

EL AZUFRE EN LAS PLANTAS

Dr. Adalberto Benavides

Departamento de Horticultura, UAAAN, Saltillo 25315 México

1998

INTRODUCCION

Puede decirse que el azufre es un elemento olvidado. A pesar de ser requerido por las plantas en cantidades parecidas a las del fósforo (Tisdale, 1990) no se le considera un macroelemento; a pesar de ser tan importante como el nitrógeno en la determinación de la cantidad y calidad de la biomasa de un cultivo (Rending et al., 1976; Reuveny et al., 1980; Rennenberg, 1984) se le clasifica aún en muchos textos como "elemento secundario". El azufre es también, en sus diferentes formas gaseosas, un elemento importante en la regulación del nivel de O₂ en la atmósfera (Huxtable, 1986).

El azufre es uno de los elementos más abundantes sobre la Tierra y es un elemento esencial para los seres vivos. El azufre pertenece al grupo VIA del sistema periódico en donde se encuentra junto con el oxígeno, el selenio, el telurio y el polonio; en forma natural el azufre es una mezcla de los cuatro isótopos ³²S, ³³S, ³⁴S y ³⁵S. La abundancia natural de cada uno de ellos es de 95.1%, 0.74%, 4.2% y 0.016%, respectivamente (Huxtable, 1986; Wainwright, 1984). El azufre se encuentra en estados de oxidación que van desde +6 hasta -2 (**Cuadro 1**), siendo el estado más oxidado (SO₄⁻) el generalmente utilizado por las plantas como fuente de azufre del suelo.

Cuadro 1. Estados de oxidación del azufre (Huxtable, 1986).

Estado de oxidación	Ejemplo	Fórmula	Δ G (kJ mol ⁻¹)*
+6	Sulfato	SO ₄ ⁻²	0
+5	Ditionato	S ₂ O ₆ ⁻²	139
+4	Sulfito	SO ₃ ⁻²	200
+4	Disulfito	S ₂ O ₅ ⁻²	-
+3	Ditionito	S ₂ O ₄ ⁻²	327
+2	Tiosulfato	S ₂ O ₃ ⁻²	497
0	Azufre elemental	S	502
-2	Sulfuro	S ⁻²	715

* Energía liberada al oxidarse el compuesto formando 1 mol de sulfato.

Para estar disponibles para las plantas las formas reducidas de azufre deben ser primero oxidadas; este cambio en el estado de oxidación del azufre desde el extremo reducido hasta el oxidado es una actividad realizada principalmente por microorganismos del suelo (que pueden ser especialistas o no), presentando el conjunto de reacciones un esquema análogo al encontrado para el nitrógeno (**Figura 1**) (Wainwright, 1984; Huxtable, 1986).

En términos de las reacciones microbianas reductivas y oxidativas las formas más importantes del azufre son el sulfuro, el tiosulfato, el sulfito, el sulfato y los politionatos ditionato y ditionito (Wainwright, 1984).

