

PUBLICACIÓN CONTINUA

ARTÍCULO DE REVISIÓN

© 2022 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 25: 1-14, 2022.

<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2022.523>

La mineralización e inmovilización microbiana determinan la dinámica del azufre en el suelo

Atzintli Paniagua-Vargas^{1,2} y Felipe García-Oliva^{2*}

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencias Biológicas, Unidad de Posgrado, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Ecosistemas y Sustentabilidad, Lab. de Biogeoquímica de suelos, Antigua Carretera a Pátzcuaro # 870, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, 58190, Morelia, Michoacán, México.

E-mail: *fgarcia@cieco.unam.mx

RESUMEN

El azufre (S) es un nutriente esencial para los seres vivos, sin embargo, existen pocos trabajos sobre su dinámica en el suelo y sobre la importancia de la intervención de los microorganismos en la transformación de las moléculas de S. Esta revisión tiene como objetivo analizar la trascendencia de dos procesos que regulan la dinámica de este elemento: la mineralización en la que intervienen diversas enzimas y la inmovilización que atañe a la adquisición de compuestos con azufre, ambos determinantes en la biodisponibilidad de este elemento, relativa a su abundancia y a sus propiedades, que en gran medida realiza la comunidad microbiana del suelo (CMS). Lo anterior, con la finalidad de mostrar además de los pormenores de la capacidad bioquímica de estos mecanismos, el valor de su función en la naturaleza y su relevancia para la conservación del suelo, a través de un manejo adecuado del mismo.

Palabras clave: adquisición, comunidad microbiana del suelo, enzimas, transportadores de membrana, sulfato.

Microbial mineralization and immobilization determine sulfur dynamic in soil

ABSTRACT

Sulfur (S) is considered an essential nutrient for “LIVING BEINGS”, there are few studies that comprehensively analyze the dynamics of S in the soil and the role of microorganisms in the transformation of molecules with S. This review aims to analyze two key processes of S dynamics in soil: mineralization and immobilization. These processes are critical in the soil bioavailability of S and are carried out by the soil microbial community (CMS). All of the above, in order for the reader to acquire a comprehensive vision of mineralization and immobilization processes of S and notice the importance of these processes for the appropriate soil management.

Key words: acquisition, soil microbial community, enzymes, membrane transporters, sulfate.

Artículo recibido el 18 de mayo del 2022.

Artículo aceptado el 06 de diciembre del 2022.

INTRODUCCIÓN

El azufre (S) es un elemento necesario para la vida y se encuentra presente en todos los organismos vivos, desde los procariotas y los eucariotas, hasta los unicelulares y los pluricelulares (Santana, Dias, González & Cruz, 2021). En todo organismo, el S es necesario para la síntesis de los aminoácidos, las proteínas, las enzimas, los cofactores y las vitaminas esenciales (Kertesz & Mirleau, 2004). El contenido de S en las plantas y en los microorganismos representa un 0.5% del peso seco, en tanto que para los tejidos animales se estima en un 1.3% (Plante, 2007). Las funciones que desempeña el S son multifacéticas, por esto los compuestos que derivan de él son biológicamente activos, altamente diversos por su complejidad y su tipo.

El suelo representa uno de los almacenes más dinámico de los ecosistemas terrestres, por contener una gran variedad de vida, desde microorganismos, hasta plantas y animales (Tabatabai & Freney, 1986). En él, los nutrientes, incluyendo el S, son reciclados a través de diferentes procesos biogeoquímicos que dan lugar a diversas formas químicas, que se encuentran en continua transformación. La naturaleza y distribución de los compuestos con S depende de diversos factores, entre ellos destacan las propiedades del suelo, las condiciones ambientales y la composición de la comunidad microbiana (Santana *et al.*, 2021). Esta revisión se enfoca en la mineralización e inmovilización del S, cuyos procesos son modulados por las enzimas que produce la comunidad microbiana (CMS).

FORMAS QUÍMICAS DEL AZUFRE EN EL SUELO

El S es químicamente muy activo, debido a sus estados de oxidación, desde -2 hasta +6, lo que da lugar a que se combina con una gran variedad de elementos químicos y forma diversos compuestos (Brimblecombe, 2013), que son susceptibles a transformaciones redox, ya sea en el suelo, el aire y el agua, y principalmente en los organismos vivos. Por la diversidad de los compuestos, este apartado se centra en su estudio y aunque la concentración de este elemento normalmente no es elevada, varía en función del tipo y uso del suelo (Tabla I).

Formas inorgánicas del azufre en el suelo

Las moléculas inorgánicas con S del suelo pueden tener estados de oxidación variables como se mencionó en líneas anteriores (Tabla II). Sin embargo, la forma dominante es el sulfato (SO_4^{2-} , 63%), seguida del S elemental (S^0) y el sulfuro (S^{2-}), las últimas dos en menor proporción en suelos no saturados de agua (Zehnder & Zinder, 1980).

El sulfato representa la forma química más móvil del S inorgánico y constituye la fuente más importante para las plantas. Existen dos formas de sulfato: una primera forma es la disuelta en la solución del suelo y la segunda es la no disponible; ya sea adsorbido en las partículas del suelo o precipitado químicamente (Barber, 1995). La concentración

de sulfato en la solución del suelo continuamente se modifica en función a los procesos citados de adsorción y desorción química, así como el balance entre la absorción por los organismos (plantas y microorganismos), y las entradas de S por fertilización y por mineralización microbiana (Scherer, 2009). La mayor concentración del S está en los horizontes superficiales del suelo (Castellano & Dick, 1990), debido a la mineralización microbiana del S contenida en la materia orgánica, así como por la aplicación de los fertilizantes (Eriksen, Lefroy & Blair, 1995).

Es de suma importancia no perder de vista que las especies inorgánicas del S son continuamente transformadas por reacciones redox, derivadas de los procesos biológicos o

Tabla I. Tipo de suelo y contenido total de azufre para algunas ubicaciones (Plante, 2007; Eaton, 1922).

Ubicación	Tipo de suelo	Azufre total (µg/g)
Saskatchewan, Canadá	Agricultura	88-760
Hawai, EUA	Ceniza volcánica	180-2200
Oriente de Australia	Agricultura	38-545
Columbia Británica, Canadá	Pastizal	286-928
	Bosque	162-2328
	Agricultura	214-438
Brasil	Agricultura	43-398
	Bosque	83

Tabla II. Formas químicas del azufre inorgánicas en el suelo (Jørgensen *et al.*, 2019; Plante, 2007; Zehnder & Zinder, 1980).

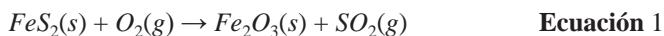
Estado redox del azufre	Nombres	Fórmulas químicas
S^{+6}	Sulfato	SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2SO_4
	Trióxido de azufre (g)	SO_3
S^{+4}	Sulfito †	SO_3^{2-} , HSO_3^- , H_2SO_3
	Dióxido de azufre (g)	SO_2
S^{+5} a S^{+2}	Politionatos †	$\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ (n=2-5)
S^{+5} o S^{-1}	Tiosulfato †	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
S^0	Azufre elemental †	S_8
S^0 o S^{-2}	Polisulfuro	S_n^{2-} (n=3-6)
S^{-2}	Sulfuro	S^{-2} , HS^- , H_2S

(+) Nivel de oxidación (-)

† Tambien llamadas especies de azufre intermedias.

los fisicoquímicos (Santana *et al.*, 2021). En particular, las especies de S intermedias (sulfito, politionatos, tiosulfato y S elemental, Tabla II) son producto de la oxidación fisicoquímica (por ejemplo, en presencia de Fe^{3+}) o biológica del sulfuro. Sin embargo, estos intermediarios se caracterizan por ser químicamente inestables, ya que generalmente se oxidan hasta sulfato (Jørgensen, Findlay & Pellerin, 2019).

Los principales procesos que permiten la entrada del S inorgánico en el suelo son los siguientes: 1) erosión e intemperismo; 2) deposición húmeda y seca de S; y 3) S de origen volcánico (Zehnder & Zinder, 1980; Kellogg, Cadle, Allen, Lazarus & Martell, 1972). El intemperismo de materiales con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o pirita (FeS_2) libera S al suelo, tanto en las formas oxidadas como en las reducidas, en proporción 3:2. En función de las condiciones ambientales, el yeso se disocia en iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} , para incorporarse a la solución del suelo. En cambio, la pirita se oxida para producir Fe_2O_3 y H_2SO_4 ; sin embargo, la oxidación parcial (condiciones con baja concentración de oxígeno) produce SO_2 que puede ser liberado a la atmósfera (Zehner & Zinder, 1980; (Ecuación 1):



La deposición húmeda y seca de los compuestos con S que provienen de la atmósfera depende, en gran medida, de las tasas de contaminación y las condiciones ambientales (Kellogg *et al.*, 1972), así como de la composición de las comunidades vegetales y microbianas del suelo (Warneck, 1999). Por ejemplo, suelos cercanos a las ciudades reciben más S particulado por deposición seca que el proveniente por la deposición húmeda disuelto en la lluvia (Plante, 2007).

Formas orgánicas del azufre en el suelo

Los compuestos orgánicos con S corresponden a la forma más abundante que se puede encontrar en los suelos, pues constituyen más del 90% del total edáfico (Brimblecombe, 2013; McGill & Cole, 1981). Por consiguiente, el S es considerado una parte importante de la materia orgánica (Scherer, 2009); además, la cantidad de este se correlaciona positivamente con las concentraciones de C orgánico y N total del suelo (Wang, Solomon, Lehmann, Zhang & Amelung, 2006).

