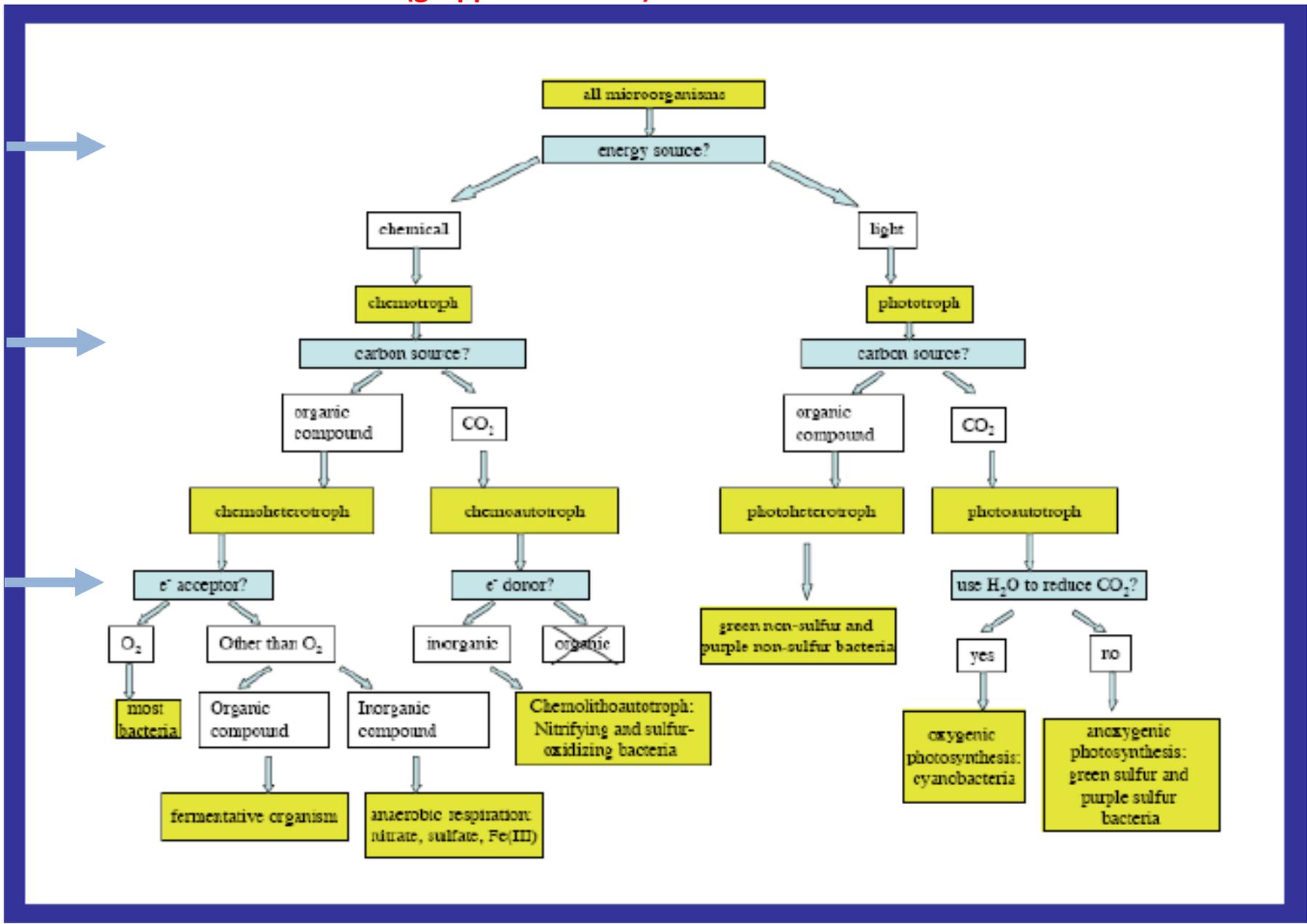