CICLO BIOLÓGICO DE AZUFRE

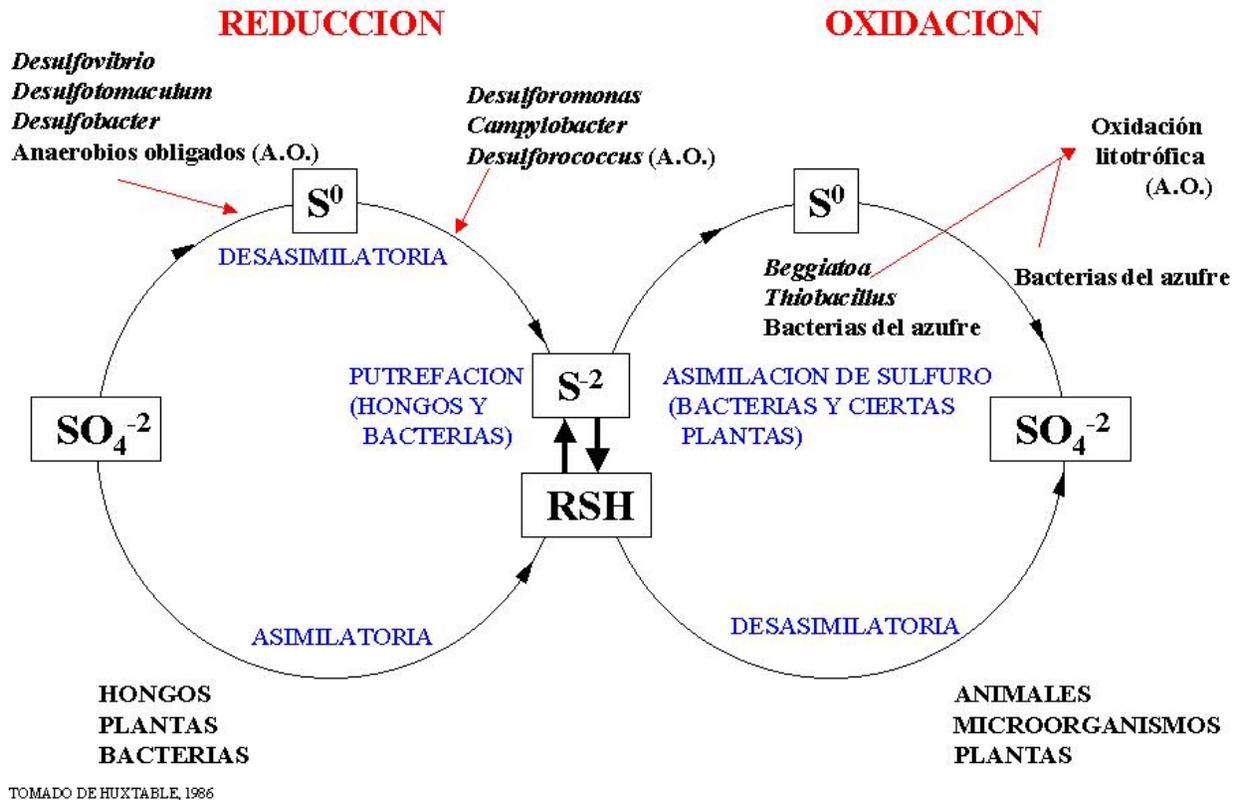


Figura 1. Ciclo del azufre mostrando los cambios en los estados de oxidación y los microorganismos responsables.

Las formas y cantidades de azufre presentes son muy variables de un suelo a otro y las condiciones encontradas van desde deficiencia hasta exceso. Como regla general, un suelo con menos de $14 \mu\text{g g}^{-1}$ (ppm) de SO_4^{-2} soluble se considera un suelo deficiente en azufre disponible para las plantas (Wainwright, 1984; Rennenberg, 1984). El azufre en forma inorgánica es generalmente mucho menos abundante que el azufre en forma orgánica en la mayor parte de los suelos agrícolas, a excepción de los suelos secos, en donde puede ocurrir lo contrario (Wainwright, 1984).

IMPORTANCIA BIOLÓGICA DEL AZUFRE

Los compuestos biológicos en donde se involucra el azufre son diversos en tipo y complejidad; van desde moléculas pequeñas a medianas (muchas de ellas con olores y sabores característicos), hasta proteínas y otros polímeros. Se sabe que aproximadamente un 40% de las enzimas (entre ellas ferredoxinas, nitrogenasas, etc.) dependen para su actividad catalítica de la presencia de grupos sulfhidrilo (SH). Dichos grupos SH proporcionan sitios de unión para metales tóxicos o fisiológicamente importantes, se relacionan con la destoxicación de drogas diversas y se ven involucrados en numerosas reacciones **redox** debido a su relativa facilidad de oxidación. También se sabe que la estructura terciaria y cuaternaria de muchas proteínas es resultado de la presencia de puentes disulfuro (-S-S-) formados por la oxidación de grupos SH de la cisteína, un aminoácido azufrado que, junto con la metionina, es factor clave en determinar el valor nutricional de las plantas (Huxtable, 1986) así como elemento central en el metabolismo del azufre en todos los organismos (Scott y Eagleson, 1988).

