

## **5. IMPORTANCIA HIDROGEOQUÍMICA DE LOS MICROORGANISMOS**

**5.1. Carbono**

**5.2. Nitrógeno**

**5.3. Fósforo**

**5.4. Azufre**

## 5.- IMPORTANCIA HIDROGEOQUIMICA DE LOS MICROORGANISMOS

Los microorganismos capaces de vivir en los acuíferos intervienen en diversos de los procesos químicos que allí ocurren.

oxidación-reducción (redox), que afectan fundamentalmente a los compuestos de nitrógeno, azufre y carbono, así como al hierro y en menor medida a otros oligoelementos

Las bacterias aerobias utilizan el oxígeno para su metabolismo, mientras que las anaerobias utilizan sulfatos, anhídrido carbónico, nitratos o compuestos orgánicos. Entre los microorganismos presentes en los acuíferos se incluyen bacterias sulfato-reductoras,

Tabla 5.1 - Procesos de oxidación de materia inorgánica que consumen oxígeno disuelto en el agua subterránea.

PROCESO	REACCIÓN
Oxidación de sulfuros.	$O_2 + \frac{1}{2} HS^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} SO_4^{2-} + \frac{1}{2} H^+$
Oxidación de hierro.	$\frac{1}{4} O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + \frac{1}{2} H_2O$
Nitrificación.	$O_2 + \frac{1}{2} NH_4^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2} NO_3^- + H^+ + \frac{1}{2} H_2O$
Oxidación de manganeso.	$O_2 + 2Mn^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons 2MnO_2(s) + 4 H^+$
Oxidación de sulfuro de hierro	$3\frac{1}{4} O_2 + FeS_2(s) + 3 \frac{1}{2} H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 2SO_4^{2-} + 4H^+$

Freeze y Cherry 1979.

El fundamento de esta participación es la necesidad de asimilar para sus funciones vitales determinados elementos presentes en el acuífero, produciendo una serie de transformaciones que originan nuevos compuestos. Además, los productos del metabolismo bacteriano ( $SH_2$ ,  $CO_2$ , ácidos orgánicos) son muy agresivos para el medio.

Los principales procesos en los que intervienen los microorganismos son los de

desnitrificantes, metanogénicas y oxidantes de sulfuros e hidrocarburos. Las tablas 5.1 y 5.2 resumen los principales procesos redox en el agua subterránea que consumen oxígeno y materia orgánica y en los que participan bacterias.

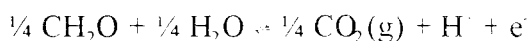
Tabla 5.2.- Procesos de redox que consumen materia orgánica y reducen compuestos inorgánicos en el agua subterránea. Freeze y Cherry 1979.

PROCESO	REACCIÓN
Desnitrificación.	$CH_2O + 4/5 NO_3^- \rightleftharpoons 2/5 N_2(g) + HCO_3^- + 1/5 H^+ + 2/5 H_2O$
Reducción de manganeso (IV)	$CH_2O + 2 MnO_2(s) + 3H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O$
Reducción de hierro (III).	$CH_2O + 4 Fe(OH)_3 (s) + 7 H^+ \rightleftharpoons 4 Fe^{2+} + HCO_3^- + 10 H_2O$
Reducción de sulfato.	$CH_2O + 1/2 SO_4^{2-} \rightleftharpoons 1/2 HS^- + HCO_3^- + 1/2 H^+$
Formación de metano.	$CH_2O + 1/2 H_2O \rightleftharpoons 1/2 CH_4 + 1/2 HCO_3^- + 1/2 H^+$

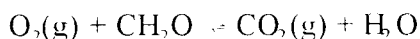
### 5.1.- CARBONO

El carbono orgánico presente en el agua subterránea puede sufrir procesos de oxidación, catalizados por bacterias o enzimas aislados, que obtienen así energía para sus funciones metabólicas.

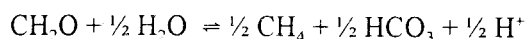
Los compuestos orgánicos que pueden aparecer en el agua son numerosos: polisacáridos, ácidos grasos, aminoácidos, fenóles. Considerando un hidrocarburo sencillo, la oxidación que ocurre es:



El proceso completo en presencia de bacterias y oxígeno molecular libre es



En condiciones extremadamente reductoras la materia orgánica puede, en presencia de bacterias, sufrir degradaciones anaeróbicas productoras de metano



La formación de metano se produce a Eh de -240 mV (pH= 7 y T= 25 °C).

