

Temat: Fosfor i jego obieg w przyrodzie

Fosfor w przyrodzie występuje w postaci fosforanów – PO_4^{3-}

W skałach unieruchomione są znaczne rezerwy fosforu w postaci:

apatytu (fluorowego i hydroksylowego)

fluoroapatytu

fosforytu

hydroksyapatytu i jego licznych pochodnych.

Nieorganiczne związki fosforu

W związkach mineralnych fosfor jest związany z wapniem, magnezem, żelazem i glinem, tworząc trudno rozpuszczalne fosforany

a.) światowe zasoby związków fosforu to w 95% fluoroapatytu.

b.) fosforyty powstają w dużych ilościach np. na wyspach Pacyfiku:

ptaki morskie + ryby → guano

guano + skały wapienne → fosforyty, fluoroapatyty

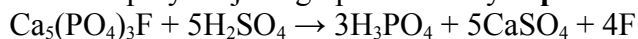
Nawozy fosforowe

1.) apatyt występuje prawie we wszystkich skałach magmowych. Największe złoża występuje u podnóża Chibinów, na półwyspie Kola.

2.) Duże koncentracje apatytu znajdują się w pewnych partiach rud magnetytowych (Szwecja).

3.) Największe znaczenie gospodarcze mają osadowe złoża apatytu, zwane **fosforytami** lub **fosfatami**. Zawierają one ponad 50% fosforanów. Powstały z wietrzejących skał magmowych. Procesy te zachodziły przy współudziale organizmów zwierzęcych o czym świadczy obecność w niektórych z nich szczątków fauny: muszli, łusek, kości.

4.) **Fosforyty** są głównym surowcem do produkcji nawozów fosforowych: rozpuszczalnego w wodzie i przyswajalnego przez rośliny **superfosfatu**.



Niektóre fosforyty stosuje się jako nawóz bez przeróbki jedynie po zmieleniu – mączka fosforowa.

Dostępność fosforanów zależy od występowania w środowisku żelaza, wapnia i magnezu, w obecności których powstają nierozpuszczalne formy gromadzące się w osadach. W kwaśnym środowisku jony fosforanowe są związane przez żelazo. W alkalicznym precypitują z wapniem i magnezem.

Ogromne depozyty fosforanów znajdują się w osadach dennych na dnie oceanów : $8,4 \times 10^{14}$ ton.

Organiczne związki fosforu

Naturalnymi organicznymi związkami fosforowymi są estry fosforanowe znajdujące się w komórkach żywych – roślinnych, zwierzęcych oraz produktach syntezy mikrobiologicznej. Należą do nich:

- nukleotydy
- podjednostki DNA
- fosfolipidy
- trójfosforan adenozyne
- ATP-uczestniczący w przemianach energii

Fosfor to pierwiastek życia – żadne procesy życiowe nie są bez niego możliwe.

Fosfor to jeden z podstawowych pierwiastków biogennych:

1. w komórkach mikroorganizmów pełni funkcję:
 - elementu strukturalnego (fosfolipidy)
 - składnika nośników energii (ATP, ADP, fosfoenolopirogronian, fosfokreatyna, fosfoarginina)
 - składnika nośników inf. genetycznej (DNA, RNA)
 - składnika enzymów i koenzymów (NADP, FAD, FMN)

A zatem: Każda znana dotychczas forma życia składa się z 6 pierwiastków chemicznych: węgla, wodoru, azotu, tlenu, siarki i fosforu.

Fosfor uważany jest za podstawowy element wszystkich żywych komórek.

Nowe odkrycie

Jednak naukowcy z Instytutu Astrobiologii NASA na konferencji prasowej w siedzibie NASA w Waszyngtonie poinformowali, że odkryli organizm, który nie podlega tej regule !

W Science z grudnia 2010 ukazała się praca: o bakteriach, które rosną w obecności arsenu, zamiast fosforu.

Definicja życia została rozszerzona!

Autorzy – Wolfe-Simon i Anabar, w osadach dennych słonego jeziora Mono w Kalifornii stwierdzili obecność niezwyklego szczepu bakterii GFAJ-1 (*Halomonadaceae*). Wykorzystuje on arsen zamiast fosforu.

Jezioro Mono a niezwykle skład chemiczny: charakteryzuje się wysokim zasoleniem, wysoką zasadowością i wysokim stężeniem arsenu. Ma to miejsce dzięki 50 letniej izolacji od źródeł słodkiej wody.

Arsen jest silnie trującym związkiem dla wszystkich organizmów żywych, silnie toksyczne są wszystkie rozpuszczalne związki arsenu z arsenikiem na czele (trójtlenek arsenu), którego dawka śmiertelna wynosi około 0,1-0,22 g.