Las moléculas orgánicas con S en el suelo comprenden una mezcla heterogénea de formas químicas, en las cuales se presenta con distintos estados de oxidación y constituye la materia orgánica humificada y la biomasa microbiana (Kertesz & Mirleau, 2004). Además, poco se sabe acerca de la identidad química de los compuestos orgánicos con S específicos que se encuentran en los distintos tipos de suelo, por estar sujetos a variables que dependen de los microorganismos (con relación al metabolismo y a la composición celular), a los residuos vegetales y animales que pueden estar parcialmente descompuestos y transformados, así como a los complejos arcillosos (Eriksen *et al.*, 1995).

A pesar de la alta complejidad de los compuestos orgánicos de S en el suelo, se han realizado esfuerzos para su clasificación y mejor entendimiento. Tradicionalmente, se diferencian en dos grupos principales de moléculas orgánicas (Figura 1; Tabatabai & Freney, 1986): el S enlazado a carbono (C-S) que comprende más del 30% del S orgánico y los ésteres de sulfato (C-O-S), que representan entre el 30 y el 75% del S orgánico (Scherer, 2009; Fitzgerald, 1976). Debido a que el contenido de ésteres de sulfato se determina a través de una reducción con ácido

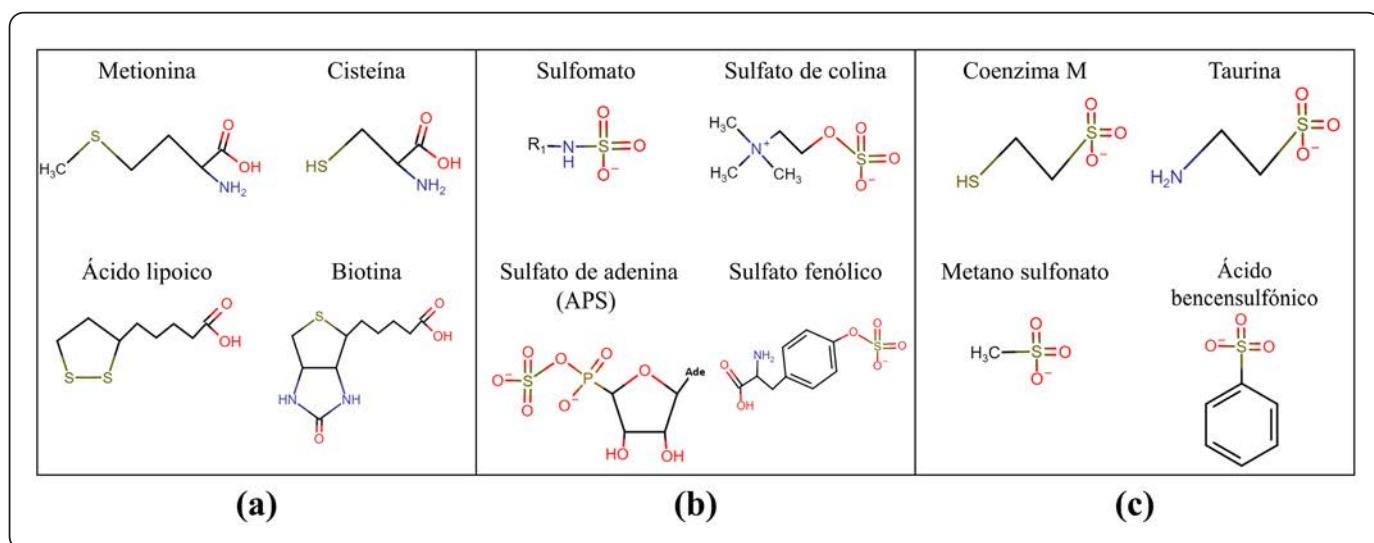


Figura 1. Ejemplos de compuestos químicos para las fracciones dominantes de S orgánico. (a) S enlazado a C, (b) Ésteres de sulfato y (c) Sulfonatos (modificado de Cook, Laue & Junker, 1999; Plante, 2007).

yodhídrico (HI); por ello, algunos autores lo denominan S reducible con HI (Plante, 2007). En cambio, el contenido de la fracción C-S se calcula por diferencia del S orgánico total y ésteres de sulfato (McGill & Cole, 1981; Tabatabai & Freney, 1986). Sin embargo, existen moléculas orgánicas con S que difieren en su naturaleza y en su comportamiento con respecto a los dos grupos anteriores, como los sulfonatos ($\text{C}-\text{SO}_3^-$) y compuestos heterocíclicos de S (Autry & Fitzgerald, 1990; Kertesz & Mirleau, 2004; Kertesz, 1999). La presencia de los sulfonatos es altamente variable, ya que se han reportado contenidos entre 36 y 60% para suelos de pastizal y bosque, respectivamente (Kertesz, 1999). Pero algunos autores han considerado que los sulfonatos pertenecen a la fracción de ésteres de sulfato (Plante, 2007; Tabatabai & Freney, 1986), pero difieren principalmente en su estabilidad química. Por ejemplo, los sulfonatos son estables termodinámicamente y no son susceptibles a hidrólisis química, mientras que los ésteres de sulfato tienen menor estabilidad química (Cook, Laue & Junker, 1999). Para los fines de esta revisión, los sulfonatos serán considerados como la tercera fracción dominante del S orgánico en el suelo, dado que poseen sus propios mecanismos enzimáticos para su mineralización y su inmovilización, como se mencionará posteriormente.

Los ésteres de sulfato (ES) agrupan compuestos que poseen enlaces C-O-S, y de forma más general a los compuestos que tiene un átomo intermedio entre C y S ($\text{C}-\text{X}-\text{S}$); por ejemplo, C-N-S, C-S-S o N-O-S (Fitzgerald, 1976; Tabatabai & Freney, 1986). Por lo que los ES incluyen una amplia diversidad de especies químicas, como los arilsulfatos, los alquilsulfatos, el sulfato de colina (Zehnder & Zinder, 1980) y los sulfomatos ($\text{C}-\text{N}-\text{S}$; Plante, 2007), entre otros. En contraste, los sulfonatos están representados por pocos compuestos químicos. Entre ellos están la taurina, la coenzima M, algunos sulfolípidos de origen vegetal, el sulfolactato y el metanosulfonato (Cook

et al., 1999). Mientras que los aminoácidos con S (metionina y cisteína), ferredoxinas, sulfóxidos, disulfuros, mercaptanos y ácidos sulfónicos se incluyen también en la fracción con un enlace directo al carbono (Plante, 2007; Tabatabai & Freney, 1986; Figura 1). Las principales fracciones de S orgánico difieren en el modo de su estabilización y mineralización (McGill & Cole, 1981). Por ejemplo, el S enlazado al carbono representa formas estables químicamente, que incluso pueden ser parte de los ácidos húmicos y los fúlvicos (Tabatabai & Freney, 1986; Zehnder & Zinder, 1980). En contraste, los ES son considerados biológicamente más activos o lábiles (Plante, 2007).

Formas volátiles del azufre en el suelo

Se ha estimado que alrededor del 50% del S que se libera a la atmósfera tiene su origen en las transformaciones microbianas que ocurren en la pedosfera e hidrosfera, mientras que el resto se debe a emisiones volcánicas y por actividades antrópicas (Bremner & Steele, 1978). Por ejemplo, el ácido sulfídrico (H_2S), el disulfuro de carbono (CS_2), el dimetil sulfuro (CH_3SCH_3 , DMS), el dimetil disulfuro (CH_3SSCH_3), el sulfuro de carbonilo (OCS) y el metil mercaptano (CH_3SH) son los principales productos de la actividad microbiana del suelo que se liberan a la atmósfera (Bremner & Steele, 1978; Warneck, 1999). Estos compuestos tienen su origen en algún precursor bioquímico (Tabla III) y normalmente, son productos metabólicos.

Por otro lado, con base en su tiempo de residencia, los compuestos con S volátiles se pueden diferenciar en dos grandes grupos: compuestos muy lábiles (H_2S , CH_3SH , CH_3SCH_3 y CS_2) y compuestos con mayor estabilidad química, como los OCS (Gries, Nash & Kesselmeier, 1994).

MINERALIZACIÓN DE COMPUESTOS CON AZUFRE

Las especies de bacterias y de plantas son selectivas a ciertas formas químicas del S. Lo anterior se debe a restricciones

Tabla III. Origen bioquímico de compuestos volátiles con S producidos en el suelo por actividad microbiana (Bremner & Steele, 1978; Warneck, 1999).

Compuestos volátiles de azufre	Precursos bioquímicos
H_2S	Proteínas, polipéptidos, cisteína, cistina, glutatión
$\text{CH}_3\text{SH}^\dagger$	Metionina, sulfóxido de metionina, sulfona de metionina, S-metil cisteína
$\text{CH}_3\text{SCH}_3^\dagger$	Metionina, sulfóxido de metionina, sulfona de metionina, homocisteína S-metil cisteína
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3^\dagger$	Metionina, sulfóxido de metionina, sulfona de metionina, S-metil cisteína
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_3^\dagger$	Etionina
CS_2	Cisteína, cistina, homocisteína, lantionina, ácido djenkólico, estiércol animal
OCS	Lantionina, ácido djenkólico, pesticidas (por ejemplo nabam)
SO_2	Aminoácidos, sulfato
Ninguno	Taruina, ácido cisteíco

† Incubaciones del suelo y de suelo inundado.

enzimáticas, que pueden ser para transporte membranal o procesos metabólicos. Por ejemplo, las raíces de las plantas usan preferentemente sulfato (SO_4^{2-}), seguido de tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), e incluso existen reportes del uso de aminoácidos en condiciones axénicas (Santana *et al.*, 2021). En el caso de las bacterias generalmente utilizan sulfato, sulfuro, sulfito, cisteína y tiocianato (Kertesz, 1999). Desafortunadamente, en función de las condiciones y características de los suelos, no siempre están presentes las formas químicas utilizadas por las plantas y los microorganismos; sino que es necesario llevar a cabo transformaciones de estos compuestos para que sean biodisponibles, a través del proceso de mineralización (Ghani, McLaren & Swift, 1992).