### 5.2.- NITRÓGENO

La forma más estable de nitrógeno en el agua subterránea en las condiciones normales (medio francamente aerobio) es la nítrica (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). El nitrógeno llega a las aguas subterráneas procedente de las transformaciones naturales que se producen en el suelo o por aportes externos (vertidos, fertilizantes), y puede encontrarse bajo diferentes formas iónicas o moleculares. Su asimilación por los microorganismos precisa la transformación en otras formas.

Los procesos más habituales en el agua subterránea en condiciones aerobias son la formación de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (amonificación) y su transformación a nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (nitrificación). En condiciones anaerobias el proceso más

Figura 5.1.- Esquema de las transformaciones del nitrógeno.

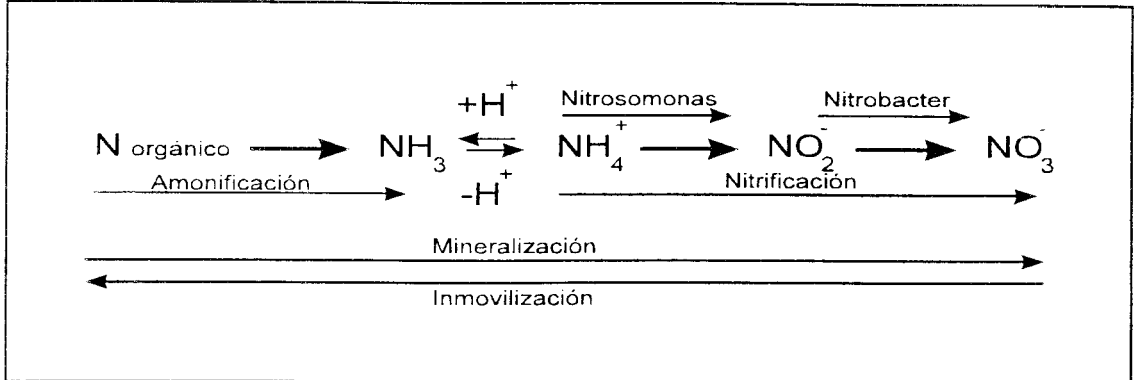
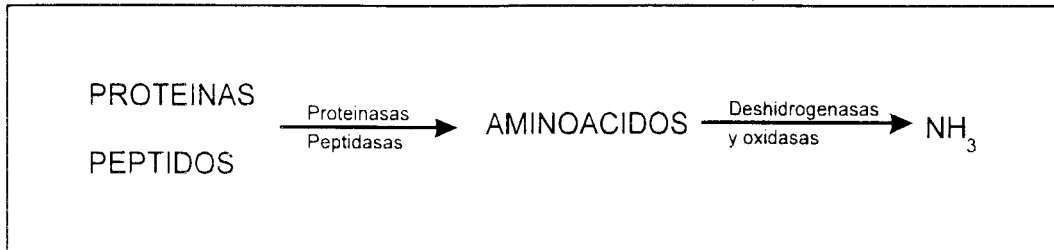


Figura 5.2.- Secuencia de amonificación de aminoácidos y proteínas.



habitual es la desnitrificación del nitrato a N<sub>2</sub>.

### AMONIFICACION

Es un proceso enzimático por el que el nitrógeno orgánico se transforma en

amoniaco (NH<sub>3</sub>). El sustrato inicial es normalmente una macromolécula (proteína, ácido nucleico) que se transforma en otros compuestos orgánicos más sencillos (aminoácidos, aminoazúcares) y posteriormente en NH<sub>3</sub>, en presencia de enzimas. Los esquemas siguientes muestran

Figura 5.3.- Secuencia de amonificación de los ácidos nucleicos.