Arsen znajduje się obok fosforu w układzie okresowym pierwiastków i ma podobne właściwości. Organizmy mogły omyłkowo pobrać do wnętrza komórki zamiast fosforu arseniany, które jednak nie spełniają takiej funkcji jak fosforany.

Fosforany a mikroorganizmy

Organizmy żywe pobierają fosfor w postaci rozpuszczalnych ortofosforanów.

Mikroorganizmy mają zdolność:

- rozpuszczania minerałów fosforanowych,
- mineralizacji organicznych związków fosforu z uwolnieniem ortofosforanów
- włączania anionów fosforanowych w fosfor organiczny wchodzący w skład biomasy.

Rola mikroorganizmów w wykorzystaniu różnych źródeł fosforu.

Mikroorganizmy powodują:

1. zwiększenie rozpuszczalności mineralnych związków fosforanowych, np.: żelaza, wapnia i glinu, w wyniku wytwarzania kwasów, np. siarkowego i azotowego, reakcji siarkowodoru z fosforanem żelaza (powstają wtedy słabrozpuszczalne siarczki żelazawe, które wytrącają się do osadów. Taki proces zachodzi w warunkach beztlenowych w obecności siarczanów w osadach dennych).
2. Mineralizację organicznych związków fosforu z uwolnieniem ortofosforanów. Bakterie rozkładają organiczne związki fosforu uwalniając jon fosforanowy przy udziale wytwarzanych przez siebie fosfomonoestraz i fosfodwuestraz o bardzo różnej swoistości: DN-azy, RN-azy, nukleozydazy, ATP-azy, fosfatazy.
3. Część fosforu uwolnionego ze związków organicznych ponownie może łączyć się z

kationami wapnia, magnezu i żelaza i tworzyć trudnorozpuszczalne fosforany opadające do osadów dennych.

4. Mikroorganizmy powodują włączanie anionów fosforanowych w fosfor organiczny wchodzący w skład biomasy.

Włączanie fosforanu w cykl życiowy komórki odbywa się na drodze:

- przemiany w postać organicznego estru
- poprzez powstawanie polifosforanów.

Zapotrzebowanie na fosfor

Biomasa bakterii immobilizuje 10 razy więcej fosforu niż cała roślinność na Ziemi.

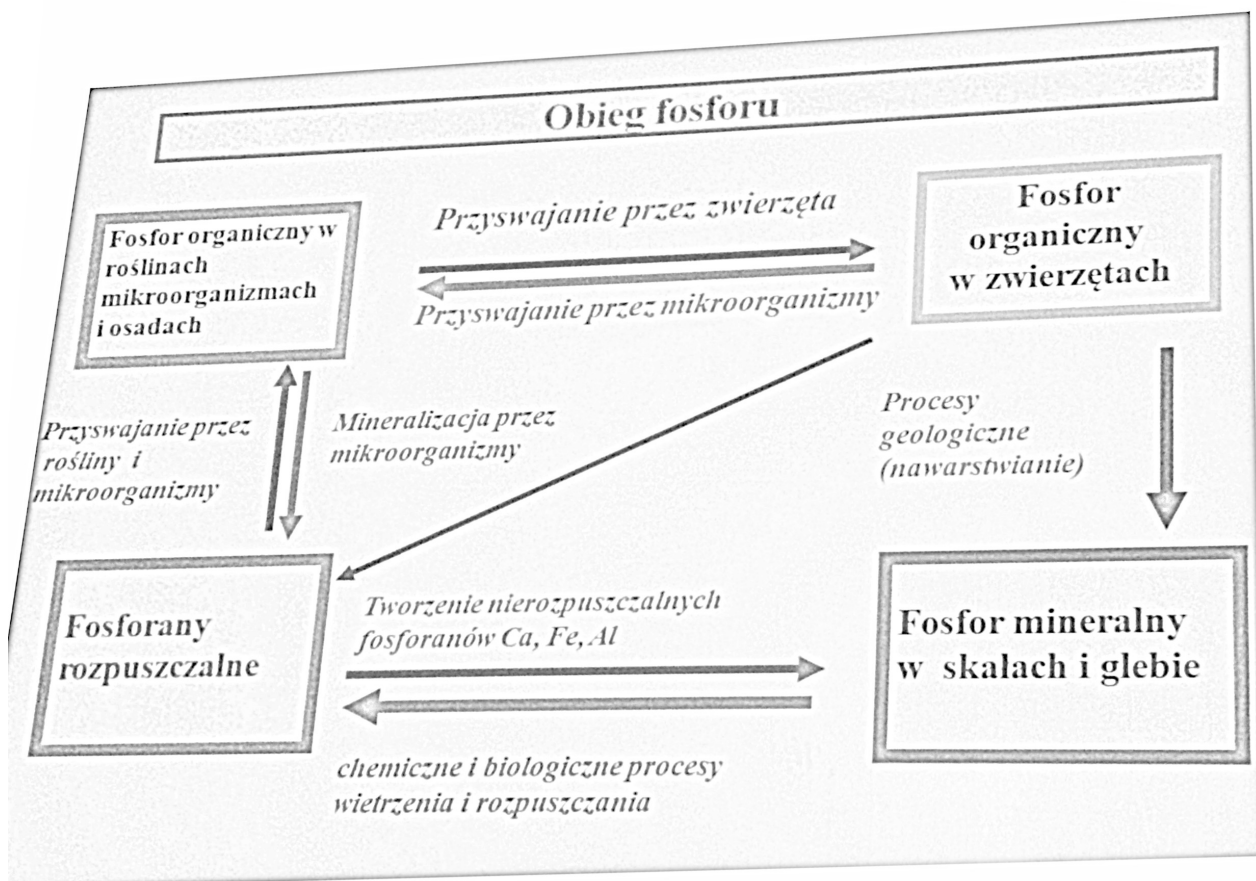
Duże ilości skumulowanego w komórkach fosforu wynikają z odmiennego stosunku C:N:P w biomacie bakterii niż roślin