La mineralización se entiende como el proceso de transformación de las moléculas orgánicas a inorgánicas (Barber, 1995). En el caso del S, la principal forma inorgánica producto de la mineralización es el sulfato (SO_4^{2-}), pero también puede ser el sulfuro (S^{2-}), dependiendo de las condiciones ambientales y de la CMS (Blum, Lehmann & Solomon, 2013; Ghani *et al.*, 1992), ya que la CMS es la encargada de la mineralización de las moléculas orgánicas (Scherer, 2009). Sin embargo, la mineralización de estas moléculas depende de la presencia de las especies bacterianas que tienen la capacidad de producir las enzimas específicas para cada molécula orgánica (Tabla IV; Fitzgerald, 1976).

La mineralización responde a las necesidades que tienen las especies de la CMS, ya sea por S o por energía (Figura 2) (Fitzgerald, 1976; Kertesz, 2001). En este sentido, se han diferenciado dos estrategias de mineralización: biológica y bioquímica (McGill & Cole, 1981). La primera tiene como objetivo la obtención de nutrientes para el crecimiento celular y se lleva a cabo por la acción de las enzimas (generalmente hidrolasas) ubicadas en el espacio periplásmico o extracelularmente. Por el contrario, la segunda responde a la demanda energética, que se satisface a través de la oxidación del esqueleto carbonatado de la molécula orgánica con S y, por lo tanto, el SO_4 es excretado fuera de la célula.

Existe una gran cantidad de factores que afectan a los procesos de mineralización del S; donde la composición de la comunidad microbiana es el factor principal, ya que el hecho de no contar con la maquinaria celular (enzimas y transportadores) necesaria para degradar compuestos con S puede repercutir en la tasa de reciclaje de este elemento. Otros factores que ejercen su influencia en los procesos de mineralización son: la humedad, la temperatura, el pH, la disponibilidad de materia orgánica, el tipo de cobertura vegetal (específicamente, los procesos en torno a la rizosfera), los procesos de fertilización y la deposición atmosférica seca y húmeda (Scherer, 2009). En el caso del pH, un medio básico puede favorecer la tasa de mineralización del S, como resultado de la hidrólisis química y el aumento de la

vulnerabilidad de los compuestos orgánicos (Scherer, 2009). Por otro lado, la susceptibilidad de las moléculas orgánicas a ser mineralizadas depende de su accesibilidad a las bacterias o a las enzimas extracelulares (Eriksen *et al.*, 1995). Por todo lo anterior, la mineralización del S no solamente depende de la estabilidad química de la molécula, sino que es producto de una serie de factores y condiciones edáficas.

Se conocen algunas enzimas ampliamente distribuidas entre las bacterias, las arqueas e incluso los hongos, cuya biosíntesis responde a la escasez del sulfato como único estímulo. A estas enzimas se les llama proteínas SSI (*Sulfate Starvation-Induced Proteins*, por sus siglas en inglés) (Santana *et al.*, 2021; Kertesz, 1999). Estas proteínas se clasifican en 3 grandes grupos en función de su mecanismo de acción (Kertesz, 1999):

- 1) Enzimas y sistemas de transporte que se encargan de realizar la captura y metabolizar las fuentes alternativas de S.
- 2) Copias de proteínas cruciales que metabolizan a los compuestos relacionados al S, pero que contienen una reducción del contenido de los aminoácidos con S, como resultado de la poca disponibilidad de este elemento.
- 3) Enzimas que movilizan compuestos de almacenamiento de S intracelular y llevan a cabo una redistribución del S intracelularmente.

Específicamente, en el caso de la mineralización e inmovilización del S, el grupo 1 de las proteínas SSI desempeña un rol fundamental, ya que son los agentes principales que modulan ambos procesos. Las enzimas que participan en las estrategias de mineralización del S difieren para el S enlazado a C, ésteres de sulfato y sulfonatos (Tabla IV, los sistemas de transporte se abordarán en la sección de inmovilización).

Mineralización del azufre enlazado al carbono: diversas estrategias

En general, la mineralización de las moléculas con enlace directo S-C incluye las rutas de catabolismo de los aminoácidos. Algunos de los mecanismos de mineralización de este tipo de moléculas son (Plante, 2007):

1. Mineralización aeróbica directa a través de la oxidación del esqueleto carbonatado: se sustenta en diversas rutas metabólicas centrales con la finalidad de producir energía. En estos casos, el sulfato es un producto secundario que normalmente se libera al ambiente extracelular.
2. Procesos de desulfuración anaeróbicos de la materia orgánica del suelo: responde a la necesidad energética de la célula.
3. Oxidación parcial del S orgánico a S inorgánico.
4. Oxidación biológica del H_2S a sulfato vía de S elemental y sulfito.
5. Oxidación biológica del tetrionato a sulfato por la vía del sulfuro.
6. Hidrólisis de la cisteína.

Tabla IV. Estrategias de mineralización e inmovilización de algunos microorganismos

Organismos (filo)	Mineralización		Inmovilización (sistema de transporte)					
	Sustratos	Nombre de las enzimas/Ruta	Sustratos	Tipo de transportador/ familia	Proteínas de enlace	Permeasas	ATPasas	Referencias
<i>E. cloacae</i> (Proteobacteria)	Ésteres de sulfato	Arilsulfatasa	Sulfato/ tiosulfato	ABC/ Sult	Sbp	Des†	Des†	Kertesz, 1999; Roberts <i>et al.</i> , 1999
<i>M. tuberculosis</i> (Actinobacteria)	Ésteres de sulfato	Arilsulfatasa	Sulfato/ tiosulfato	ABC/ Sult	SubI	CysT, CysW	CysA	Cole <i>et al.</i> , 1998
<i>E. coli</i> (Proteobacteria)	Ésteres de sulfato	Sulfatasas	Tiosulfato	ABC/ Sult	CysP (Sbp)	CysT, CysW	CysA	van der Ploeg <i>et al.</i> , 1999; van der Ploeg <i>et al.</i> , 1996; Sirko <i>et al.</i> , 1995; Hryniewicz <i>et al.</i> , 1990
	Sulfonatos alifáticos	Desulfuración de alcanosulfonatos	Sulfato	ABC/ Sult	Sbp (CysP)	CysT, CysW	CysA	
	Taurina	Desulfuración de taurina	Sulfato	ABC/ Cys/DAP	FliY	YecS	YecsC	
	Cisteína	Cisteína desulfidasa	Alcano sulfonatos	ABC/ taurina	SsuA	SsuC	SsuB	
			Taurina	ABC/ taurina	TauA	TauC	TauB	
<i>S. typhimurium</i> (Proteobacteria)	Ésteres de sulfato	Arilsulfatasa, 6 isoenzimas identificadas	Sulfato	ABC/ Sult	Sbp	CysT, CysW	CysA	Kertesz 2001; Hryniewicz <i>et al.</i> , 1990; Baptist & Kredich, 1977
	Cisteína	Desulfuración de Cys	Cisteína	Transportador específico para Cys: CST-1, CST-2 y CTS-3				
<i>B. subtilis</i> (Firmicutes)	Metano- sulfonatos y alcano- sulfonatos	Mono-oxigenasa dependiente de FMNH ₂	Alcano- sulfonatos	ABC/ taurina	SsuA	SsuC	SsuB	van der Ploeg <i>et al.</i> , 1998
<i>P. putida</i> (Proteobacteria)	Metano- sulfonatos y alcano- sulfonatos	Mono-oxigenasa dependiente de FMNH ₂	Sulfonatos aromáticos	ABC/ taurina	AsfC	AtsB	AtsC	Kertesz, 1999; Vermeij <i>et al.</i> , 1999
	Ésteres de sulfato	Alquilsulfatasa	Ésteres de sulfato	ABC/ taurina	AtsR	AtsB	AtsC	
<i>M. methyllovora</i> (Proteobacteria)	Metano- sulfonatos	Metanosulfonato oxigenasa	Metano- sulfonatos	ABC/ taurina	MsmE	MsmF	Desc.	De Marco <i>et al.</i> , 1999; Holmes <i>et al.</i> , 1997
<i>P. aeruginosa</i> (Proteobacteria)	Sulfonatos alifáticos	Desulfuración de alcanosulfonatos	Ésteres de sulfato	ABC/ taurina	AtsR	AtsB	AtsC	Hummerjohann <i>et al.</i> , 2000; Kertesz, 1999
	Taurina	Desulfuración de taurina						
	Estrés de sulfato	Arilsulfatasa						