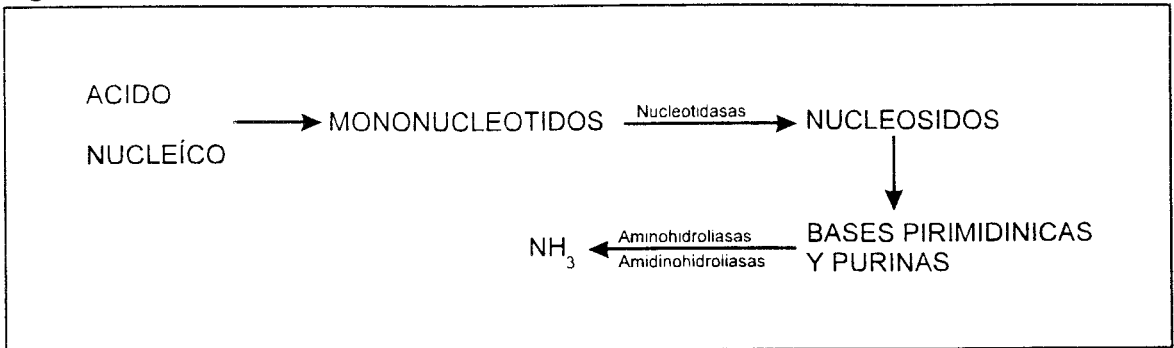
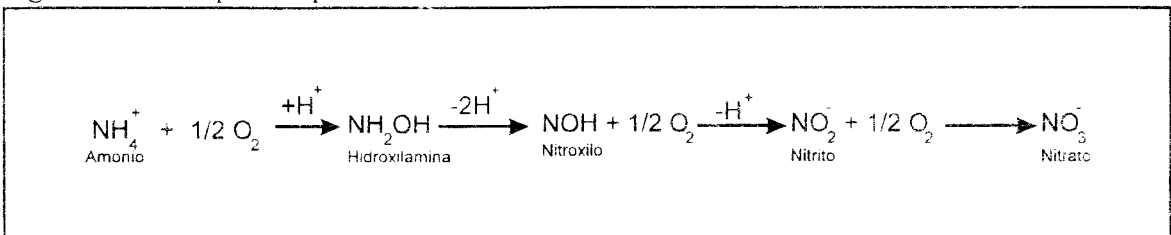


Tabla 5.3.- Bacterias nitrificantes quimioautótrofas.

GENERO	ESPECIES	HÁBITAT
Oxidación NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .		
Nitrosomonas	europaea	suelo, agua y vertidos
Nitrospira	briensis	suelo
Nitrosococcus	nitrosus	marino, suelo
	oceanus	marino
Nitrosolobus	mobilis	marino
Nitrosovibrio	multiformis	suelo
	tenuis	suelo
Oxidación NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> a NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :		
Nitrobacter	winogradskyi	suelo
Nitrospira	gracilis	suelo, agua
Nitrospira	marina	marino
Nitrococcus	mobilis	marino.

Fuente : (Stevenson, F.J. (1986)

Figura 5.4.- Etapas del proceso de nitrificación.



las transformaciones de algunos compuestos orgánicos

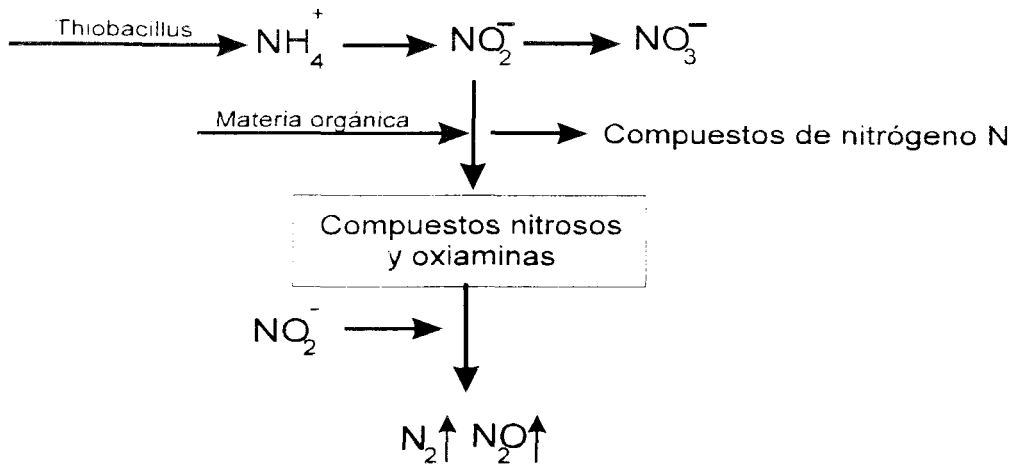
**NITRIFICACION:**

Es el proceso de oxidación del amoníaco formado en la fase anterior a nitrato. La transformación se realiza en dos etapas y en presencia de bacterias nitrificantes que utilizan la energía producida en las

reacciones para su metabolismo:

Los microorganismos implicados pertenecen a la familia de nitrobacterias autótrofas. Las especies presentes en las aguas dulces son *Nitrosomonas europaea* y *Nitrobacter winogradskyi*. Otras especies de esta familia viven en el suelo, aguas salinas y vertidos

Figura 5.5 - Quimiodesnitrificación



La oxidación de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_2^-$  parece realizarse en dos pasos, con formación de productos intermedios y con un desprendimiento de energía de 65 Kcal/mol. El paso de  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NO}_3^-$  no parece producir compuestos intermedios, generando esta oxidación una energía de 17,8 Kcal/mol.

Entre los factores que afectan al proceso de nitrificación destacan la temperatura, pH y los sustratos presentes en el agua ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). A temperaturas inferiores a 5 °C la producción de  $\text{NO}_3^-$  está muy limitada.

En condiciones normales, la oxidación de  $\text{NO}_2^-$  es un proceso muy rápido por lo que esta especie suele estar presente en concentraciones traza.

Ciertos metabolitos y compuestos orgánicos, presentes en el agua procedentes del suelo o de vertidos, son tóxicos para las

bacterias, inhibiendo determinadas etapas en las transformaciones de los compuestos de nitrógeno.

#### DESNITRIFICACION:

En condiciones anaerobias el nitrógeno en forma nítrica puede transformarse a las especies reducidas y escapar en forma gaseosa a la atmósfera.

La desnitrificación puede ser:

- Bacteriana: a partir de microorganismos desnitrificantes.
- Química: a partir del  $\text{NO}_2^-$ , por inhibición del segundo paso de la nitrificación.

En ausencia de oxígeno, determinados organismos son capaces de utilizar el oxígeno del nitrato y nitrito para su metabolismo, convirtiendo las especies de

Tabla 5.4.- Bacterias desnitrificantes mas comunes.

GÉNERO	OBSERVACIONES
Alcaligenes	Frecuente en suelos
Agrobacterium	Frecuente en suelos
Azospirillum	Capaz de fijar el nitrógeno, comunmente asociado a cesped.
Bacillus	Desnitrificante termofilo
Flavobacterium	Recientemente aislado
Halobacterium	Requiere altas concentraciones salinas
Hyphomicrobium	Vive sobre sustratos monocarbonados
Paracoccus	Crece en condiciones litotróficas y heterótrofas
Propionibacterium	Produce fermentaciones
Pseudomonas	Frecuente en suelos
Rhodopseudomonas	Bacterias fotosintéticas
Thiobacillus	Generalmente quimiautótrofas

Fuente :Stevenson F.J. (1986)

nitrógeno en  $N_2$  y  $N_2O$ .

La desnitrificación precisa que se cumplan ciertas condiciones:

- Presencia de bacterias desnitrificantes.
- Presencia de dadores de electrones (materia orgánica, compuestos de azufre reducido, hidrógeno molecular).
- Condiciones anaerobias.
- Suministro de  $NO_2^-$  y  $NO$  como aceptores de electrones.

La tabla 5.4 muestra las bacterias desnitrificantes más comunes. Los microorganismos implicados principalmente son heterótrofos y pertenecen a los géneros *Alcaligenes*, *Agrobacterium*, *Bacillus* y *Pseudomonas*. Otros secundarios son autótrofos (*Thiobacillus*).

La desnitrificación bacteriana ocurre en una serie de etapas:



Algunas bacterias no son capaces de reducir el gas  $N_2O$  a  $N_2$ , y el óxido de nitrógeno escapa como tal a la atmósfera.

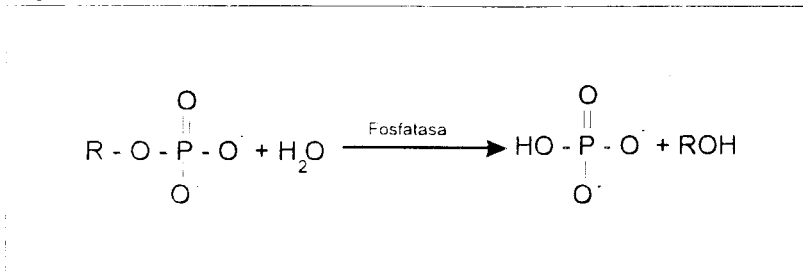
El primer paso del proceso de desnitrificación ( $NO_3^- \rightarrow NO$ ) está catalizado por la enzima nitratorreductasa.