Zawartość P:

w mikroorganizmach – 1-2 %

w roślinach – 0,05-0,1%

W 100g biomasy bakterii jest 12,2g N i 2,3g P.



Fosfor w ekosystemach wodnych

Fosfor ma bardzo duże znaczenie ekologiczne:

deficyt limituje produktywność ekosystemów, nadmiar jest przyczyną eutrofizacji.

Fosfor

1. w większości ekosystemów wodnych jest pierwiastkiem limitującym produkcję pierwotną fitoplanktonu,

2. zawartość fosforu w wodzie (a raczej dostępność dla glonów i sinic) w istotnym stopniu wpływa na produktywność jeziora.
3. Nadmierny dopływ fosforu do jezior powoduje eutrofizację co pogarsza jakość wód.

W stresie fotycznej jezior w okresach stagnacji letniej 90-100% fosforu występuje w postaci P organicznego.

W jeziorach ponad 95% fosforu dostępnego dla biocenozy pochodzi z tzw. dopływu wewnętrznego/ Poprzez błony cytoplazmatyczne organizmów żywych transportowane są prawie wyłącznie HPO_4^{2-} i H_2PO_4^- .

Procesy prowadzące do regeneracji PO_4^{3-}

1. **hydroliza chemiczna** – w pH wód naturalnych (5-9) proces ten praktycznie nie zachodzi.
2. **rozpad fotochemiczny** – znaczenie nie do końca określone w pewnych środowiskach i okresach roku może mieć znaczenie
3. **desorpcja i dekompleksacja** – ma największe znaczenie w wodach odtlenionych
4. **aktywność zooplanktonu** – zwierzęta planktonowe zdolne są (w procesach odżywiania) do przekształcenia w formy rozpuszczalne 20-90% fosforu zawartego w komórkach współżyjących z nimi bakterii.

Proces ten ma istotne znaczenie zwłaszcza w okresach zwiększonego zapotrzebowania na ortofosforany.

5. Najistotniejszy z ilościowego punktu widzenia proces zwracający ortofosforan do obiegu w jeziorze to **regeneracja enzymatyczna !!!**

Jest to zachodzący poza komórką, proces enzymatycznej hydrolizy, zawierających fosfor związków organicznych (DOP) lub innych kompleksowych połączeń P w którym powstający ortofosforan jest uwalniany do środowiska lub natychmiastowo asymilowany przez komórkę wytwarzającą enzym.

Enzymy odpowiedzialne za hydrolizę organicznych połączeń fosforu w wodach jezior.

Enzym	substraty	Optimum pH	Źródło pochodzenia	Komórkowy (k) lub wolny (w)
Fosfatazy alkaliczna (APA)	P Monoestry polinukleotydy pirofosforany fosfodwuestry trójpolifosforany metapolifosforany	7,6-10	Bakterie cyanobakterie glony grzyby protozoa metazoa	K i w
5'-Nukleozydazy	5'-nukleotydo -monofosforany -dwufosforany -trójfosforany	7,4-8,5	Bakterie cyanobakterie (?)	k
DN-azy, RN-azy (endo i egzonukleazy)	DNA, RNA, oligonukleotydy	7,6-8,5	Bakterie cyanobakterie grzyby	K i w

Enzymy których udział w procesach biodegradacji DOP w wodach jezior jest dotychczas niedostatecznie poznany