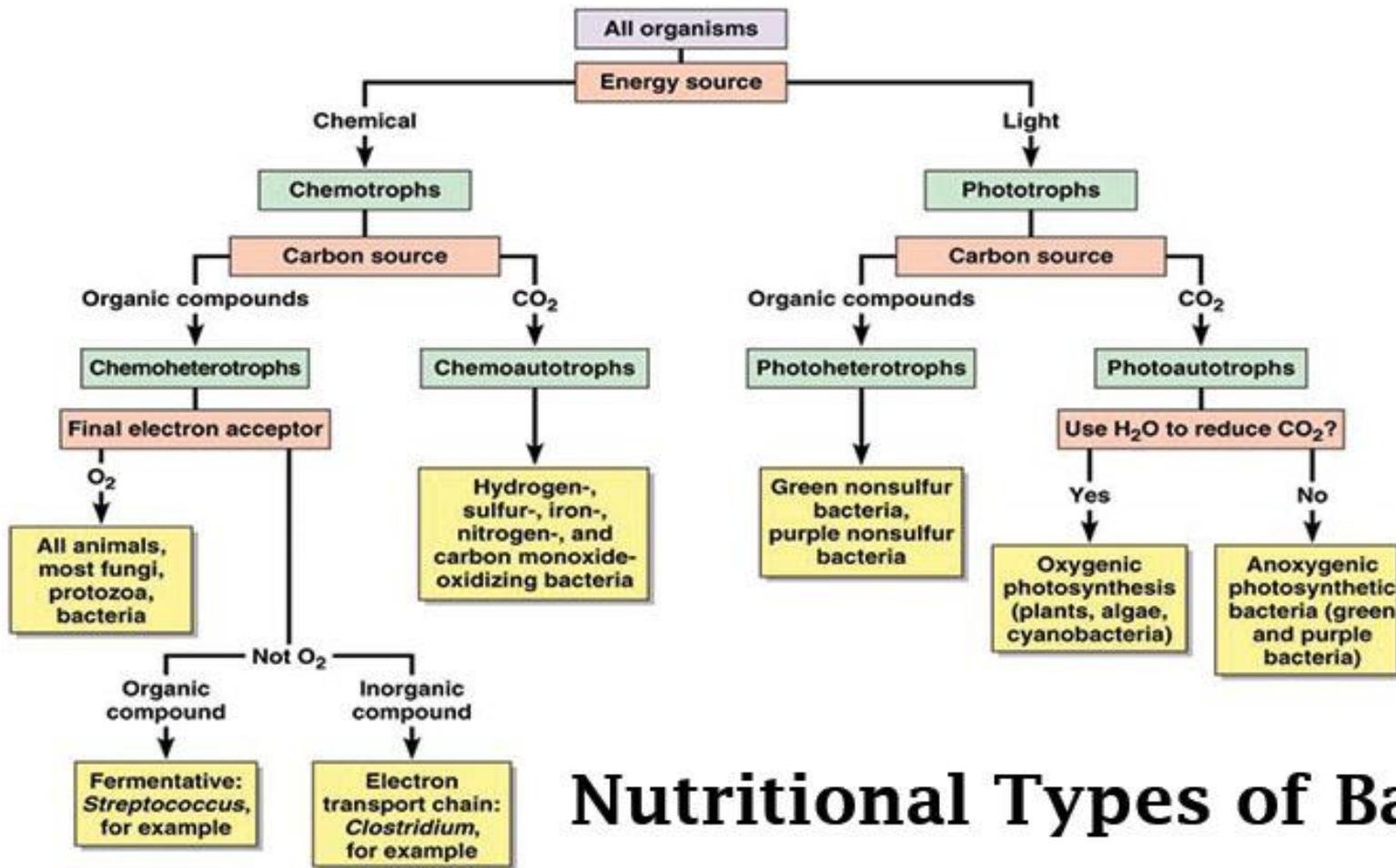