En la reducción de  $NO_2^-$  a  $NO$  intervienen dos tipos de enzimas: citocromo Cd y una proteína de Cu.

Las condiciones adecuadas para que se produzca la desnitrificación bacteriana son:

- Temperaturas superiores a 25 °C. Por debajo de 2 °C cesa la actividad.

Figura 5.6.- Acción del enzima fosfatasa.



- pH neutros

-Aporte de materia orgánica descomponible.

En determinadas condiciones la presencia de compuestos tóxicos para *Nitrobacter* inhibe el paso de  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NO}_3^-$ , produciendo concentraciones elevadas de  $\text{NO}_2^-$ , que por procesos de quimiodesnitrificación puede pasar a las fases gaseosas. Estas reacciones se ven favorecidas a pH bajos. La figura 5.5 esquematiza este proceso.

---

### 5.3.- FÓSFORO

---

El fósforo no suele aparecer en el agua subterránea en contenidos altos, debido a su gran tendencia a formar complejos insolubles con cationes di- y trivalentes y ser adsorbido por los coloides del suelo

Las plantas extraen el fósforo del suelo por solubilización de los minerales, con la intervención de microorganismos, en función de sus necesidades, por lo que no se producen cantidades importantes de excedentes solubles en el agua que se infiltra

La intervención de microorganismos en el ciclo del fósforo ocurre en tres sentidos:

- Descomposición de compuestos orgánicos de P, con formación de fosfatos inorgánicos

- Inmovilización de fosfatos en el material celular de las plantas

- Solubilización del fósforo mineral

En el paso final de la conversión de P orgánico a fosfatos inorgánicos en los suelos intervienen enzimas fosfatasas. En los suelos existen dos tipos principales:

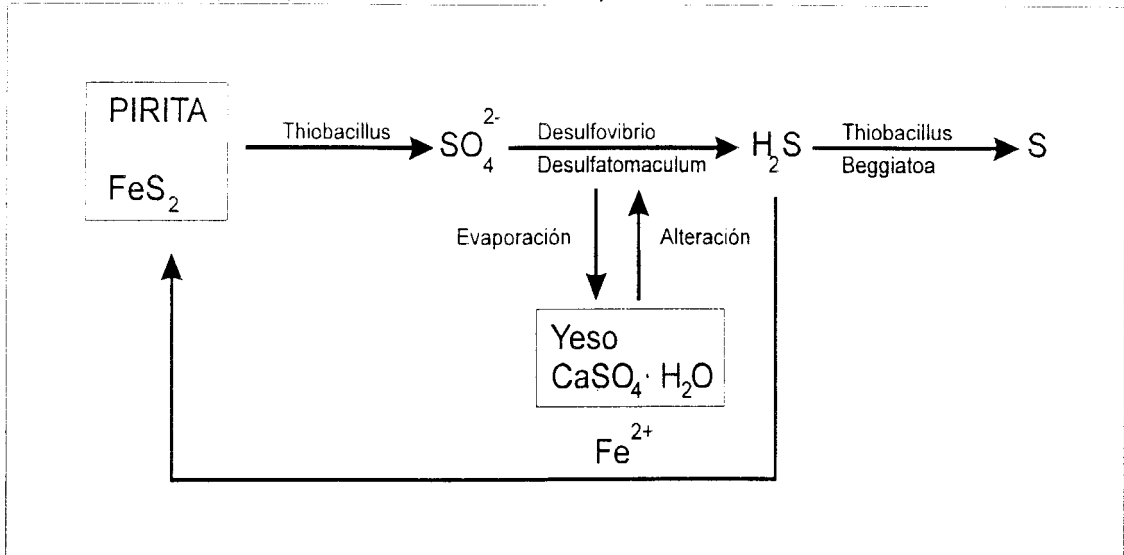
- Fosfatasas ácidas, cuya actividad óptima ocurre a pH de 4 a 6.

- Fosfatasas alcalinas, cuyo pH óptimo es de 9 a 11.

Los fosfatos insolubles de Fe, Al y Ca pueden liberarse a formas solubles por acción de ácidos orgánicos y quelatos producidos en la descomposición de la materia orgánica, en la que intervienen microorganismos, y los productos excretados por las raíces de las plantas.