Productos tan importantes como los antibióticos β -lactámicos (penicilinas, cefalosporinas y cefamicinas) poseen un átomo de azufre derivado de la cisteína. El compuesto azufrado conocido como **SAM** (S-adenosil-l-metionina) es el agente metilante más importante conocido en todos los organismos (Figura 2); las reacciones de transmetilación mediadas por

SAM son clave en la regulación de la expresión génica y de la actividad de diversas enzimas así como en la producción de antibióticos (Scott y Eagleson, 1988).

SAM **S-ADENOSIL-L-METIONINA**

**EL AGENTE DE METILACION MAS
IMPORTANTE DEL METABOLISMO
CELULAR.**

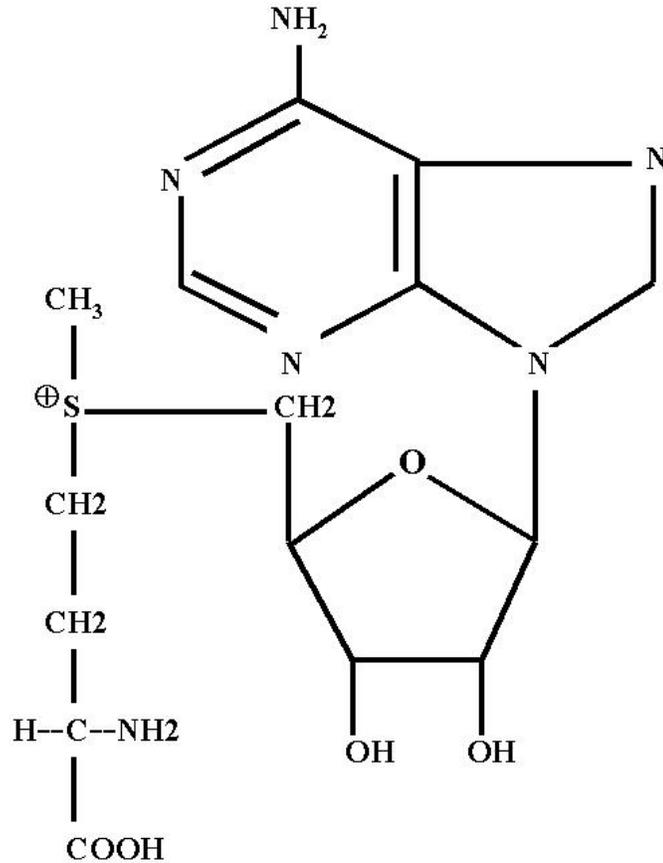


Figura 2. S-adenosil-l-metionina.

ABSORCION Y ASIMILACION DE AZUFRE POR LAS PLANTAS

Si no se toma en cuenta la absorción de dióxido de azufre (SO₂) de la atmósfera, actividad que puede representar un aporte importante de azufre para muchas plantas (Wainwright, 1984; Rennenberg, 1984), la mayor parte del azufre tomado por las plantas del suelo es absorbido en forma de SO₄⁻² e incorporado al aminoácido cisteína en los tejidos fotosintéticos. La **reducción asimilativa** del azufre del sulfato es un proceso dependiente de la luz llevado a cabo en los cloroplastos (Anderson, 1981; Rennenberg et al., 1982).

En las plantas se ha encontrado una estrecha relación entre el estado nutricional del nitrógeno y el del azufre (Rendig et al., 1976; Reuveny et al., 1980), y esto no es sorprendente si se considera que aproximadamente el 80% del nitrógeno y azufre incorporados en compuestos orgánicos de las plantas lo hacen en las proteínas cuando ambos elementos se encuentran en proporciones adecuadas. A este respecto Rennerberg (1984) menciona:

"Por lo tanto, la composición de la proteína determina en gran extensión la proporción entre el azufre y el nitrógeno orgánicos de las plantas. Este cociente $S_{orgánico}/N_{orgánico}$ se encuentra en el rango de 0.025 (leguminosas) a 0.032

