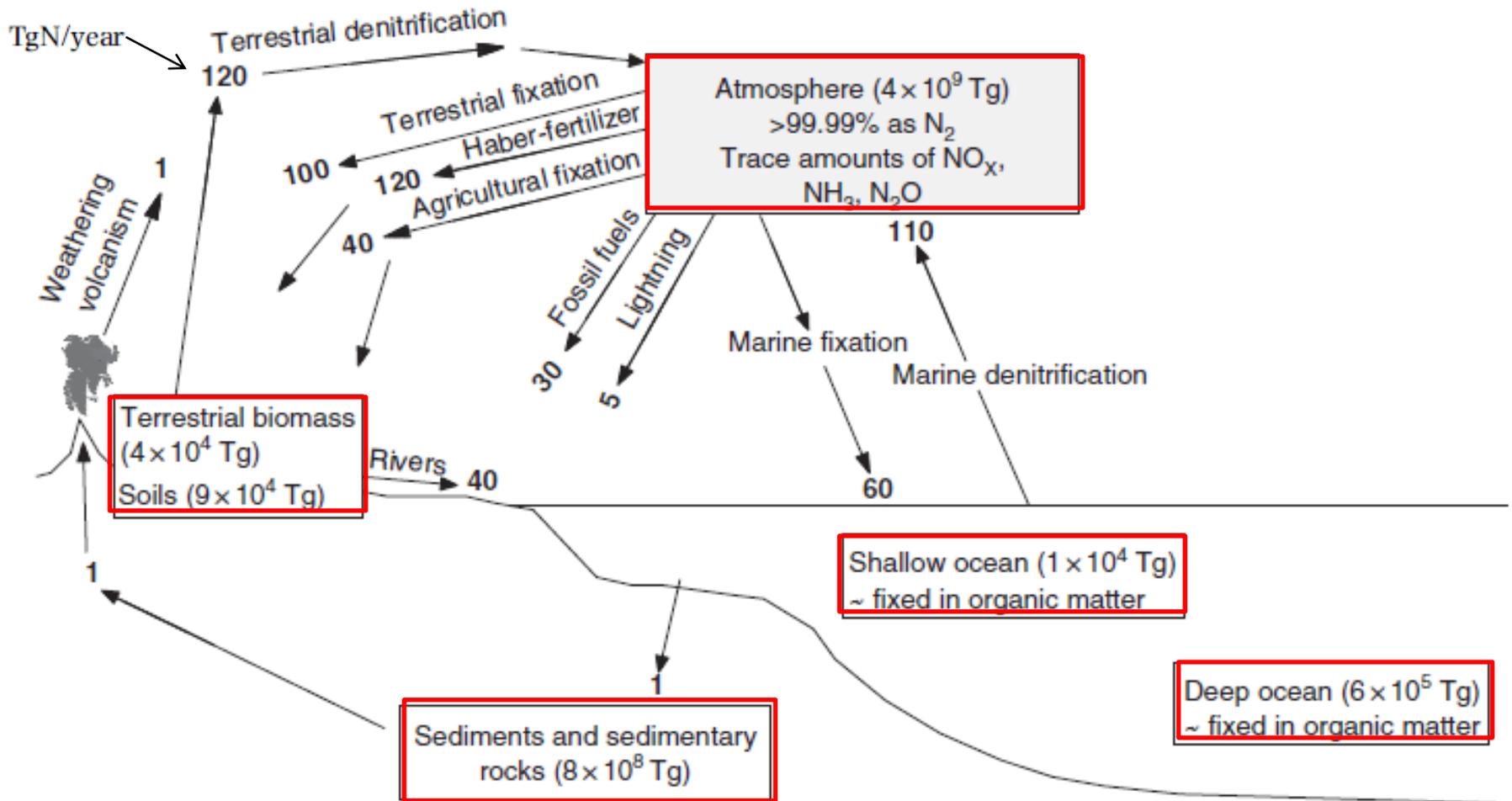


La combustione è un altro processo responsabile della trasformazione di azoto da specie ridotte a specie ossidate.

La maggior parte dell'azoto rilasciato in aria viene dalla reazione di N_2 con O_2 atmosferico ad alte temperature:



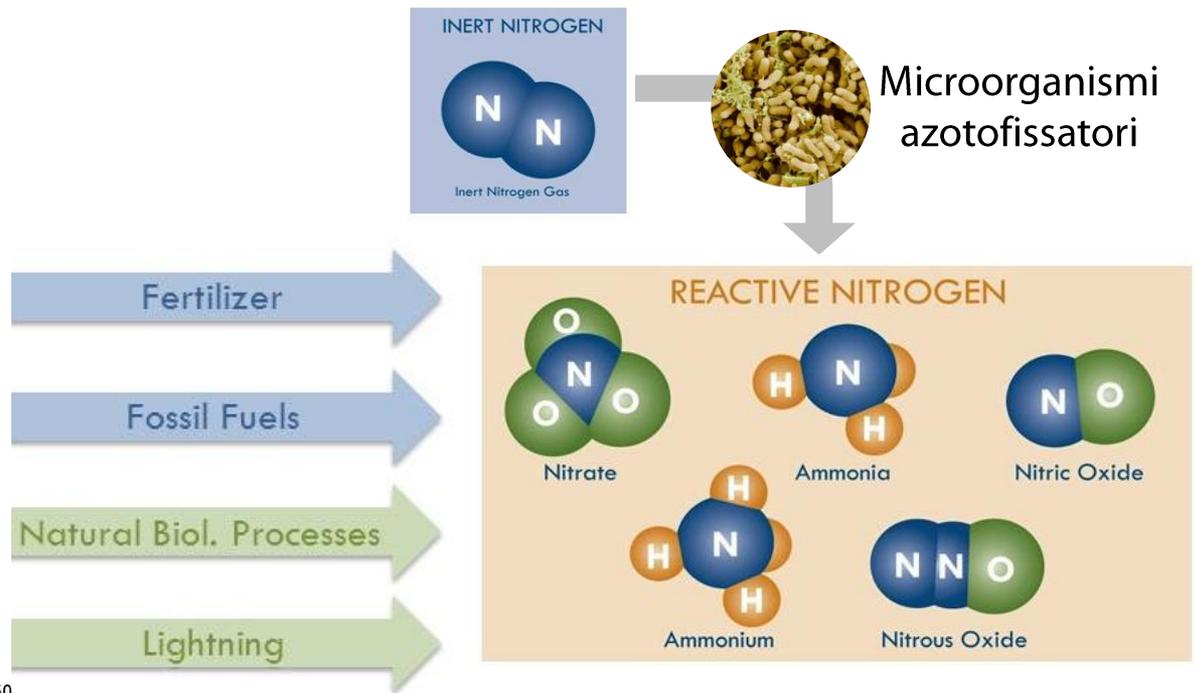
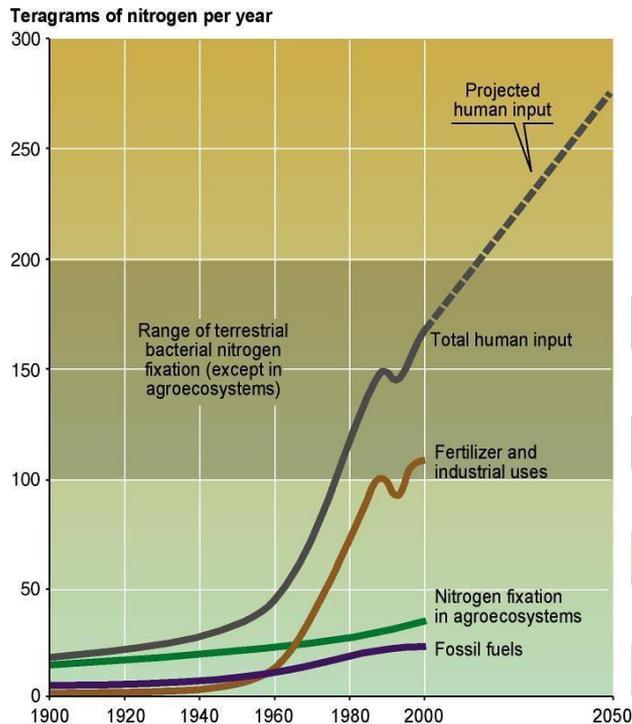
Il ciclo dell'azoto