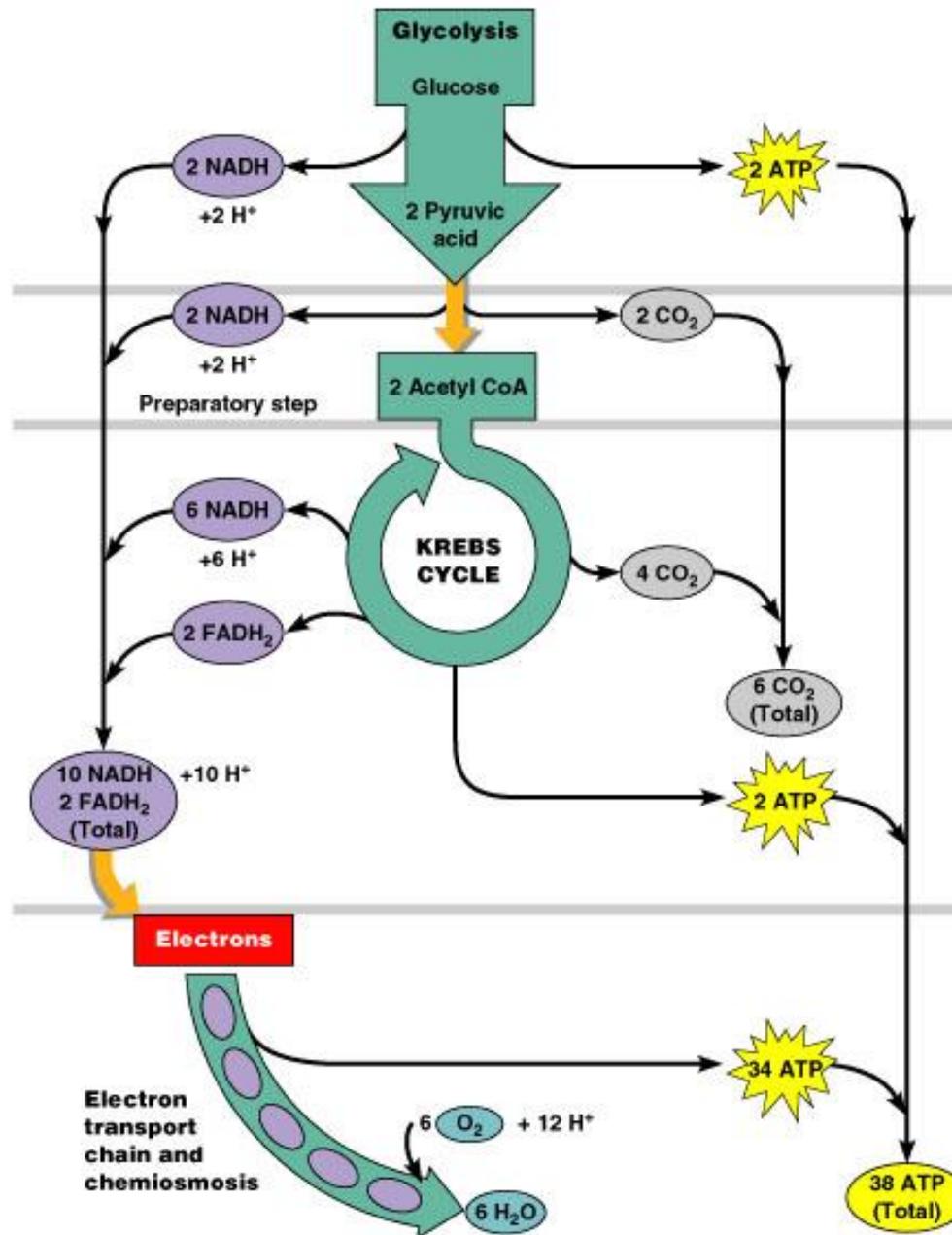
CLASSIFICAZIONE NUTRIZIONALE (gruppi metabolici)