(gramíneas), y es relativamente constante de una especie a otra. Esta constancia aparentemente es conseguida a través de un control acoplado de la reducción de nitrógeno y azufre. Como consecuencia de esto, la cantidad real de azufre requerido por una planta es fuertemente dependiente del aporte nitrogenado de la misma"

La absorción de sulfato por las raíces es, en su mayor parte, un proceso metabólico mediado por proteínas acarreadoras las cuales son sujetas a un control negativo de su actividad por medio del monitoreo de la concentración intracelular de sulfato y de los productos del metabolismo del azufre. Sin embargo, tal parece que dichos mecanismos regulatorios son incapaces de evitar la presencia de SO_4^{-2} intracelular en exceso (Rennenberg, 1984). Como resultado de esto las plantas presentan mecanismos alternos de regulación como el descrito en el modelo de Rennenberg et al. (1982) en forma de un ciclo intracelular del azufre el cual, según los autores, tendría como función la regulación de la cantidad de cisteína libre en las células.

BENEFICIOS DE LA FERTILIZACION CON AZUFRE

Los requerimientos de azufre por los cultivos son variables de acuerdo al tipo de suelo en que crecen así como a la cantidad de biomasa acumulada por las plantas. Además de los incrementos en el rendimiento la fertilización con azufre puede dar lugar a los siguientes efectos favorables (Wainwright, 1984):

- a). Incremento en la concentración de proteína cruda en forrajes.
- b). Disminución en el valor del cociente N:S así como en la concentración de nitrato libre en los forrajes.
- c). Mejoramiento de la calidad harinera de los cereales.
- d). Incremento en el contenido de aceite en oleaginosas.
- e). Mayor uniformidad y calidad de hortalizas.
- f). Mayor vida útil de parcelas de leguminosas forrajeras.
- g). Aumento en la calidad comercial de árboles de navidad.
- h). Incremento en la resistencia al frío.
- i). Incremento en la tolerancia a la sequía.
- j). Control de ciertos patógenos del suelo.
- k). Aumento en la tasa de descomposición de los residuos vegetales y abono verde.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Anderson, J.W. 1981. Light-energy-dependent processes other than CO_2 assimilation. In: The Biochemistry of Plants vol. 8. Photosynthesis. Academic Press, Inc. New York. Pp. 473-500.

Huxtable, R.J. 1986. Biochemistry of Sulfur. Plenum Press, New York.

Rendig, V.V., C. Oputa and E.A. McComb. 1976. Effects of sulfur deficiency on non-protein nitrogen, soluble sugars, and N/S ratios in young corn (*Zea mays* L.) plants. Plant Soil 44:423-437.

Rennenberg, H. 1984. The fate of excess sulfur in higher plants. Annu. Rev. Plant Physiol. 35:121-153.

Rennenberg, H., J. Sekija, L.G. Wilson, P. Filner. 1982. Evidence for an intracellular sulfur cycle in cucumber leaves. *Planta* 154:516-524.

Reuveny, Z., D.K. Dougall and P.M. Trinity. 1980. Regulatory coupling of nitrate and sulfate assimilation pathways in cultured tobacco cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77:6670-6672.

Scott, T. And M. Eagleson. 1988. *Concise Encyclopedia of Biochemistry*. Walter de Gruyter & Co., Berlin.

Tisdale, S.L., W.L. Nelson and J.D. Beaton. 1990. *Soil Fertility and Fertilizers*. Macmillan Publishing Company, New York.

Wainwright, M. 1984. Sulfur oxidation in soils. *Adv. Agron.* 37:349-396.