Il ciclo dell'azoto

L'uomo ha perturbato il ciclo dell'azoto incrementando la trasformazione dell'azoto molecolare in azoto reattivo tramite 3 meccanismi:

1. Produzione ed impiego di fertilizzanti azotati
2. Azotofissazione nel suolo tramite coltivazione di Leguminose
3. Formazione di NOx da combustione dei combustibili fossili



Il ciclo dell'azoto

L'uomo ha perturbato il ciclo dell'azoto incrementando la trasformazione dell'azoto molecolare in azoto reattivo tramite 3 meccanismi:

1. Produzione ed impiego di fertilizzanti azotati
2. Azotofissazione nel suolo tramite coltivazione di Leguminose
3. Formazione di NO_x da combustione dei combustibili fossili

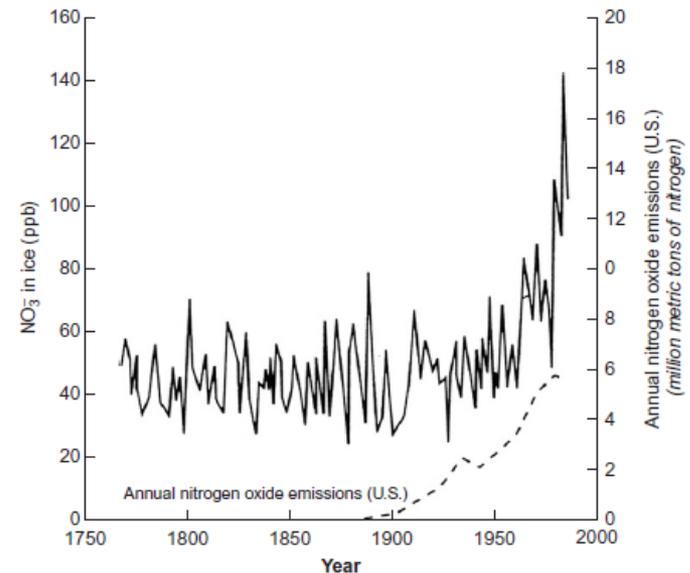
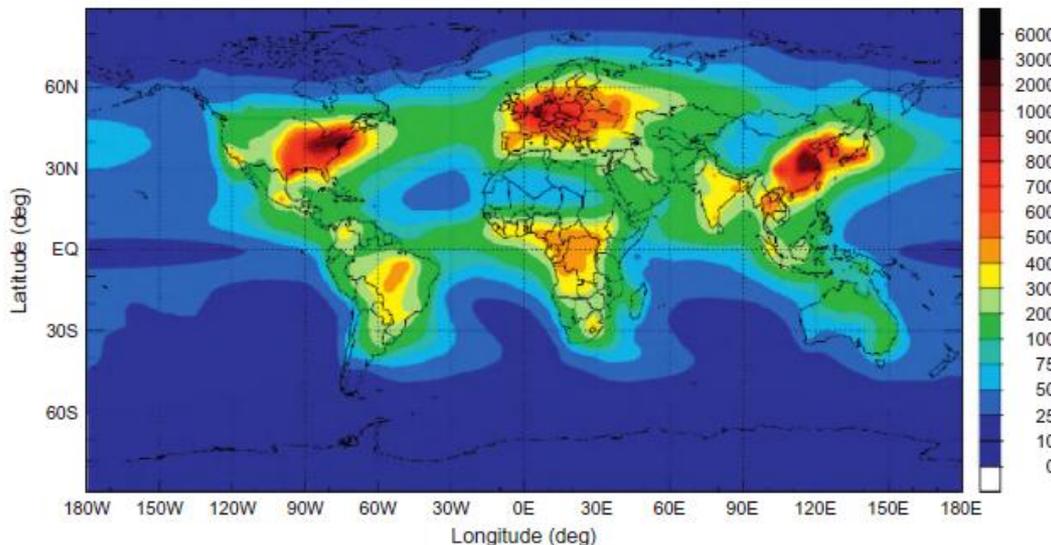
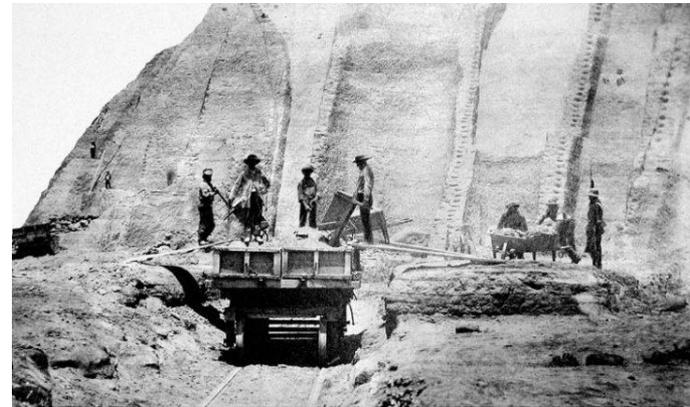
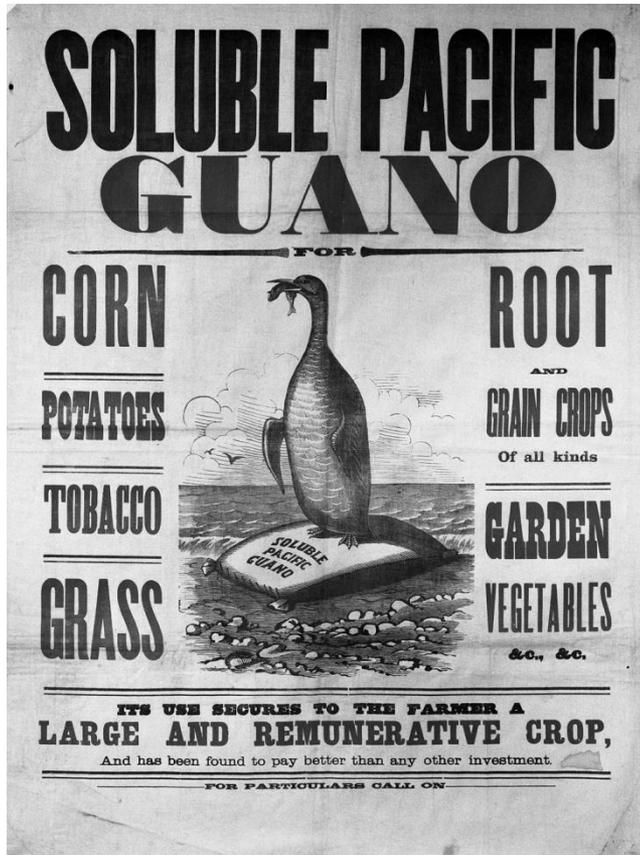