Nutritional Types of Bacteria

respirazione



CICLO DEGLI ACIDI TRICARBOSSILICI

Contribuisce alla produzione di

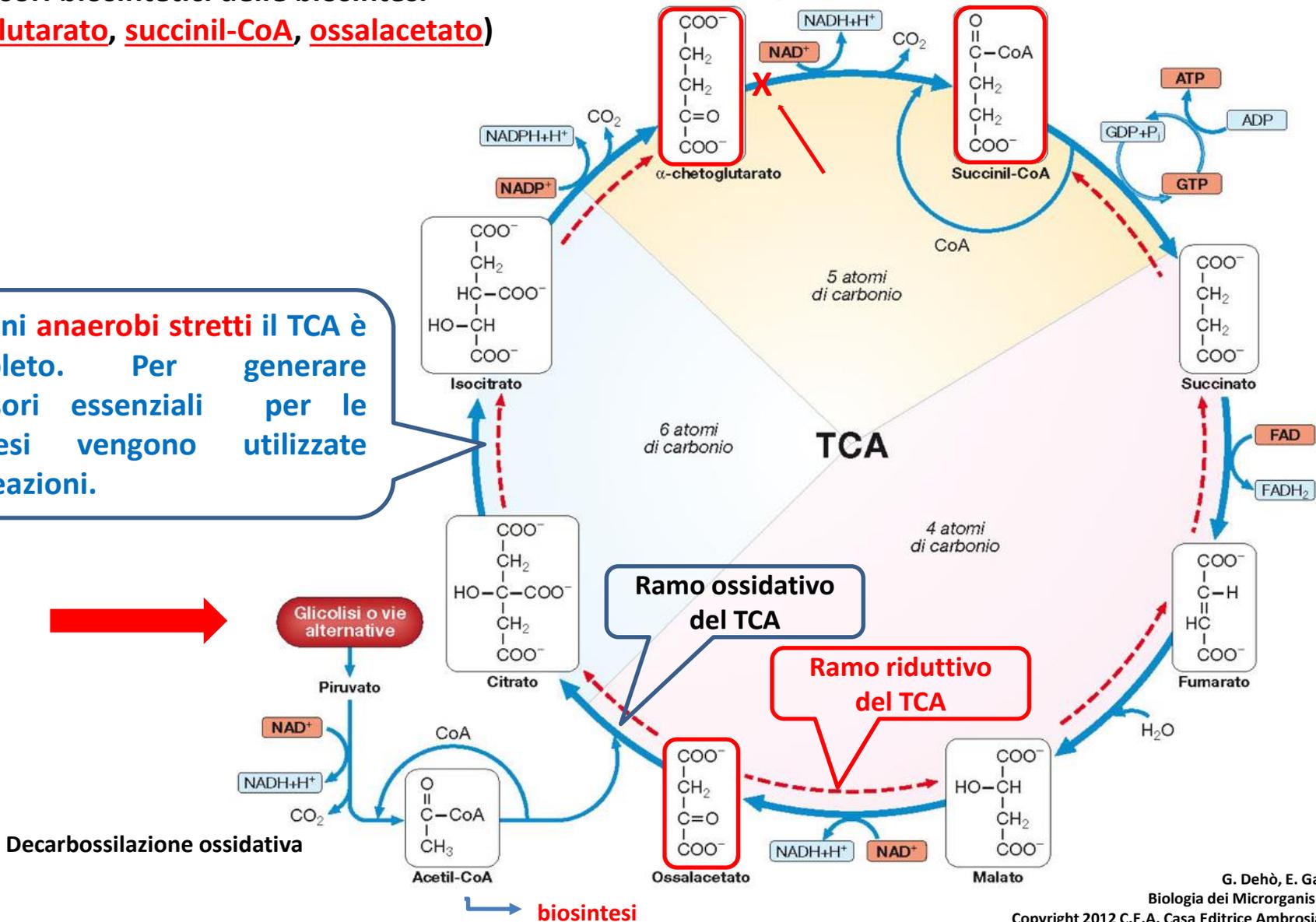
- ATP
- Precursori biosintetici delle biosintesi