ACTIVIDADES DE REDUCCION Y ASIMILACION DE AZUFRE INORGANICO ACOPLADAS A LA FOTOSINTESIS (Anderson, 1981)

La forma de azufre mayormente disponible para las plantas en el ambiente edáfico y atmosférico es el sulfato inorgánico. Mucho del azufre presente en exudados del tallo ocurre como sulfato, sugiriendo que la asimilación de sulfato en el tejido radical es relativamente poco importante. Aunque los tejidos no fotosintéticos asimilan sulfato, se sabe ahora que los cloroplastos de las células fotosintéticas constituyen el sitio más importante para la asimilación reductiva del sulfato en cisteína, el cual es el intermediario principal para la síntesis de otros metabolitos que contienen azufre. En los cloroplastos aislados la asimilación de sulfato es dependiente de la luz; esto puede seguirse como consecuencia de los requerimientos de ATP y Fd_{red} que son reportados por las reacciones dependientes de la luz.

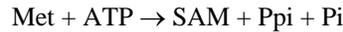
La teoría actual acerca de la asimilación de sulfato se resume en las **Figuras 3 y 4**. En ella se muestran vías separadas para la asimilación reductiva del sulfato y del sulfito exógenos. Esta propuesta surge de los análisis de mutantes de *Chlorella* realizados por Schiff y Hodson (1973) y Schmidt et al. (1974). En particular, los extractos del mutante sat_2 de *Chlorella*, incapaz de asimilar azufre a partir del sulfato, catalizan la reacción de sulfito libre a sulfuro libre pero no catalizan la reducción de $G-S-^{35}SO_3^-$ ó $AP^{35}S$ a $H_2^{35}S$ intercambiable unido a proteína. Por esta razón, el flujo de azufre desde sulfato exógeno vía el sistema acarreador (**Figura 3**) es llamado la "vía ligada" mientras que la incorporación de sulfito exógeno involucra la "vía libre" o "vía no ligada". Aunque el sulfito exógeno es realmente reducido y asimilado en cisteína, Schiff y Hodson (1973) y Schmidt et al. (1974) propusieron que la vía no ligada es esencialmente un mecanismo para la destoxificación del sulfito producido en reacciones alternas durante la reducción del sulfato en la vía ligada. Además, la capacidad de flujo de azufre de la vía libre de los cloroplastos en relación al flujo de carbono asociado con la asimilación de CO_2 se encuentra muy en exceso en relación al valor predicho para la cantidad de azufre relativa al C en la biomasa vegetal.

A pesar de la función de la vía libre es claro que la sulfito reductasa se localiza en los cloroplastos. En relación a ello fue demostrado (Ng y Anderson, 1979) que los cloroplastos aislados de frijol catalizan la reducción de sulfito dependiente de la luz con una tasa aproximada de $6 \mu\text{mol mg cloroplasto}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y que, en presencia de O-acetilserina acetato (OAS), el sulfuro producido en esta reacción es rápidamente asimilado en cisteína por la cisteína sintasa cloroplástica. En consideración al requerimiento de luz para la sulfito reductasa se supone que involucra la reducción dependiente de la luz de Fd_{ox} ya que se ha reportado que la sulfito reductasa de espinaca es ferredoxina-específica. Como puede predecirse a partir de la **Figura 3**, la incorporación de sulfuro libre en cisteína es dependiente de luz aunque el origen del OAS consumido en esta reacción (el cual se supone funciona como aceptor de sulfuro *in vivo*) es desconocido.

Con respecto a la vía ligada de asimilación de sulfato, se sabe que las siguientes enzimas se encuentran en los cloroplastos: ATP sulfurilasa, APS sulfotransferasa, tiosulfonato reductasa y cisteína sintasa aunque el uso del sulfuro ligado (acarreador -S-S-, **Figura 3**) como sustrato para la última enzima no ha sido estudiado. Los trabajos realizados acerca de la tiosulfonato reductasa sugieren que esta enzima se encuentra asociada a membranas.