FIGURE 12.3 Deposition of NO_x on Earth's surface. All values are mg N m⁻² yr⁻¹. Source: From Dentener et al. (2006).

Il ciclo dell'azoto

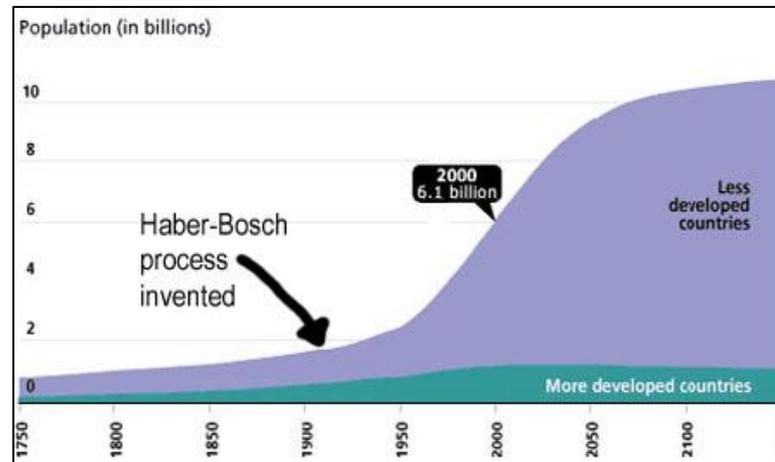
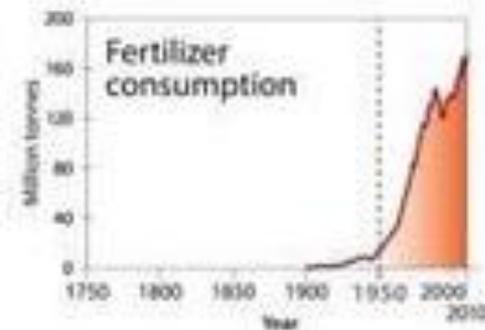
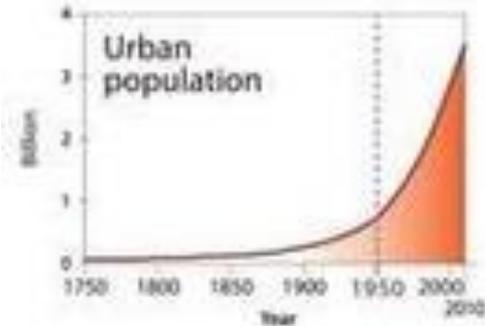
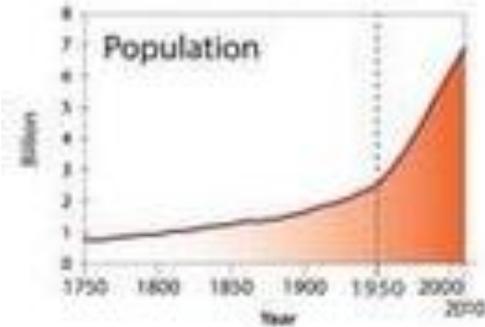
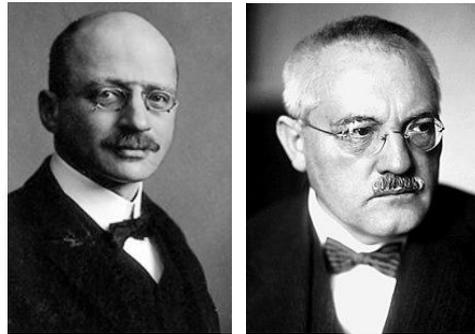
Prima del 20° secolo, le principali sorgenti di fertilizzanti azotati erano rappresentate da concimi animali, guano di pipistrelli e uccelli marini e materia organica compostata.



Il ciclo dell'azoto

Con l'aumento demografico alla fine del 19° secolo, i tassi di fissazione biologica non erano più sufficienti a soddisfare la crescente domanda di produzione agricola.

All'inizio del 20° secolo vennero sviluppati diversi processi industriali per fissare N_2 in N_r , tra cui quello di maggior successo fu il **processo di Haber-Bosch** per la produzione di ammoniaca.