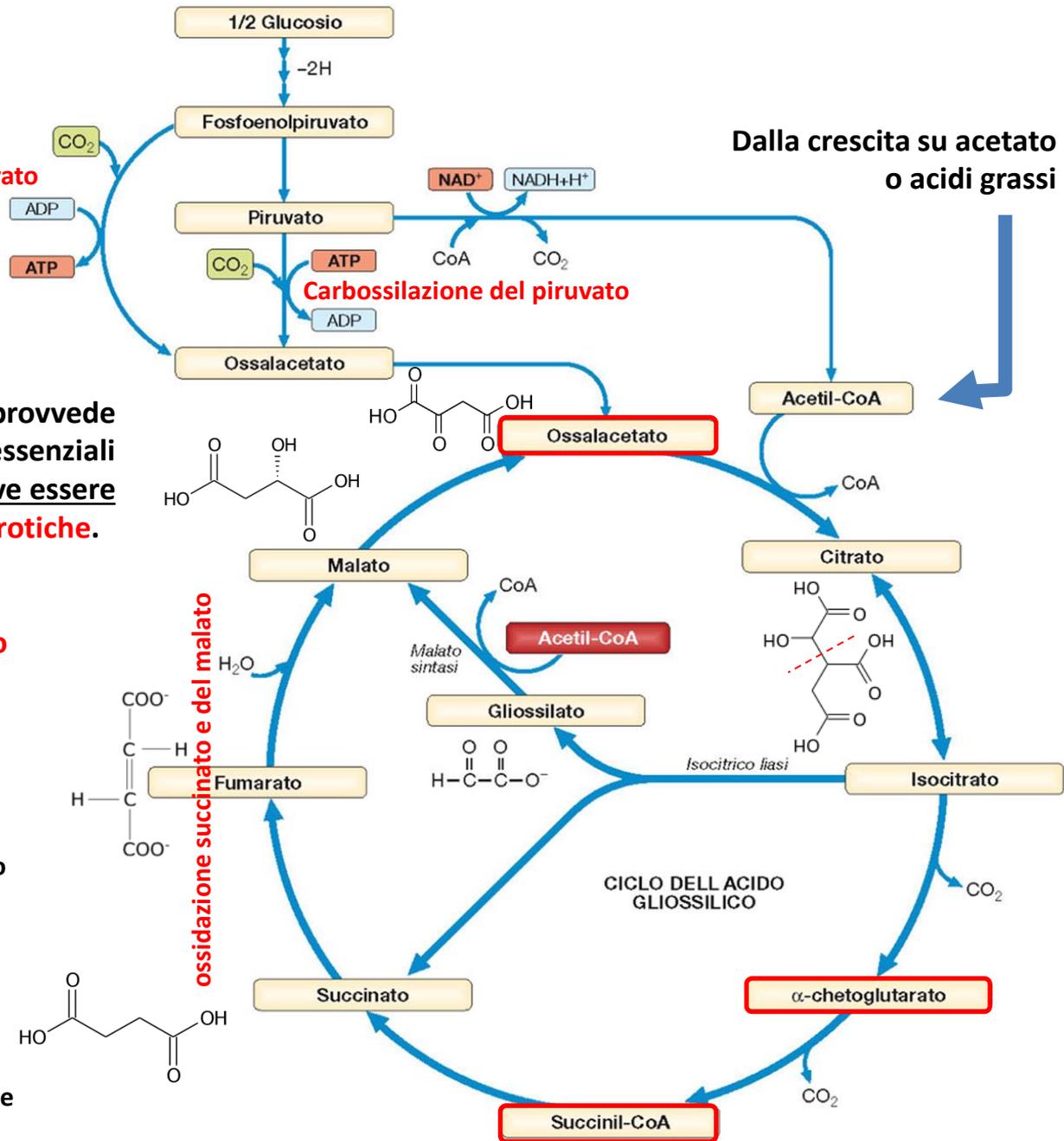
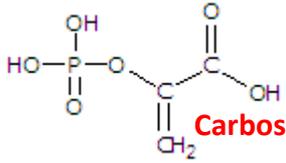
(α-chetoglutarato, succinil-CoA, ossalacetato)

3 NADH
(NADPH)
1 FADH₂
1 GTP

In alcuni anaerobi manca l'enzima
α-chetoglutarato deidrogenasi

In alcuni anaerobi stretti il TCA è incompleto. Per generare precursori essenziali per le biosintesi vengono utilizzate retro-reazioni.