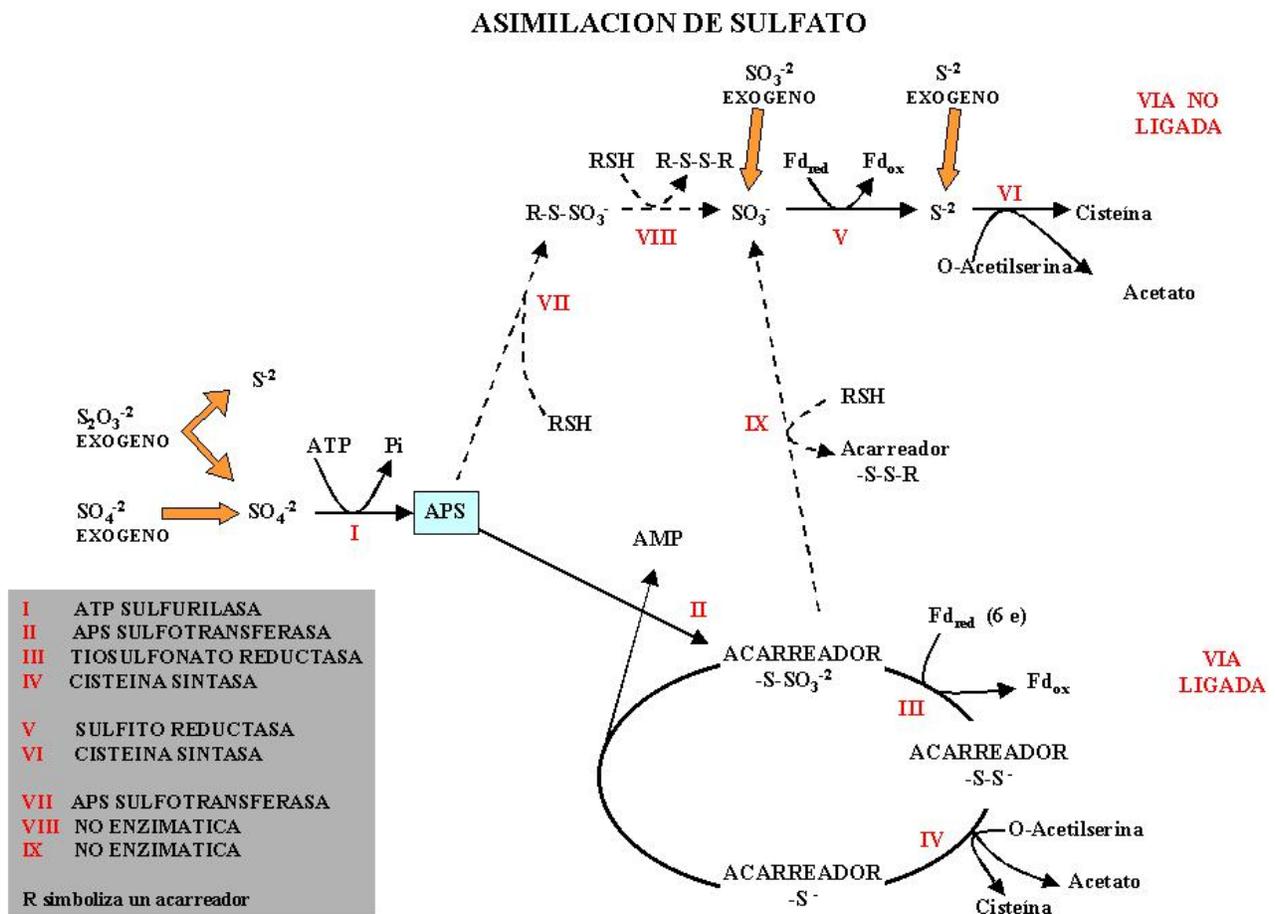
Definición de Asimilación de Sulfato: Asimilación reductiva del azufre inorgánico oxidado que da lugar a la biosíntesis de l-cisteína. La asimilación de sulfato es una propiedad de las plantas y las bacterias; los animales y los protozoarios solo pueden llevar a cabo el primer paso de la asimilación de sulfato, es decir, la activación del sulfato.

SAM: S-Adenosil-L-metionina (S-Ado-Met). Un compuesto sulfurado reactivo que es el mayor agente metilante en el metabolismo celular. Se forma por la activación de L-metionina con ATP:



El residuo de adenosina del ATP es transferido a la metionina.