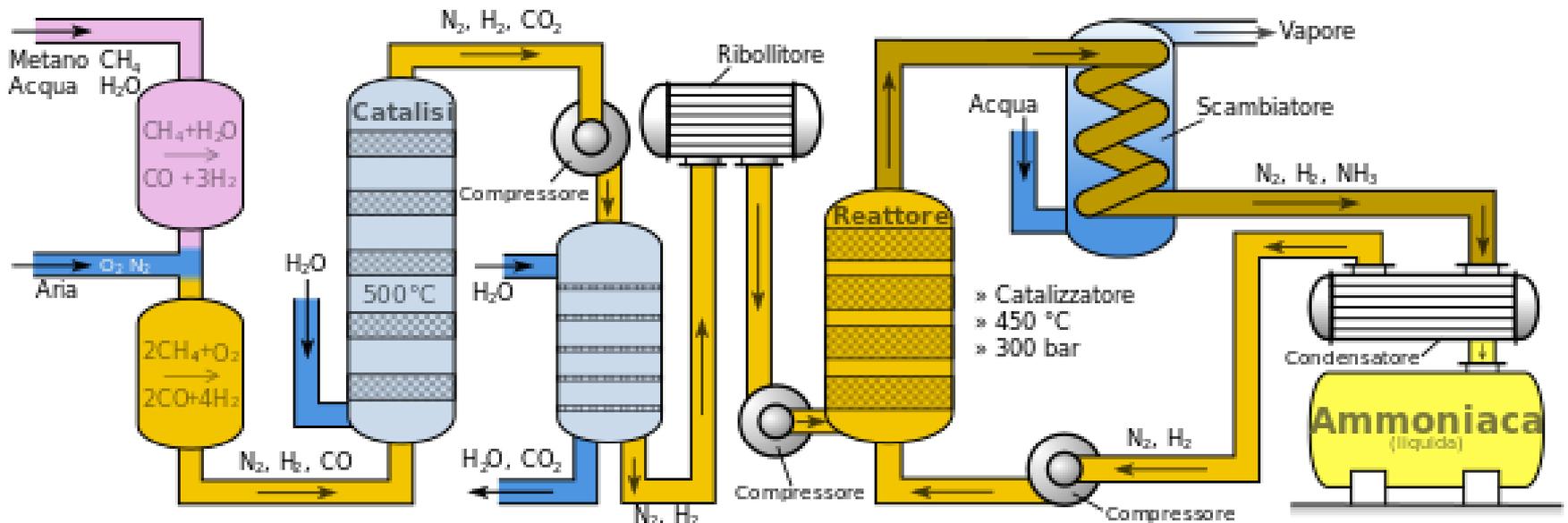


Il ciclo dell'azoto

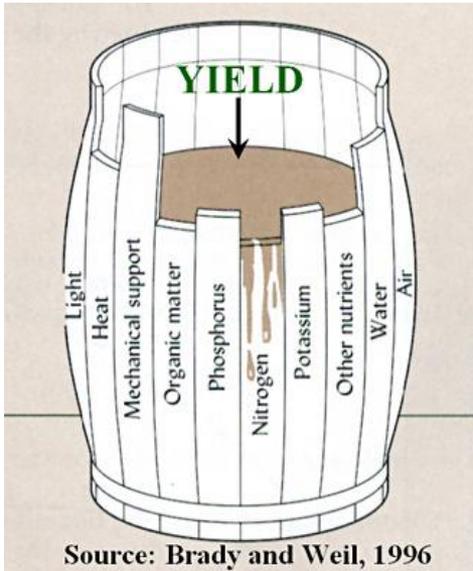
Il **processo di Haber-Bosch** consiste nella sintesi di ammoniaca a partire da idrogeno e azoto e fu sviluppato dal chimico tedesco Fritz Haber, che per questa scoperta ricevette il premio Nobel per la Chimica nel 1918. Il metodo venne perfezionato tramite l'applicazione di un catalizzatore e di alta pressione dal chimico industriale tedesco Carl Bosch (premio Nobel per la Chimica nel 1931) che ne rese possibile l'applicazione in campo industriale per la produzione di fertilizzanti sintetici.



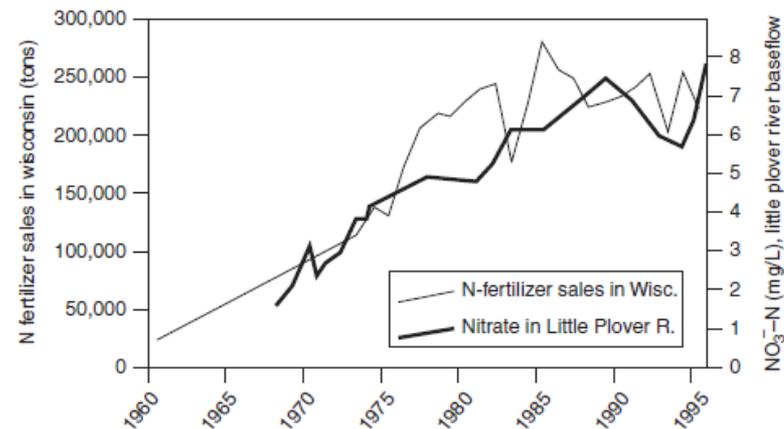
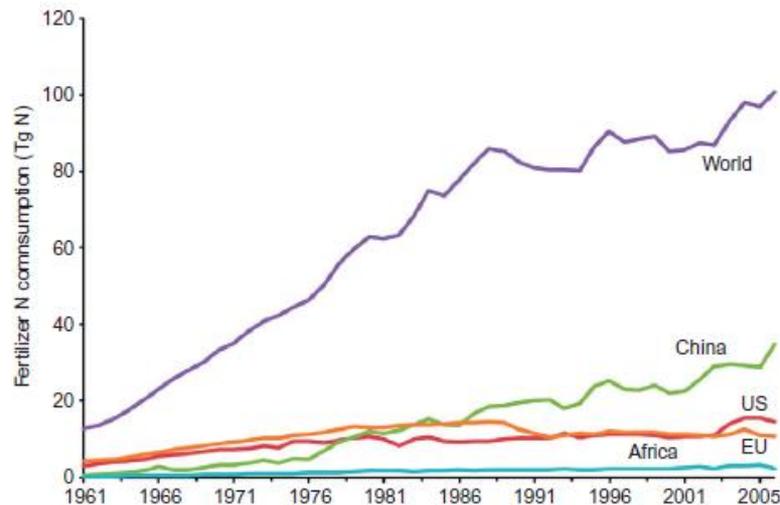
- Esotermica
- Cinetica lenta a bassa T