†Des: desconocido

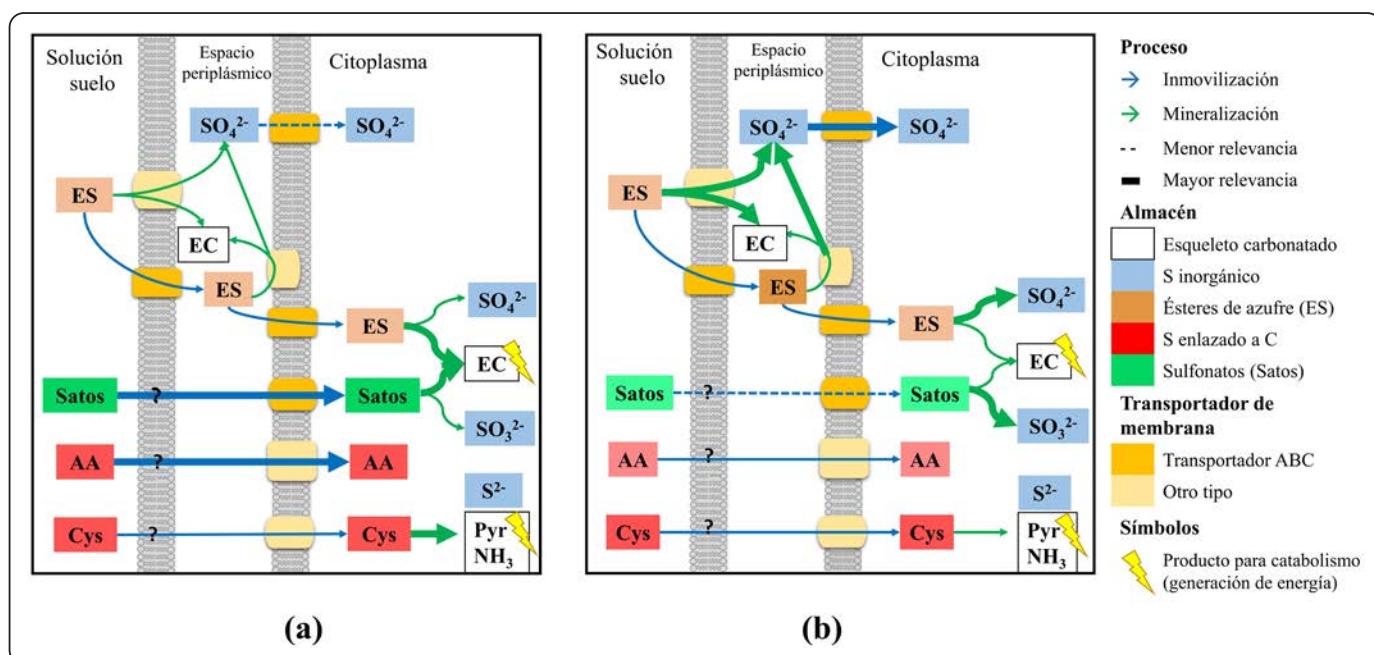


Figura 2. Modelo conceptual de la mineralización e inmovilización del S en el suelo y de los microorganismos. (a) Mineralización biológica. (b) Mineralización bioquímica. Los colores intensos en los almacenes simulan mayor representatividad o importancia de esa fracción; mientras que los colores tenues representan menor proporción o relevancia de esa fracción. Figura, creatividad personal.

Dentro de los mecanismos anteriores, es de importancia resaltar el papel de la desulfurilación que llevan a cabo las bacterias aerobias y las anaerobias, cuya finalidad es metabolizar los aminoácidos que contienen grupos sulfidrilo para producir H_2S (Santana *et al.*, 2021). Entre los aminoácidos que contienen S, la cisteína (Cys) tiene el rol principal en los procesos de mineralización, incluso coordina la asimilación de S, C y N en los organismos fotoautótrofos y en los quimioautótrofos (Ma *et al.*, 2021). Además, la Cys es el punto de partida para la biosíntesis de la metionina (Met), el glutatión (GSH) y otros metabolitos importantes con S. Mientras que la Met puede ser bio-convertida en cisteína vía S-adenosilmetionina y degradarse oxidativamente con las mismas rutas que la Cys (Stryer, Berg & Tymoczko, 2012). La mineralización de la cisteína produce H_2S , piruvato y amoniaco. Las enzimas que llevan a cabo esta tarea son la cisteína desulfhidrasa y cisteína desulfidasa en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, respectivamente (Ma *et al.*, 2021). No obstante, la Met es precursor de compuestos orgánicos volátiles con S generados por microorganismos (Tabla III), por lo que su mineralización suele ser despreciable, ya que no se producen formas inorgánicas solubles (Ma *et al.*, 2021).

Mineralización de ésteres de sulfato: acción de las sulfatasas

Los ésteres de sulfato (ES) son los principales sustratos de las sulfatasas (EC 3.1.6), que son hidrolasas encargadas de mineralizar a las moléculas orgánicas para producir sulfato (**Ecuación 2**), por lo que su actividad se reduce en presencia del SO_4^{2-} (Fitzgerald, 1976). Las sulfatasas se encuentran ampliamente

distribuidas en varias especies de bacterias, de hongos, de algas y organismos eucariotas superiores (Plante, 2007).



Sin embargo, las sulfatasas se han clasificado en 3 grandes grupos: arilsulfatasas, alquilsulfatasas y sulfatasas de carbohidratos (Kertesz, 1999). Estas enzimas difieren en el sustrato que utilizan y en el mecanismo de acción. Además, estas enzimas tienen una ubicación celular distinta y variable, ya que pueden estar ancladas en la pared celular como en las bacterias gram-positivas y los hongos (Plante, 2007); o ubicadas en el espacio periplasmático como en las bacterias gram-negativas (Kertesz, 1999); o incluso algunas son enzimas libres que se estabilizan en el suelo (Fitzgerald, 1976). Por lo que el estudio de la ubicación de las sulfatasas en las células microbianas resulta importante, porque permite definir si el producto mineralizado tiene como destino el crecimiento bacteriano o el de las plantas. Por ejemplo, si la enzima se encuentra fuera de la célula y anclada a la membrana celular, el S se destina preferentemente al crecimiento microbiano y no necesariamente para las plantas. A continuación, revisaremos el mecanismo general de acción de cada uno de los grupos de las sulfatasas mencionadas.

Arilsulfatasas. Estas enzimas se especializan en degradar a los ES de tipo alifáticos y corresponden a la mineralización biológica (Fitzgerald, 1976). Estas enzimas se encuentran ampliamente distribuidas en todos los organismos vivos, excepto en las plantas.

Su actividad enzimática depende de la presencia del residuo de la formilglicina (FGly). El FGly se ubica en el sitio activo de la enzima y es el encargado de la formación del complejo enzima-sustrato sobre el enlace O-S de los ésteres; posteriormente, se produce la escisión del sulfato sin que se formen intermediarios (Figura 3). Resulta interesante que estas proteínas tienen una secuencia codificante altamente conservada, es decir, existe un gen funcional que las codifica. Las arilsulfatasas del suelo son muy similares entre ellas, pero se diferencian de las que se encuentran en entornos acuáticos; siendo las marinas más activas y por ello, normalmente la concentración de ésteres de sulfato en sistemas acuáticos es menor que en los suelos (Kertesz, 1999). Comúnmente, esta enzima se emplea como indicador de la mineralización del S en el suelo, ya que se ha estudiado ampliamente y se ha logrado aislar de múltiples géneros bacterianos, entre ellos: *Enterobacter* (*Klebsiella*), *Salmonella*, *Enterobacter*, *Proteus*, *Serratia*, *Pseudomonas*, *Comamonas*, *Micobacteria* y cianobacterias (Kertesz, 2001).

Las arilsulfatasas actúan bajo dos intervalos óptimos de pH: ácidas (6.5-7.1) y básicas (8.3-9.1); además tienen gran estabilidad térmica y se ha reportado la presencia de isoenzimas por lo que están presentes en una gran diversidad de suelos

(Fitzgerald, 1976; Kertesz, 1999). Estas enzimas poseen varias ubicaciones celulares en función al grupo bacteriano; por ejemplo, en *Pseudomonas* son intracelulares (Kertesz, Fellows & Schmalenberger, 2007), pero para otros grupos se han localizado en el espacio periplásmico (Santana *et al.*, 2021) o extracelularmente (Fitzgerald, 1976). Algunos inhibidores de la actividad de esta enzima son el sulfato, Cys, sulfuros o incluso el sulfito (Kertesz, 1999).

Alquilsulfatasas. Estas enzimas se diferencian de las arilsulfatasas porque utilizan ES de cadena larga y media (más de 5 carbonos en el radical). Las alquilsulfatasas que actúan en ésteres de cadena larga rompen el enlace C-O y no forman un intermediario enzima-sustrato, por lo que se ha propuesto que no comparten el residuo modificado FGly de las arilsulfatasas. Desafortunadamente, no se conoce aún el mecanismo de acción de las alquilsulfatasas que actúan sobre los ésteres con cadenas de longitud mediana. Por otro lado, esta enzima puede realizar una mineralización biológica y una bioquímica, pero son inhibidas por la presencia del sulfato y de los ES de cadena corta (White *et al.*, 1978). Resulta interesante que estas enzimas solo han sido descritas para las bacterias gram-negativas y se han logrado identificar en una gran variedad de suelos y sedimentos marinos.