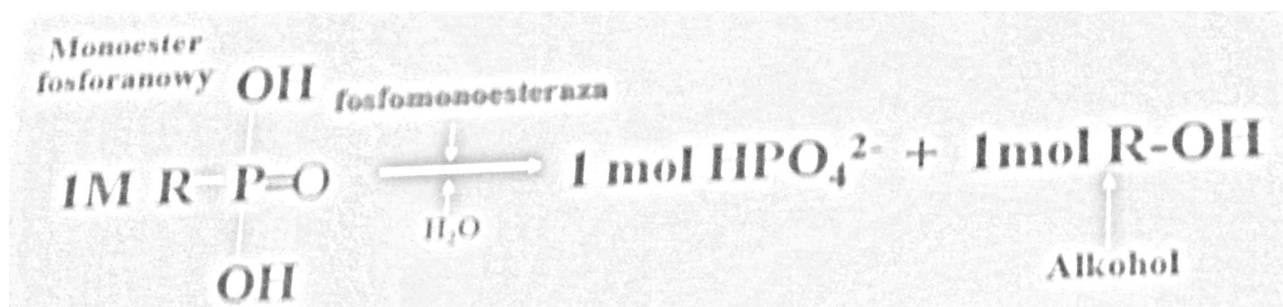
Enzym	substraty	Optimum pH	Źródło pochodzenia	Komórkowy lub wolny
Fosfataza kwaśna (AcPA)	P monoestry niektóre fosfodwuestry	2,6-6,8	Bakterie cyanobakterie glony grzyby protozoa	K i w
fitaza	Sześćfosforan meso-inozytolu	5	Bakterie grzyby	?
Fosfodwuestraza cyklicznych nukleotydów	3',5'- i 2',3' fosfodiestry	7-8	Bakterie cyanobakterie grzyby	K i w ?

5-nuklozydaza (NEU)

NEU (1968) wyizolowanie czystego enzymu E. coli. Bengis-Garber i Kushner (1981-82) opis właściwości biochemicznych:

- enzym konstytutywny wytwarzany wyłącznie przez bakterie (sinice?)
 - zlokalizowany w przestrzeni peryplazmatycznej lub/i na zewnętrznych powierzchniach błon cytoplazmatycznych
 - optimum pH 7,4-8,5
 - specyficzny wobec wiązań fosfoestrowych w pozycji 5'rybonukleotydów i dezoksyrybonukleotydów z wolną grupą OH w pozycji 3'.
- Choć jest kodowany podobnie jak fosfatazy przez region **pho** nie podlega represji i inhibicji przez ortofosforan.

Fosfomonoestrazy



1. Fosfomonoestrazy specyficzne, np. fosfomonoestrazy fosferyny, glicerolu, glukozy-1-P, glukozy-6-P.
2. fosfomonoestrazy niespecyficzne = fosfatazy

Fosfatazy alkaliczne – APA

Obecność APA stwierdzono w grzybach, bakteriach, glonach, pierwotniakach, wodzie jeziorowej, morskiej, osadach dennych, glebach.

Zwykle pojedynczy organizm wytwarza kilka izoenzymów (allogenymów)?!

Dlatego też w środowisku występuje zawsze mieszanina fosfataz: alkalicznych, kwaśnych, adaptacyjnych i konstytutywnych.

Zwykle bada się i opisuje jego właściwości **wypadkowe!**

APA glonowe – to enzymy adaptatywne, wytwarzane w odpowiedzi na deficyt ortofosforanu. Glony nie wykorzystują uwolnionych alkoholi.

APA bakteryjne:

1. część z nich ma właściwości podobne lub identyczne jak te glonowe,
2. część natomiast nie jest wrażliwa na obecność ortofosforanu w środowisku.
3. Szybkość ich syntezy jest regulowana w sposób znacznie bardziej skomplikowany, przez inne czynniki niż ortofosforan.
4. APA służą bakteriom do odzyskiwania z DOP ortofosforanu, jak i odzyskiwania łatwo przyswajalnych związków węgla organicznego.

APA bakteryjne są kłamrą spinającą szlaki dekompozycji organicznych związków węgla i fosforu.

Podsumowanie

1. uwalnianie ortofosforanu przez APA jest najbardziej wydajne w cienkiej warstwie wód powierzchniowych w okresie letniego silnego deficytu ortofosforanu w środowisku.
2. Wydaje się, że ważnym i ilościowo efektywnym szlakiem regeneracji ortofosforanu w wodach jezior jest szlak:
kwasy nukleinowe → nukleotydy → ortofosforan
realizowany przez współdziałające ze sobą różne endo i egzonukleazy oraz 5'-nukleazydazę.