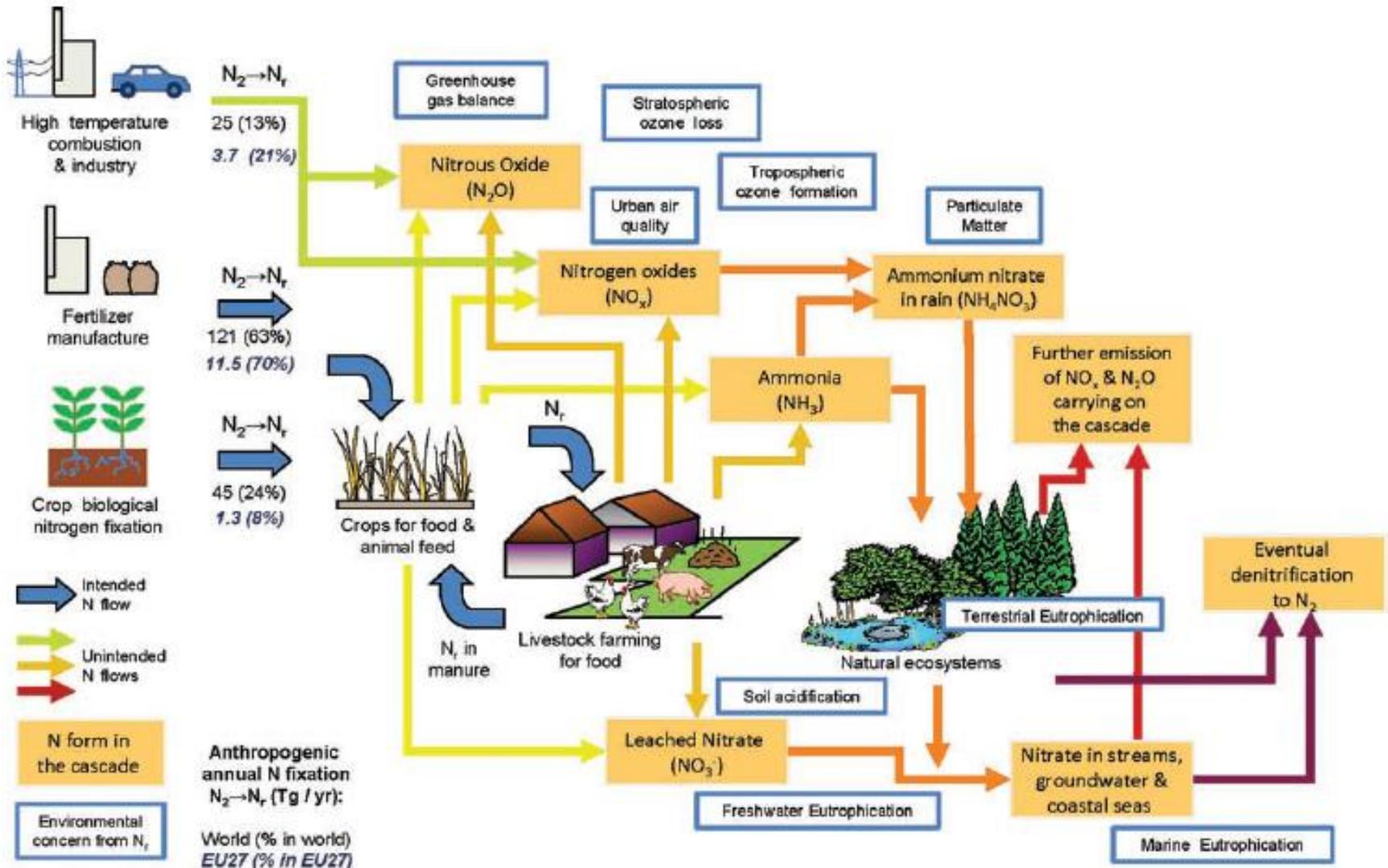
Il ciclo dell'azoto



Dal momento che N, insieme a P, è generalmente il nutriente limitante in suoli ed ecosistemi acquatici, i terreni agricoli (così come le aree verdi urbane) sono comunemente fertilizzati con fertilizzanti azotati risultanti dalla fissazione di N_2 tramite il processo di Haber-Bosch.



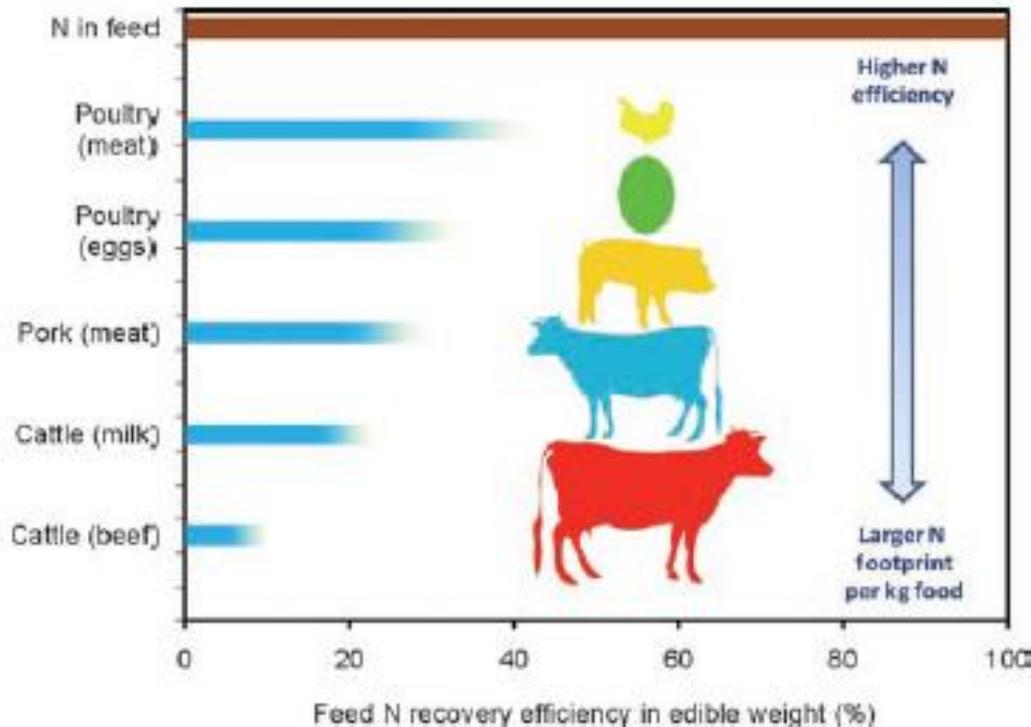
Il ciclo dell'azoto



Il ciclo dell'azoto



La produzione industriale di azoto reattivo in Europa nel 2008 era di circa 34 Tg/anno, di cui il 75% per fertilizzanti e il 25% per industria chimica (produzione di gomme, plastiche, industria elettronica, metalli e oli, ecc.).