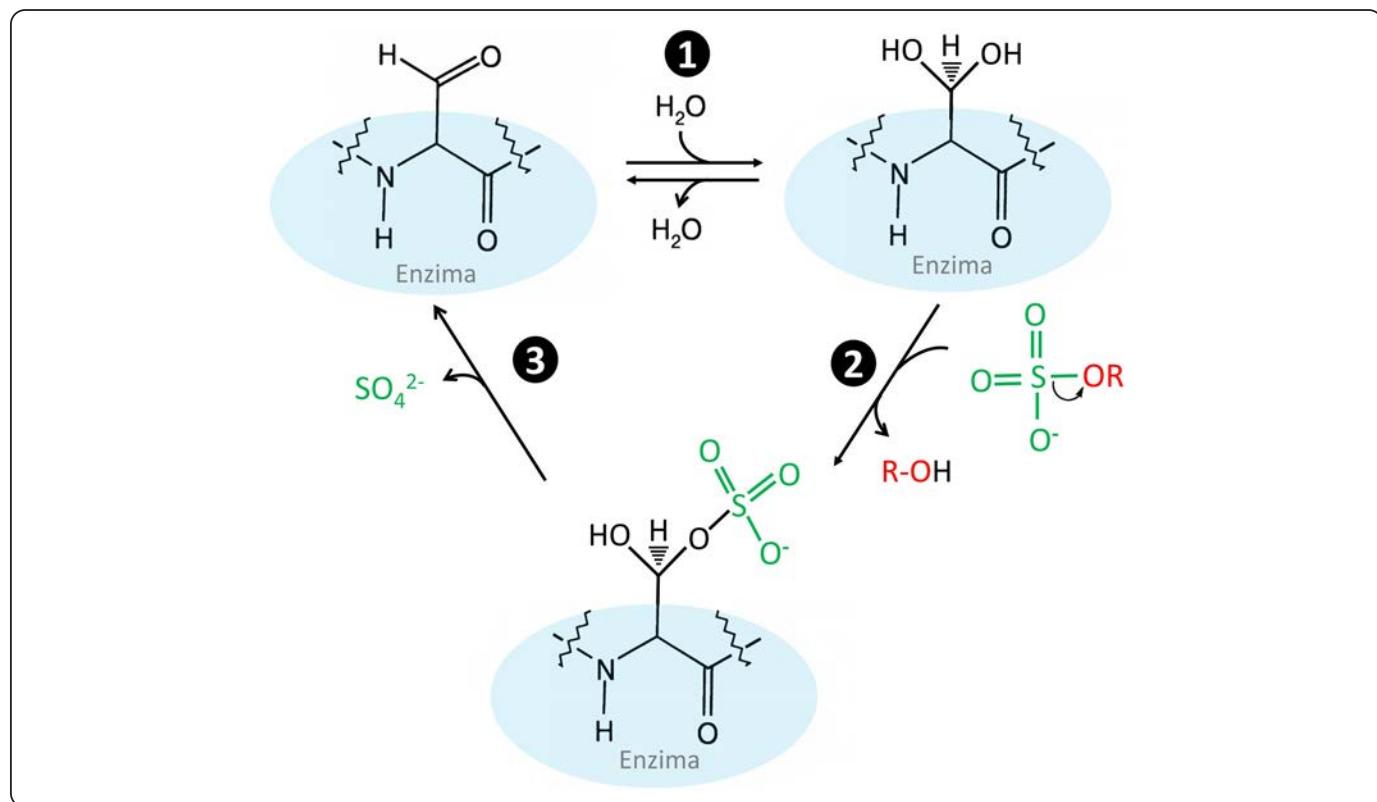


Figura 3. Mecanismo propuesto para la acción de la arilsulfatasa en ésteres de sulfato. Paso 1: activación por hidratación del residuo de formilglicina del sitio activo de la enzima. **Paso 2:** la forma hidratada de la formilglicina ataca al éster del sulfato, provocando el rompimiento del enlace S-O y la producción de un intermediario enzima-sulfato. **Paso 3:** el intermediario se descompone para generar la formilglicina modificada y un sulfato (modificado de Kertesz, 1999).

Sulfatasas de carbohidratos. Son enzimas que abundan en las bacterias y las eucariotas, altamente específicas a sus sustratos, algunas actúan en la mineralización de los azúcares pequeños (monosacáridos O-sulfatados), mientras que otras atacan a los polisacáridos complejos (glucosaminoglicanos) (Kertesz, 1999). Las sulfatasas de los carbohidratos que actúan sobre los monosacáridos O-sulfatados requieren de un conjunto de sulfatasas monosacáridas, como la glico-6-O-sulfatasa y la glico-3-O-sulfatasa, ambas son específicas para residuos de monosacáridos (Bruce, McLean, Williamson & Long, 1985). También, se ha reportado una enzima glico-2-O-sulfatasa que acepta como sustrato el residuo terminal de los oligosacáridos (McLean, Bruce, Long & Williamson, 1984). Sin embargo, este tipo de enzimas son altamente específicas y su expresión es inducida por la presencia de sus sustratos.

Mineralización de los sulfonatos: acción de las oxigenasas

Los sulfonatos son mineralizados por la acción de las oxigenasas, y su actividad responde principalmente a la demanda del S para el crecimiento microbiano (Kertesz, 1999). Se distinguen dos estrategias excluyentes para la mineralización de los sulfonatos, en respuesta al tipo de compuesto, ya sea alifática o aromática.

En el caso de los sulfonatos alifáticos, el proceso de desulfuración responde a la escasez de S. De forma general, los sulfonatos alifáticos se pueden degradar mediante dos rutas distintas de desulfonación intracelular, ambas tienen en común la producción

de sulfito, que fácilmente puede ser oxidado a sulfato en función a las condiciones del suelo (Kertesz, 1999):

1. Degradación de taurina a través de una dioxigenasa dependiente de la α -cetoglutarato (Figura 4): por medio de la oxidación de la taurina para formar un intermediario α -hidroxisulfonato altamente inestable que, posteriormente, se descompone para producir sulfito y amino-acetaldehído (Eichhorn, van der Ploeg, Kertesz & Leisinger, 1997).
2. Degradación por la acción del complejo multienzimático mono-oxigenasa dependiente de FMNH_2 (Figura 5). Requiere de un sistema de transporte electrónico sencillo adjunto de FMNH_2 . Algunos de los microorganismos que poseen este mecanismo son *Pseudomonas aeruginosa*, *Vibrio fischeri*, *Clostridium pasteurianum* y *P. putida* (Santana et al., 2021).

Por otro lado, los sulfonatos aromáticos pueden ser mineralizados por β y γ proteobacterias y las enzimas encargadas de esta tarea son sistemas multienzimáticos dioxigenasa que se activan en presencia de estos sulfonatos (Junker et al., 1994). El mecanismo de acción de estas enzimas es similar al reportado para sulfonatos alifáticos, es decir, a través de las oxigenasas, pero se diferencia en una cadena de transporte electrónico adicional (Kertesz, 1999). La desulfonación y la degradación oxidativa del anillo provienen de varias vías metabólicas; en ocasiones la desulfonación es un paso preliminar al rompimiento del

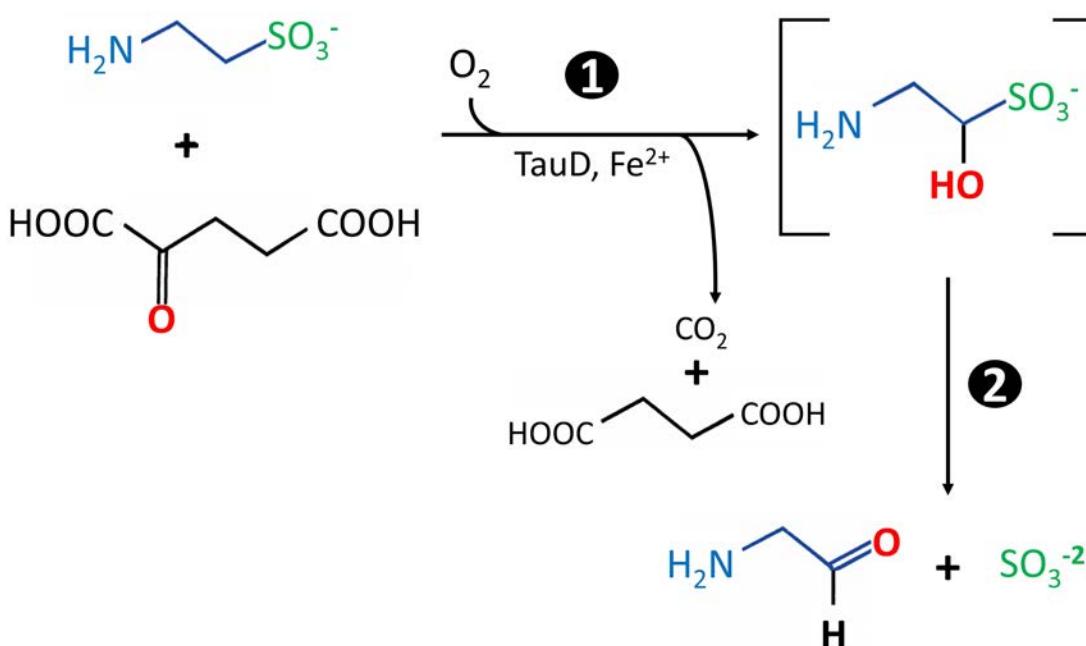


Figura 4. Mecanismo para la desulfonación de la taurina por acción de la enzima taurina dioxigenasa dependiente de α -cetoglutarato. Paso 1: oxigenación de la taurina para producir un intermediario α -hidroxisulfonato. Paso 2: descomposición del intermediario inestable para producir aminoacetaldehído con la liberación del sulfito (modificado de Kertesz, 1999).