Figura 5.7.- Principales procesos redox de los compuestos del azufre.



#### 5.4.- AZUFRE

El azufre contenido en el suelo procede principalmente de la pirita (FeS<sub>2</sub>) presente en las rocas ígneas. La alteración de estos materiales oxida la pirita a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que es incorporado a la materia orgánica del suelo y asimilado por microorganismos y plantas. En zonas áridas se produce la precipitación del azufre como yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) y epsomita (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). El agua que percola a través del suelo disuelve los sulfatos y los transporta hacia los acuíferos.

Además del importante proceso de asimilación del azufre por los microorganismos, como elemento fundamental para su metabolismo, los compuestos orgánicos de azufre están sujetos a una serie de fenómenos de

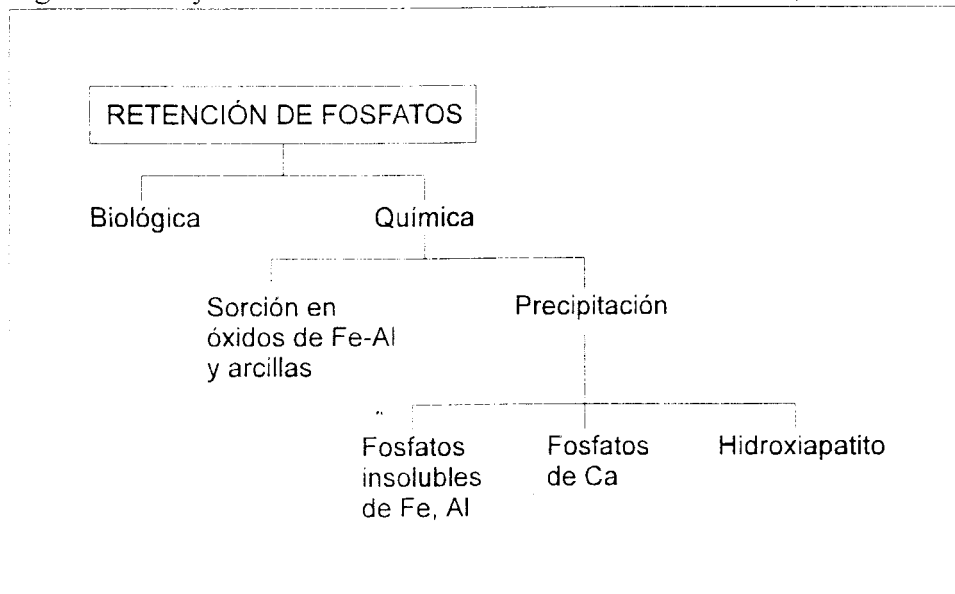
oxidación-reducción, en la mayoría de los cuales intervienen microorganismos.

Los microorganismos implicados en la oxidación del azufre presentes en el suelo son del género *Thiobacillus*. En el medio acuático destacan las bacterias *Beggiatoa* y *Thiotrix* y las bacterias fotosintéticas *Thiospirillum* y *Thiocystis*.

En el género *Thiobacillus* destacan: *T. thiooxidans* y *T. ferrooxidans*, responsables de los procesos bacterianos que afectan a los sulfuros y sulfatos de hierro. Ambos microorganismos se desarrollan en ambientes muy ácidos (pH 2,0 a 3,5). Algunas de las reacciones en las que intervienen estas bacterias se muestran en la figura 5.9.

La reducción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mediante microorganismos se produce por dos mecanismos:

Figura 5.8. - Fijación de fosfatos en el suelo. (Stevenson F.J. 1986)



- Inmovilización por asimilación del azufre en las células de los microorganismos.
- Reducción respiratoria, en medios anaerobios, que libera H<sub>2</sub>S.

sulfuros metálicos, en especial de Fe<sup>2+</sup>. Producen alteración de las aguas naturales; su presencia se manifiesta por coloraciones negras y olor a sulfhídrico.

Las bacterias anaerobias capaces de reducir SO<sub>4</sub><sup>-</sup> a H<sub>2</sub>S pertenecen a dos géneros: *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*. El SO<sub>4</sub> es utilizado por estos microorganismos en sustitución del O<sub>2</sub>, para metabolizar el carbono. Los mecanismos sulfatorreductores juegan un importante papel en la precipitación de

Figura 5.9.- Principales reacciones de los compuestos de azufre.