L'efficienza del recupero di azoto reattivo negli allevamenti è indicato in figura.

Il ciclo dell'azoto

Le aree urbane alterano il ciclo dell'azoto:

- fissano N_2 atmosferico in N_r come NO_x tramite combustione ad alta T di combustibili fossili
- guidano la fissazione industriale di N_r in fertilizzanti, importando N_r prodotto nel cibo per alimentare le popolazioni urbane, disperdendo poi N_r in aria e acqua

Le città concentrano, trasformano e disperdono azoto.



Il ciclo dell'azoto

Importazione di cibo

Rifiuti e acque reflue

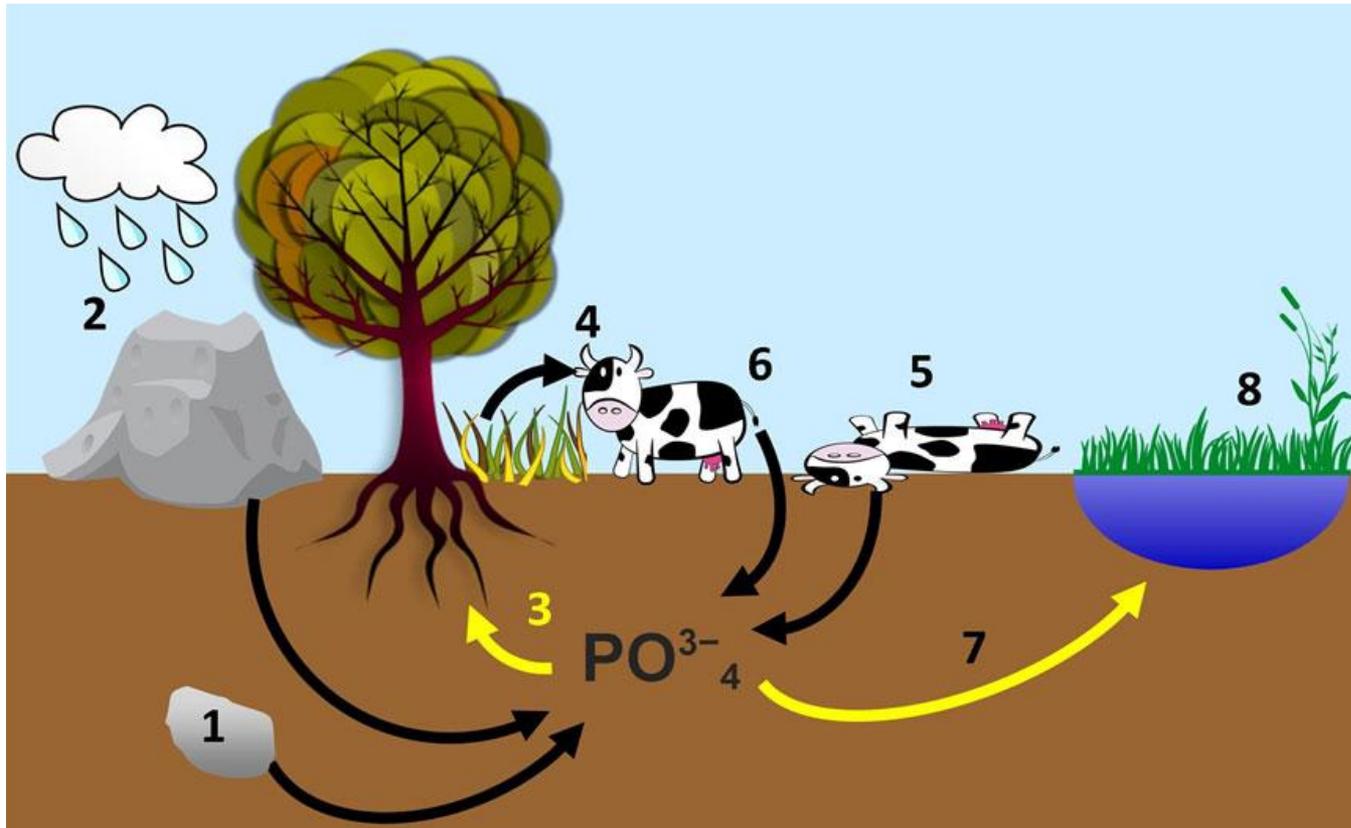


Produzione e
deposizione di NO_x da
combustione

Fertilizzanti

Deposizione acida

IL CICLO DEL FOSFORO



Il ciclo del fosforo

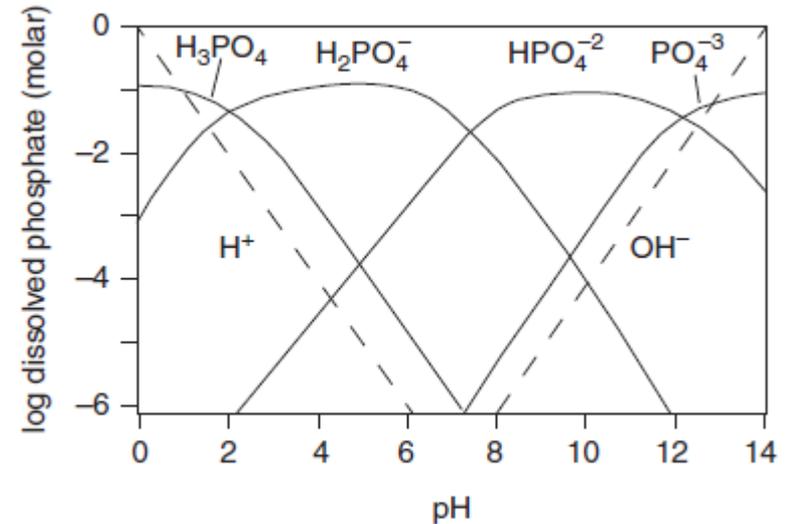
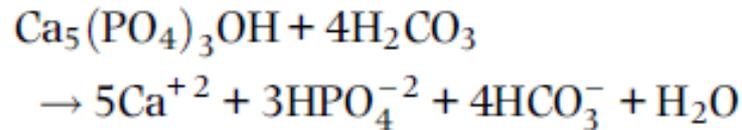
Il ciclo del fosforo si differenzia dagli altri cicli biogeochimici ed è più semplice del ciclo dell'azoto per due ragioni:

1. Non coinvolge fasi gassose
2. Il fosforo ha un solo stato di ossidazione in natura, P^{5+}

La sorgente principale di P in ecosistemi terrestri è data dall'alterazione di rocce ricche di fosfati, in particolare dall'alterazione di apatite $Ca_5(PO_4)_3(OH,Cl,F)$, che si trova in rocce e sedimenti a concentrazioni tra 0.1 e 1%.