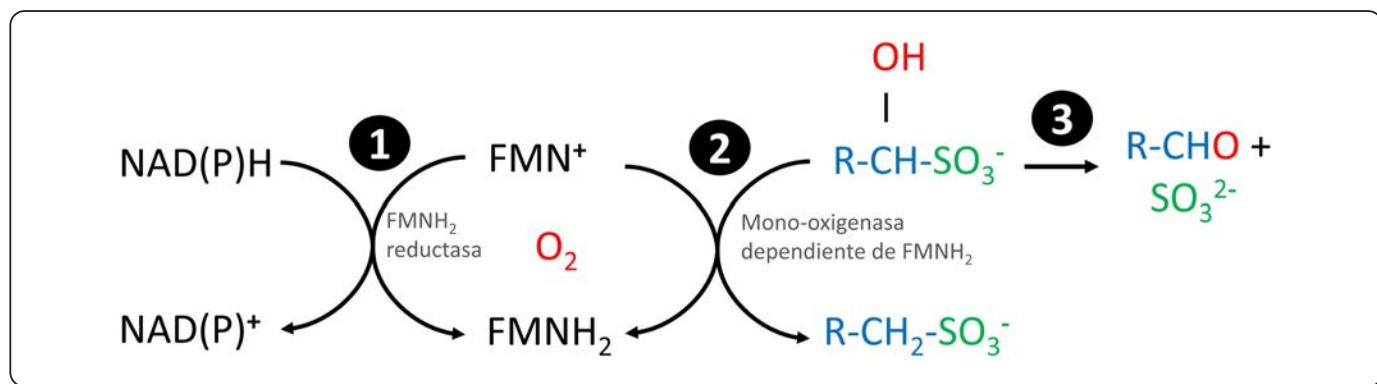


Figura 5. Mecanismo de desulfonación de los alcanosulfonatos por acción del complejo multienzimático mono-oxigenasa dependiente de FMNH₂. Paso 1: una reductasa transfiere electrones desde el NADH o NADPH al FMN⁺. Paso 2: los electrones son transferidos desde el FMNH₂ hasta el alcanosulfonato produciendo un intermediario α -hidroxisulfonato. Paso 3: el intermediario α -hidroxisulfonato se descompone en un aldehído y la liberación del sulfito (modificado de Kertesz, 1999).

anillo, pero también puede realizarse después de la escisión del anillo o incluso simultáneamente (Cook *et al.*, 1999). Los genes codificantes de las enzimas que mineralizan a los sulfonatos se ubican en los plásmidos bacterianos, por lo que su transferencia es horizontal, lo que permite que fácilmente sean compartidas entre varias especies de bacterias del suelo (Kertesz, 1999).

INMOVILIZACIÓN DE COMPUESTOS CON AZUFRE

La inmovilización se refiere al proceso de adquisición de nutrientes que se encuentran disponibles en la solución del suelo por parte de la CMS. La mineralización e inmovilización son procesos controlados microbiológicamente que ocurren de forma simultánea (Figura 2; Ghani *et al.*, 1992); por lo que se ha propuesto que la liberación o incorporación del sulfato inorgánico es el resultado neto de estos dos procesos (Eriksen *et al.*, 1995). La inmovilización y mineralización son dependientes de la relación C:S del suelo: cuando su valor es menor a 200 favorece la mineralización, pero si su valor es mayor a 400 promueven la inmovilización; mientras que la relación entre 200-400 mostraron la liberación del sulfato al espacio extracelular, seguida de los procesos de oclusión en la materia orgánica del suelo (Scherer, 2009). Por otro lado, existen algunos estudios donde se muestra que la presencia de la materia orgánica metabolizable, por ejemplo, la adición de una fuente de carbono lúbil, provoca un aumento en la cantidad de sulfato que es inmovilizado (Goh & Gregg, 1982; Saggard, Bettany & Stewart, 1981).

Los microorganismos del suelo y las plantas compiten por el sulfato disponible, pero las bacterias son capaces de inmovilizar más rápidamente el S y, en consecuencia, reducir la disponibilidad de este para las plantas (Kertesz & Mirleau, 2004). Lo anterior, se atribuye a la variedad de transportadores de membrana para moléculas de S que tienen las bacterias del suelo. Además, bajo condiciones limitantes de S, las bacterias

tienen una respuesta más rápida en la biosíntesis de las proteínas SSI (algunas de ellas controlan la entrada del S al interior celular). A continuación, nos enfocaremos en analizar los sistemas de transporte membranal para inmovilizar el S (Figura 2).

Adquisición de sulfato

El transporte del sulfato hacia el interior celular es por medio de dos superfamilias de trasportadores: ABC y MFS.

En el caso de los trasportadores ABC (*ATP-binding cassette*), específicamente la familia SulT (TC 3.A.1.6), son los que se encargan de transportar el sulfato al interior celular con un gasto energético (en forma de ATP). El sistema de transporte ABC consiste en una proteína periplásmica de unión al sulfato (Sbp) que interactúa con los componentes permeasa (CysT y CysW). Esta última se encarga de transferir el SO_4^{2-} a través de la membrana celular impulsado por la subunidad que hidroliza ATP (Kertesz, 2001; Figura 6). Así mismo, el componente permeasa también puede transportar tiosulfato con la adición de una segunda proteína de unión periplásmica (CysP) que funciona como sitio de unión específico a este sustrato (Hryniwicz, Sirk, Palucha, Böck & Hulanicka, 1990). El transporte de sulfato con proteínas ABC puede ser inhibido por la presencia de sulfito, selenito, selenato, cromato y molibdato. Este transportador se ha reportado para *Salmonella*, *Bordetella*, *Vibrio*, *Shewanella* y *Pseudomonas* (Kertesz, 2001).

Por otro lado, los transportadores de la superfamily MFS pertenecen a la familia SulP (TC 2.A.53). Actúan como transportadores simporte protón-sulfato y consisten en una subunidad con varios dominios transmembranales. Este sistema de transporte es abundante en las plantas, pero también se ha reportado en algunas especies microbianas como: *Yersinia enterolitica*, *Bacillus subtilis* y *Pseudomonas aeruginosa* (Kertesz, 2001).

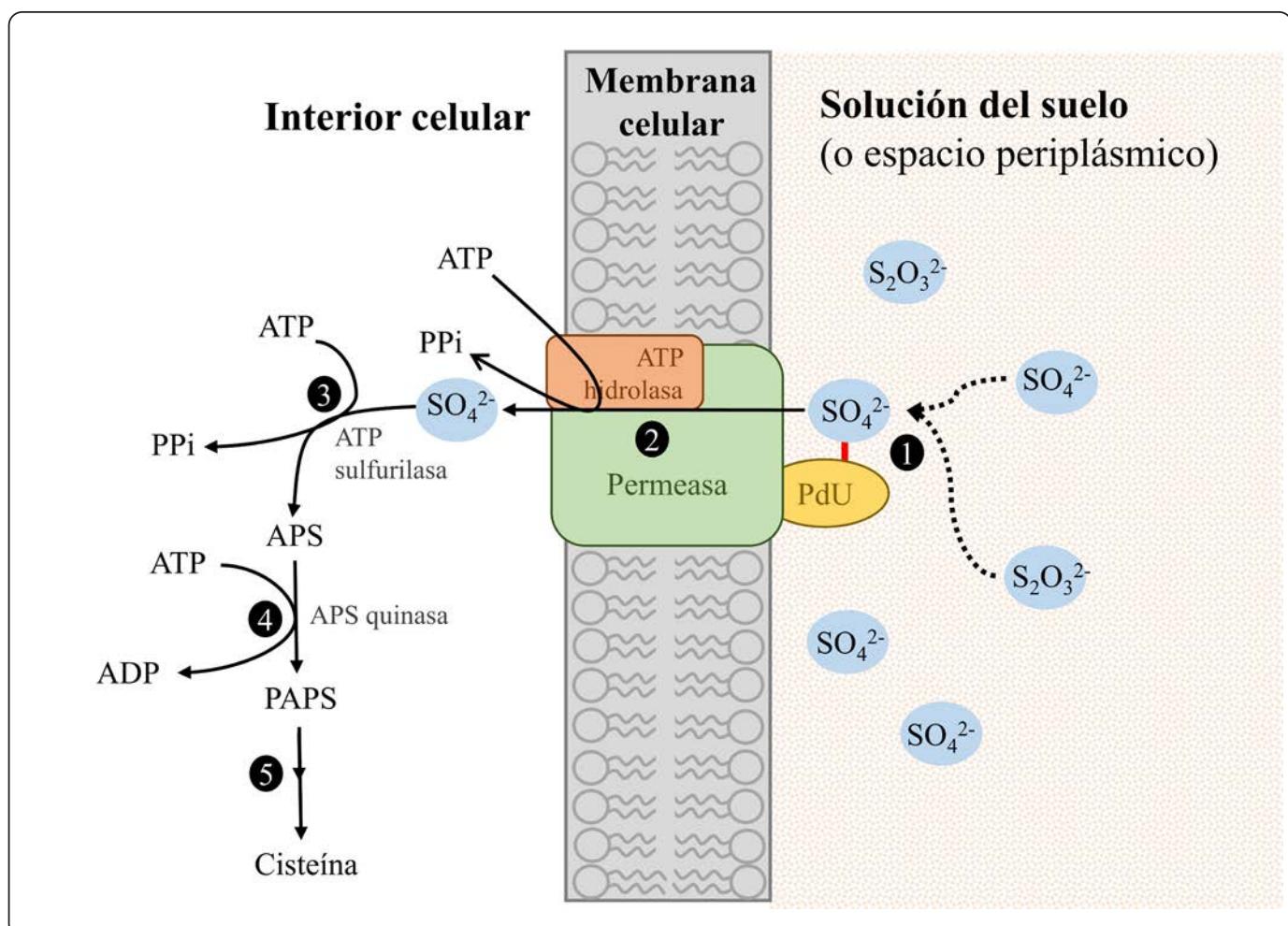


Figura 6. Mecanismo general de acción del sistema de transporte ABC y reducción asimilatoria del sulfato. Paso 1: el sulfato es reconocido y anclado a la proteína de unión (PdU). Paso 2: el sulfato es transportado al interior celular por una permeasa impulsado por la energía liberada por hidrólisis de una molécula de ATP. Paso 3: reducción asimilatoria del azufre, la ATP sulfurilasa cataliza la activación del sulfato para formar adenosina 5'-fosfatosulfato (APS). Paso 4: la enzima APS quinasa cataliza la formación de la fosfoadenosina fosfatosulfato (PAPS) a partir de APS con gasto de ATP. Paso 5: el PAPS puede seguir dos rutas reductoras distintas, en función del tipo de microorganismo, para formar una cisteína. Figura, creatividad personal.