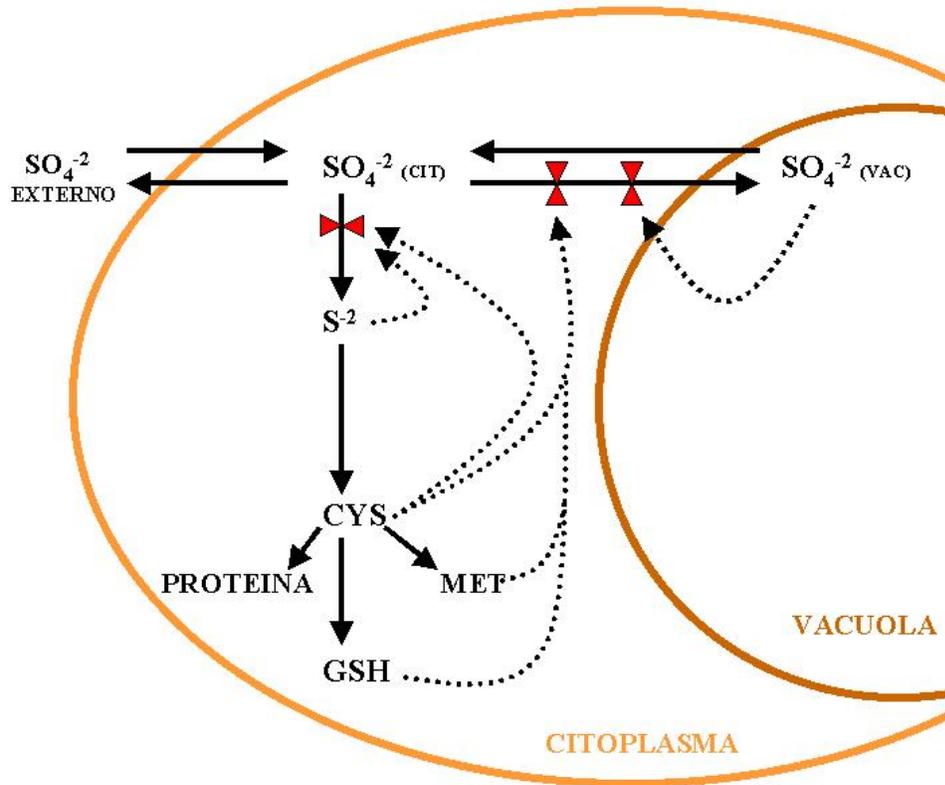
La reacción de transmetilación produce S-adenosil-L-homocisteína, en adición al producto metilado ya mencionado. La S-adenosil-L-homocisteína puede reconvertirse a SAM después de su rompimiento en adenosina y L-homocisteína, el cual es el sustrato para la dimetil-tetin-homocisteína metiltransferasa.



Anderson, 1981

Figura 3. Resumen de las vías libre y ligada para la asimilación de azufre inorgánico. La secuencia de reacciones catalizadas por (I) ATP sulfurilasa, (II) APS sulfotransferasa, (III) tiosulfonato reductasa y (IV) cisteína sintasa constituyen la vía ligada. La secuencia de reacciones catalizadas por (V) sulfito reductasa y (VI) cisteína sintasa constituyen la vía libre. No es claro como las reacciones (IV) y (VI) son catalizadas por la misma enzima. Las reacciones mostradas con líneas discontinuas representan reacciones alternas de la vía ligada que pueden dar lugar a la formación de sulfito libre. Las reacciones (VIII) y (IX) son no enzimáticas pero la reacción (VII) es catalizada por la APS sulfotransferasa. El APS (adenosina 5'-fosfosulfato) es resultado de la activación del sulfato con ATP.

MODELO DEL FLUJO CELULAR DE SULFATO



Remmenberg, 1984

Figura 4. Flujo celular del sulfato en tejidos vegetales. Los compartimientos mostrados en el diagrama son el citoplasma (CIT) y la vacuola (VAC). MET es metionina, CYS es cisteína y GSH es el tripéptido glutatión. Las figuras color rojo indican los sitios de regulación.