Il ciclo del fosforo

Alterazione dell'idrossiapatite nel suolo:



Nonostante P sia presente in rocce sedimentarie e suoli (200-500 mg/kg), è un nutriente limitante per 2 ragioni:

1. Il fosforo è insolubile o solo debolmente solubile nella maggior parte delle condizioni, forma solidi idrati con Ca, Fe e Al.
2. Apatite è un minerale relativamente stabile che resiste all'erosione.

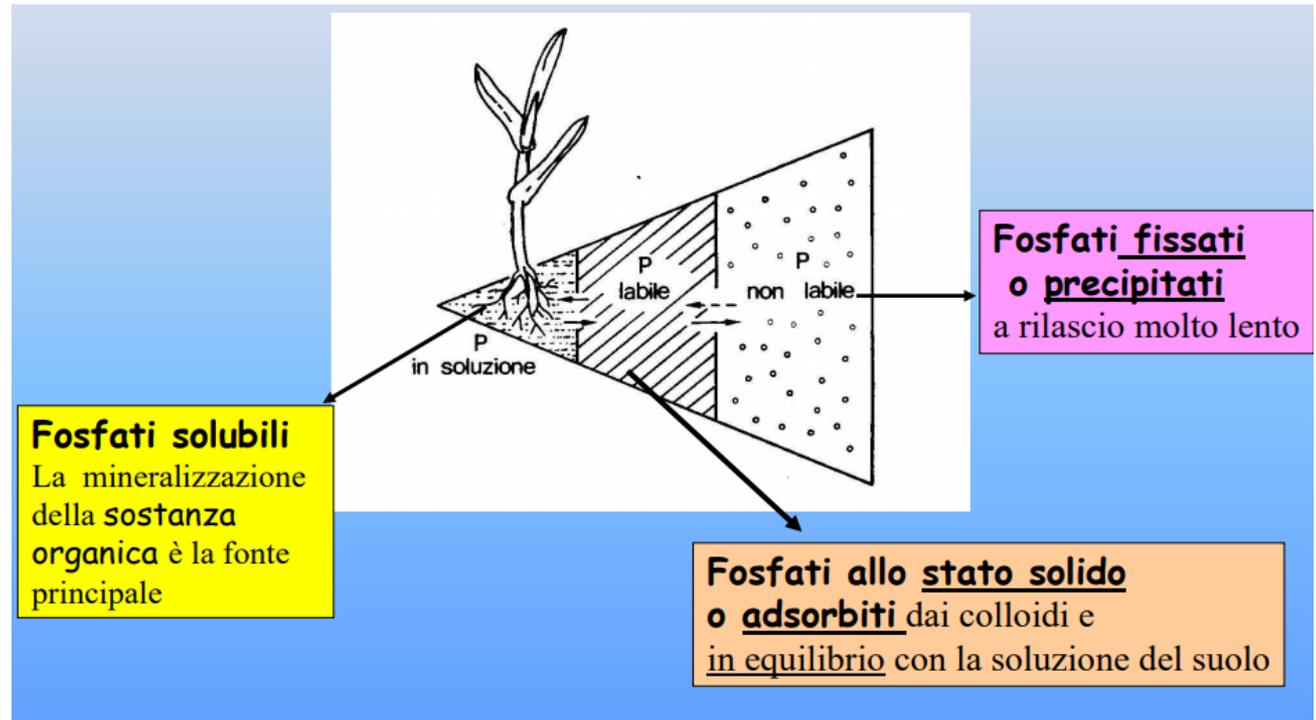
P è principalmente legato alla fase solida

Il ciclo del fosforo

Il fosforo è stabile nel suolo per bassa solubilità:

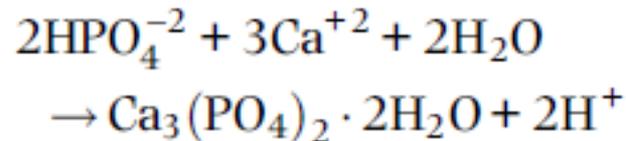
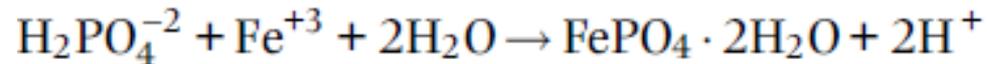
- suoli acidi: Al, Fe
 - suoli alcalini: Ca
- Composti insolubili → Ridotta disponibilità per le piante

Ai fini della nutrizione delle piante, i fosfati (organici o inorganici) del suolo si distinguono in 3 frazioni:



Il ciclo del fosforo

P viene incorporato nel suolo tramite, e.g., formazione di fosfati di Fe e Ca a seguito dell'alterazione dell'apatite o del rilascio di P da materia organica o altri solidi:

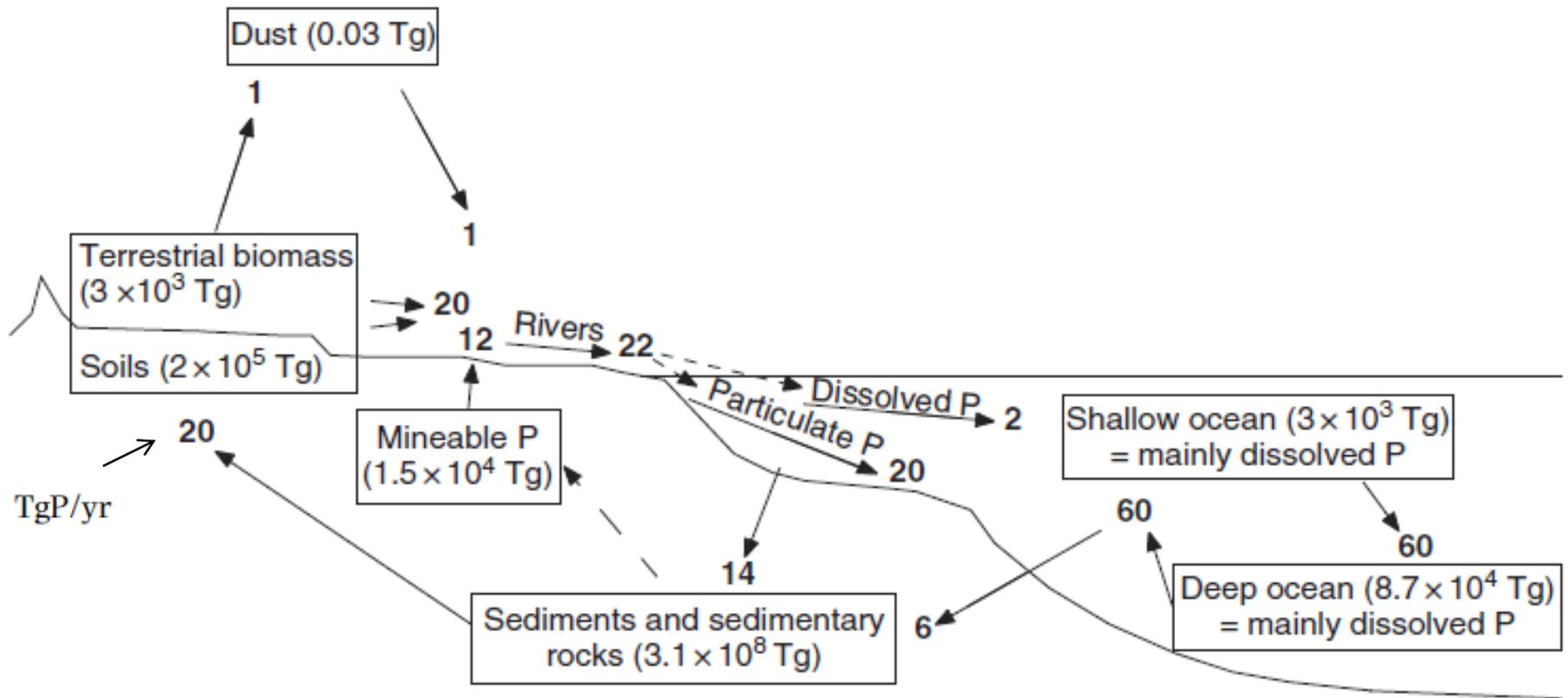


Sebbene P non partecipi a reazioni di ossidazione o riduzione, gli idrossidi e fosfati di ferro possono andare incontro a dissoluzione in ambienti riducenti dove Fe(III) viene ridotto a Fe(II).

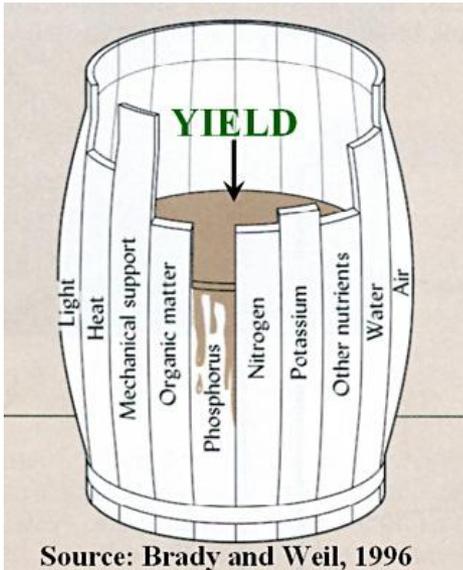
Condizioni ossidanti: P resta adsorbito su idrossidi di Fe

Condizioni riducenti: Fe viene ridotto, l'idrossido di Fe si discioglie e P viene rilasciato in soluzione e reso disponibile per uptake biologico

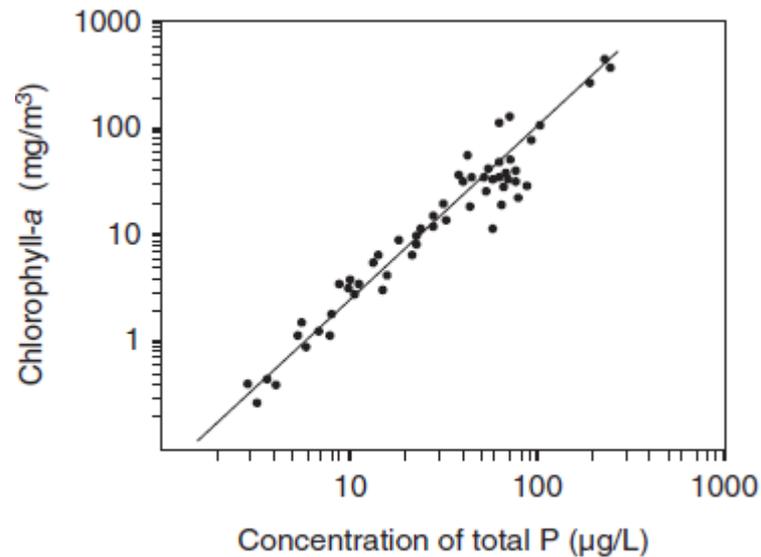
Il ciclo del fosforo



Il ciclo del fosforo



P è un nutriente limitante negli ecosistemi terrestri ed acquatici.



Il ciclo del fosforo



L'uomo mobilizza grandi quantità di P tramite attività estrattive di rocce ricche in fosfato.

P è largamente utilizzato come fertilizzante.

Gli uomini hanno circa triplicato la mobilizzazione globale di P.

Il ciclo dell'azoto

- Gas dominante in atmosfera
- Sorgente principale: atmosfera
- Introdotto in ecosistemi da microbi azotofissatori
- Ha numerosi stati di ossidazione e va incontro a reazioni di ossidoriduzione
- In acque superficiali si trova tipicamente come anioni nitrato altamente solubile

Il ciclo del fosforo

- Non ha fase gassosa rilevante
- Sorgente principale: rocce
- Introdotto in ecosistemi da fiumi, alterazione chimica e polvere trasportata dal vento
- Ha un solo stato di ossidazione ed è influenzato da condizioni redox solo se adsorbito da idrossidi di Fe o altre fasi redox-sensibili
- Tende ad essere insolubile e ripartito nella frazione particolata