Adquisición de aminoácidos con S

Los sistemas de transporte de aminoácidos poseen una multiplicidad funcional y variaciones que dependen del género microbiano. En el caso de la captación de Cys en *S. typhimurium* se han reportado 3 transportadores: CTS-1, CTS-2 y CTS-3 (Baptist & Kredich, 1977); mientras que en *E. coli* se han estudiado dos sistemas de transporte de Cys: uno de baja afinidad y uno de alta afinidad. El sistema de transporte de alta afinidad también actúa sobre la diaminopimelato (DAP), por lo que se le nombra Cys/DAP (TC 3.A.1.3.10) y pertenece a la superfamilia ABC (Kertesz, 2001).

Para el transporte de Met existen varios sistemas de asimilación que pueden diferir en afinidad por el sustrato, algunos pueden

ser transportadores de tipo ABC. Incluso se ha reportado que el transporte de la Met no es selectivo, ya que pueden servir para otros aminoácidos que poseen radicales de tipo polar (Kertesz, 2001).

Adquisición de ésteres de sulfato

Los ES raramente son internalizados al citoplasma celular, ya que normalmente son mineralizados por las sulfatasas extracelulares y generalmente se inmovilizan como sulfato (Kertesz, 2001). Sin embargo, también se conocen algunas sulfatasas que sí requieren del transporte de los ésteres al interior periplásmico, utilizando principalmente trasportadores ABC (Hummerjohann, Laudenbach, Retey, Leisinger & Kertesz, 2000).

Adquisición de sulfonatos

La captación intracelular de los sulfonatos ha sido poco estudiada, ya que solo se conoce el transporte de taurina y algunos alcanosulfonatos. Los transportadores que actúan sobre la taurina son transportadores ABC pertenecientes a la familia de transportadores de taurina (TC 3.A.1.17.1), los cuales exhiben variaciones entre los componentes de enlace (o unión) y permeasas. Sin embargo, el componente que hidroliza la ATP se mantiene generalmente uniforme entre las diferentes especies microbianas. Además, los transportadores de taurina son versátiles, ya que pueden transportar otros sulfonatos e incluso a los ES. Cuando los sulfonatos son empleados como aceptores metabólicos de electrones, este tipo de sistema de transporte es abundante para las bacterias gram-negativas. Algunas especies de bacterias donde se han reportado transportadores de taurina son: *E. coli*, *P. putida*, *B. subtilis*, *Synechocystis* sp., *Deinococcus radiodurans*, *Methylorumbrum extorquens* y *M. methylovora* (Kertesz, 2001).

Una vez que se han inmovilizado a las diferentes moléculas con S, sus transformaciones al interior celular son variables; y dependen de la capacidad metabólica de cada especie microbiana. Sin embargo, la transformación primaria del S recién inmovilizado se denomina reducción asimilatoria de sulfato y consiste en una serie de trasformaciones reductoras ampliamente distribuidas en las especies microbianas (Santana *et al.*, 2021; Figura 6). Desafortunadamente, la CMS es sumamente heterogénea y poco conocida para la mayoría de los suelos. A pesar de lo anterior, la importancia biológica del S para los microorganismos del suelo, principalmente procariotas, se centra en el ciclo de óxido-reducción del S para obtención de la energía (Plante, 2007). Este ciclo puede incluir distintos grupos que componen la CMS, donde algunas especies son especializadas en la reducción, mientras que otras lo son en la oxidación del compuesto con S (Jørgensen *et al.*, 2019); y de forma global, ellas determinan la distribución, naturaleza y disponibilidad del S en el suelo.

CONCLUSIONES

La mineralización e inmovilización del S en el suelo son procesos controlados microbiológicamente y que ocurren de forma simultánea; la dinámica de estos procesos determina, en gran parte, la naturaleza de los compuestos con S y su biodisponibilidad para las plantas y otros organismos. Las estrategias para la mineralización del S son diversas y responden a la necesidad de la energía (mineralización biológica) o del S (mineralización bioquímica). Ambos procesos dependen del patrimonio genético de la CMS, ya que si no están presentes los genes que codifican a las enzimas específicas, no se realizará la mineralización e inmovilización del S.

Entender cómo se llevan a cabo los procesos de la dinámica del S en el suelo permitirá tomar mejores decisiones sobre su fertilización y su conservación. Siempre en consideración a que los microorganismos edáficos son los que sustentan la

dinámica del S. Por lo anterior, se requieren más estudios para comprender los procesos de mineralización e inmovilización del S con el fin de conocer la relación entre la disponibilidad del S, la biodiversidad microbiana del suelo y las condiciones edáficas.

AGRADECIMIENTOS

Por el apoyo recibido a través del Programa de Posgrado en Ciencias Biológicas de la UNAM y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) al otorgar la beca (CVU 556969) a Atzintli Paniagua Vargas para realizar los estudios de doctorado. Investigación realizada gracias al Programa UNAM-DGAPA-PAPITT (IN207721). Los autores agradecemos a los revisores por sus sugerencias y comentarios al artículo.

REFERENCIAS

- Autry, A. R. & Fitzgerald, J. W. (1990). Sulfonate S: A major form of forest soil organic sulfur. *Biol. Fertil. Soils*, **10**, 50-56. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00336124>
- Baptist, E. W. & Kredich, N. M. (1977). Regulation of L-cystine transport in *Salmonella typhimurium*. *J. Bacteriology*, **131(1)**, 111-118. <http://dx.doi.org/10.1128/jb.131.1.111-118.1977>
- Barber, S. A. (1995). *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach* (2da. Ed.). Nueva York: John Wiley & Sons, Inc.
- Blum, S. C., Lehmann, J. & Solomon, D. (2013). Sulfur forms in organic substrates affecting S mineralization in soil. *Geoderma*, **200-201**, 156-164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.02.003>
- Bremner, J. M. & Steele, C. G. (1978). Role of microorganisms in the atmospheric sulfur cycle. En Alexander, M. (Ed.). *Advances in Microbial Ecology* (pp. 155-201). Boston: Springer.
- Brimblecombe, P. (2013). The Global Sulfur Cycle. En Turekian, K. & Holland, H. (eds.). *Treatise on Geochemistry* (pp. 559-591). Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00814-7>
- Bruce, J. S., McLean, M. W., Williamson, F. B. & Long, W. F. (1985). *Flavobacterium heparinum* 3-O-sulphatase for N-substituted glucosamine 3-O-sulphate. *Eur. J. Biochem.*, **152(1)**, 75-82. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1985.tb09165.x>
- Castellano, S. D. & Dick, R. P. (1990). Cropping and sulfur fertilization influence on sulfur transformations in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 114-121.
- Cole, S. T., Brosch, R., Parkhill, J., Garnier, T., Churcher, C., Harris, D., Gordon, S. V., Eiglmeier, K., Gas, S., Barry, C. E. & Tekaia, F. (1998). Deciphering the biology of *Mycobacterium tuberculosis* from the complete genome sequence. *Nature*, **393**, 537-544. <https://doi.org/10.1038/31159>
- Cook, A. M., Laue, H. & Junker, F. (1999). Microbial desulfonation. *FEMS Microbiology Reviews*, **22**, 399-419. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1998.tb00378.x>

- De Marco, P., Moradas Ferreira, P., Higgins, T. P., McDonald, I., Kenna, E. M. & Murrell, J. C. (1999). Molecular analysis of a novel methanesulfonic acid monooxygenase from the methylotroph *Methylosulfonomonas methylovora*. *J. Bacteriol.*, **181**, 2244–2251. <https://doi.org/10.1128/JB.181.7.2244-2251.1999>
- Eaton, S. V. (1922). Sulphur Content of Soils and Its Relation to Plant Nutrition. *Botanical Gazette*, **74**(1), 32-58. <http://www.jstor.org/stable/2470201>
- Eichhorn, E., van der Ploeg, J. R., Kertesz, M. A. & Leisinger, T. (1997). Characterization of alpha-ketoglutarate-dependent taurine dioxygenase from *Escherichia coli*. *J. Biol. Chem.*, **272**(37), 23031-23036. <https://doi.org/10.1074/jbc.272.37.23031>
- Eriksen, J., Lefroy, R. D. B. & Blair, G. (1995). Physical protection of soil organic S studied by extraction and fractionation of soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.*, **27**(8), 1011-1016.
- Fitzgerald, J. W. (1976). Sulfate Ester Formation and Hydrolysis: a Potentially Important Yet Often Ignored Aspect of the Sulfur Cycle of Aerobic Soils. *Bacteriological Reviews*, **40**(3), 696-721. DOI: 10.1128/br.40.3.696-721.1976
- Ghani, A., Mc Laren, R. G. & Swift, R. S. (1992). Sulphur mineralisation and transformations in soils as influenced by additions of carbon, nitrogen and Sulphur. *Soil Biol. Biochem.*, **24**(4), 331-341. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(92\)90193-2](https://doi.org/10.1016/0038-0717(92)90193-2)
- Goh, K. & Gregg, P. (1982). Field studies on the fate of radioactive sulphur fertilizer applied to pastures. *Fertilizer Research*, **3**(4), 337–351. <https://doi.org/10.1007/bf01048938>.
- Gries, C., Nash, T. H. & Kesselmeier, J. (1994). Exchange of reduced sulfur gases between Lichens and the atmosphere. *Biogeochemistry*, **26**(1), 23-39. <http://www.jstor.org/stable/1469237>
- Holmes, A. J., Kelly, D. P., Baker, S. C., Thompson, A. S., De Marco, P., Kenna, E. M. & Murrell, J. C. (1997). *Methylosulfonomonas methylovora* gen. nov., sp. nov., and *Marinosulfonomonas methylotropha* gen. nov., sp. nov. Novel methylotrophs able to grow on methanesulfonic acid. *Arch. Microbiol.* **167**, 46-53. DOI: 10.1007/s002030050415
- Hryniewicz, M., Sirk, A., Palucha, A., Böck, A. & Hulanicka, D. (1990). Sulfate and thiosulfate transport in *Escherichia coli* K-12: identification of a gene encoding a novel protein involved in thiosulfate binding. *Journal of Bacteriology*, **172**(6), 3358-3366. DOI: 10.1128/jb.172.6.3358-3366.1990
- Hummerjohann, J., Laudenbach, S., Retey, J., Leisinger, T. & Kertesz, M. A. (2000). The Sulfur-Regulated Arylsulfatase Gene Cluster of *Pseudomonas aeruginosa*, a New Member of the cys Regulon. *Journal of Bacteriology*, **182**(7), 2055–2058. <https://doi.org/10.1128/JB.182.7.2055-2058.2000>.
- Jørgensen, B. B., Findlay, A. J. & Pellerin, A. (2019). The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Front. Microbiol.*, **10**(849), 1-27. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>.
- Junker, F., Field, J. A., Bangerter, F., Ramsteiner, K., Kohler, H. P., Joannou, C. L., Mason, J. R., Leisinger, T. & Cook, A. M. (1994). Oxigenation and spontaneous deamination of 2-aminobenzenesulphonic acid in *Alcaligenes* sp. Strain O-1 with subsequent meta ring cleavage and spontaneous desulphuration to 2-hydroxymuconic acid. *Biochemical Journal*, **300**(2), 429-436. <https://doi.org/10.1042/bj3000429>.
- Kellogg, W. W., Cadle, R. D., Allen, E. R., Lazarus, A. L. & Martell, E. A. (1972). The Sulfur Cycle. *Science*, **175**(4022), 587-596. DOI: 10.1126/science.175.4022.587
- Kertesz, M. A. (1999). Riding the sulfur cycle - metabolism of sulfonates and sulfate esters in Gram-negative bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, **24**, 135-175. DOI: 10.1016/S0168-6445(99)00033-9
- Kertesz, M. A. (2001). Bacterial transporters for sulfate and organosulfur compounds. *Res. Microbiol.*, **152**, 279-290. [https://doi.org/10.1016/S0923-2508\(01\)01199-8](https://doi.org/10.1016/S0923-2508(01)01199-8).
- Kertesz, M. A., Fellows, E. & Schmalenberger, A. (2007). Rhizobacteria and Plant Sulfur Supply. *Advances in Applied Microbiology*, **62**, 235-268. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(07\)62008-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(07)62008-5).
- Kertesz, M. A. & Mirleau, P. (2004). The role of soil microbes in plant sulphur nutrition. *Journal of Experimental Botany*, **55**(404), 1939-1945. <https://doi.org/10.1093/jxb/erh176>.
- Ma, Q., Kuzyakow, Y., Pan, W., Tang, S., Chadwick, D. R., Wen, Y., Hill, P. W., Macdonald, A., Ge, T., Si, L., Wu, L. & Jones, D. (2021). Substrate control of sulphur utilisation and microbial stoichiometry in soil: Result of ¹³C, ¹⁵N, ¹⁴C and ³⁵S quad labelling. *The ISME Journal*, **15**, 3148-3158. <https://doi.org/10.1038/s41396-021-00999-7>.
- McGill, W. B. & Cole, C. V. (1981). Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. *Geoderma*, **26**, 267-286. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(81\)90024-0](https://doi.org/10.1016/0016-7061(81)90024-0).
- McLean, M. W., Bruce, J. S., Long, W. F. & Williamson, F. (1984). *Flavobacterium heparinum* 2-O-sulphatase for 2-O-sulphatodelta 4, 5-glycuronate-terminated oligosaccharides from heparin. *Eur. J. Biochem.*, **145**(3), 607-615. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1984.tb08600.x>
- Plante, A. F. (2007). Soil Biogeochemical Cycling or Inorganic Nutrients and Metals. En Paul, E. A. (Ed.), *Soil Microbiology and Biochemistry* (pp. 389-430). United States of America: Elsevier, Inc.
- Roberts, D. P., Dery, P. D., Yucl, I., Buyer, J., Holtman, M. A. & Kobayashi, D. Y. (1999). Role of pfkA and General Carbohydrate Catabolism in Seed Colonization by *Enterobacter cloacae*. *Applied and Environmental Microbiology*, **65**(6), 2513–2519. doi:10.1128/AEM.65.6.2513-2519.1999
- Saggar, S., Bettany, J. R. & Stewart, J. W. B. (1981). Sulfur transformations in relation to carbon and nitrogen in incubated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, **13**(6),

- 499–511. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(81\)90041-9](https://doi.org/10.1016/0038-0717(81)90041-9)
- Santana, M. M., Dias, T. M., Gonzalez, J. M. & Cruz, C. (2021). Transformation of organic and inorganic sulfur–adding perspectives to new player in soil and rhizosphere. *Soil Biology and Biochemistry*, **160 (108306)**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108306>
- Scherer, H. W. (2009). Sulfur in soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **172**, 326–335. <https://doi.org/10.1002/jpln.200900037>
- Sirkó, A., Zatyka, M., Sadowy, E. & Hulanicka, D. (1995). Sulfate and thiosulfate transport in *Escherichia coli* K-12: evidence for a functional overlapping of sulfate- and thiosulfate-binding proteins. *Journal of Bacteriology*, **177(14)**, 4134–4136. <https://doi.org/10.1128/jb.177.14.4134-4136.1995>
- Stryer, L., Berg, J. M. & Tymoczko, J. L. (2012). *Bioquímica con aplicaciones clínicas* (7^a ed.). Barcelona: Reverté.
- Tabatabai, M. A. & Freney, J. R. (1986). Forms and Reactions of Organic Sulfur Compounds in Soils. *Agronomy Monograph*, **27**, 207-232. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr27.c6>.
- van der Ploeg, J. R., Weiss, M. A., Saller, E., Nashimoto, H., Saito, N., Kertesz, M. A. & Leisinger, T. (1996). Identification of sulfate starvation-regulated genes in *Escherichia coli*: a gene cluster involved in the utilization of taurine as a sulfur source. *Journal of Bacteriology*, **178(18)**, 5438–5446. <https://doi.org/10.1128/jb.178.18.5438-5446.1996>
- van der Ploeg, J. R., Cummings, N. J., Leisinger, T. & Connerton, I. F. (1998). *Bacillus subtilis* genes for the utilization of sulfur from aliphatic sulfonates. *Microbiology*, **144**, 2555–2561. DOI: 10.1099/00221287-144-9-2555
- van der Ploeg, J. R., Iwanicka-Nowicka, R., Bykowski, T., Hryniewicz, M. & Leisinger, T. (1999). The Cbl-regulated ssuEADCB gene cluster is required for aliphatic sulfonate-sulfur utilization in *Escherichia coli*. *J. Biol. Chem.*, **174**, 29358–29365. DOI: 10.1074/jbc.274.41.29358
- Vermeij, P., Wietek, C., Kahnert, A., Wüest, T. & Kertesz, M. A., (1999). Genetic organization of sulfur-controlled aryl desulfonation in *Pseudomonas putida* S-313. *Molec. Microbiol.*, **32**, 913–926. DOI: 10.1046/j.1365-2958.1999.01398.x
- Wang, J., Solomon, D., Lehmann, J., Zhang, X. & Amelung, W. (2006). Soil organic sulfur forms and dynamics in the Great Plains of North America as influenced by long-term cultivation and climate. *Geoderma*, **133**, 160–172. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.07.003>
- Warneck, P. (1999). *Chemistry of the natural atmosphere* (2a ed.). Academic Press.
- White, G. F., Dogson, K. S., Davier, I., Matts, P. J., Shapleigh, J. P. & Payne, W. J. (1978). Bacterial utilization of short-chain primary alkyl sulphate esters. *FEMS Microbiol.*, **40**, 173-177.
- Zehnder, A. J. B. & Zinder, S. H. (1980). The sulfur cycle. En Hutzinger, O. (Ed.). *The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles* (pp. 105-145). Berlin: Springer.