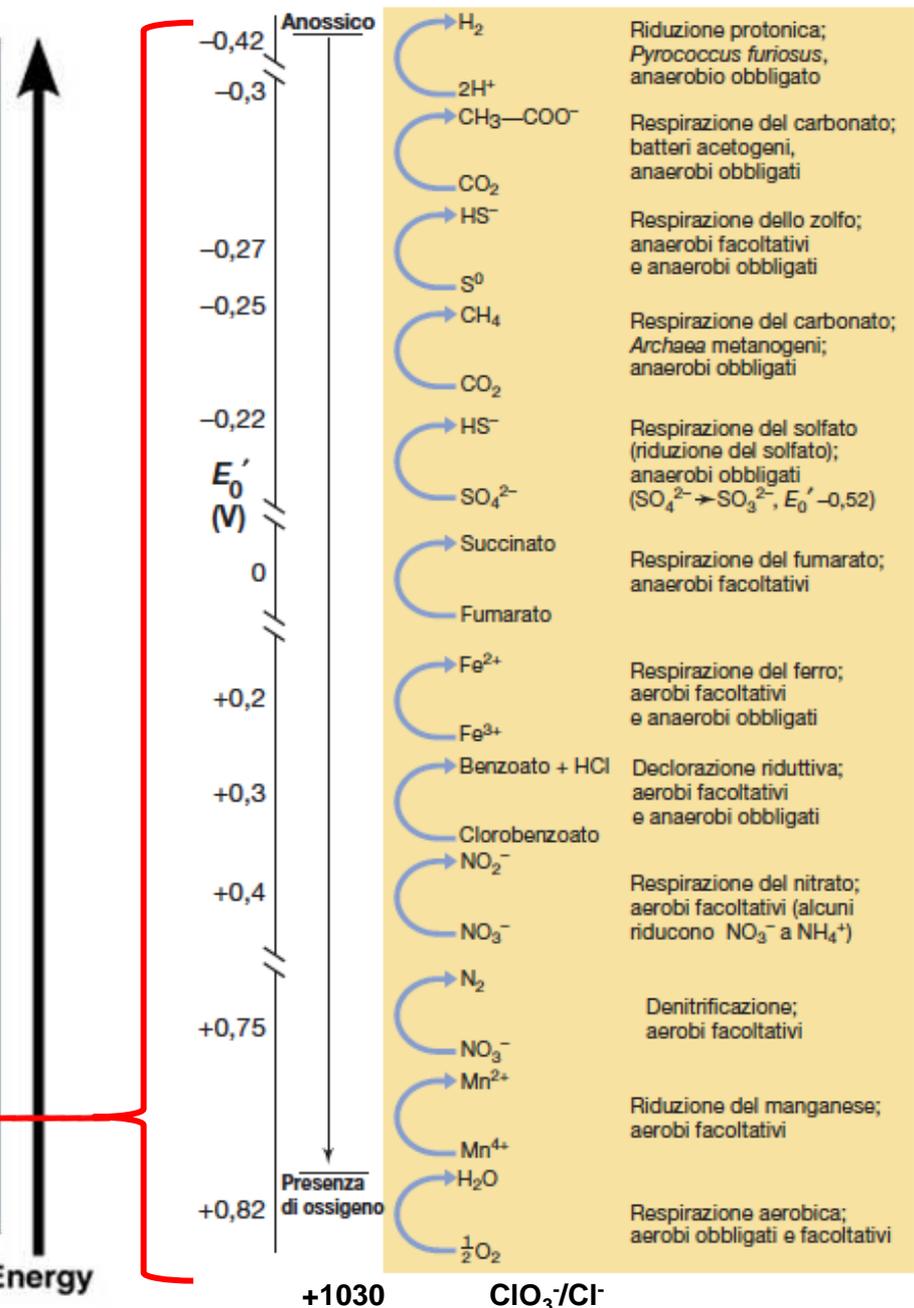
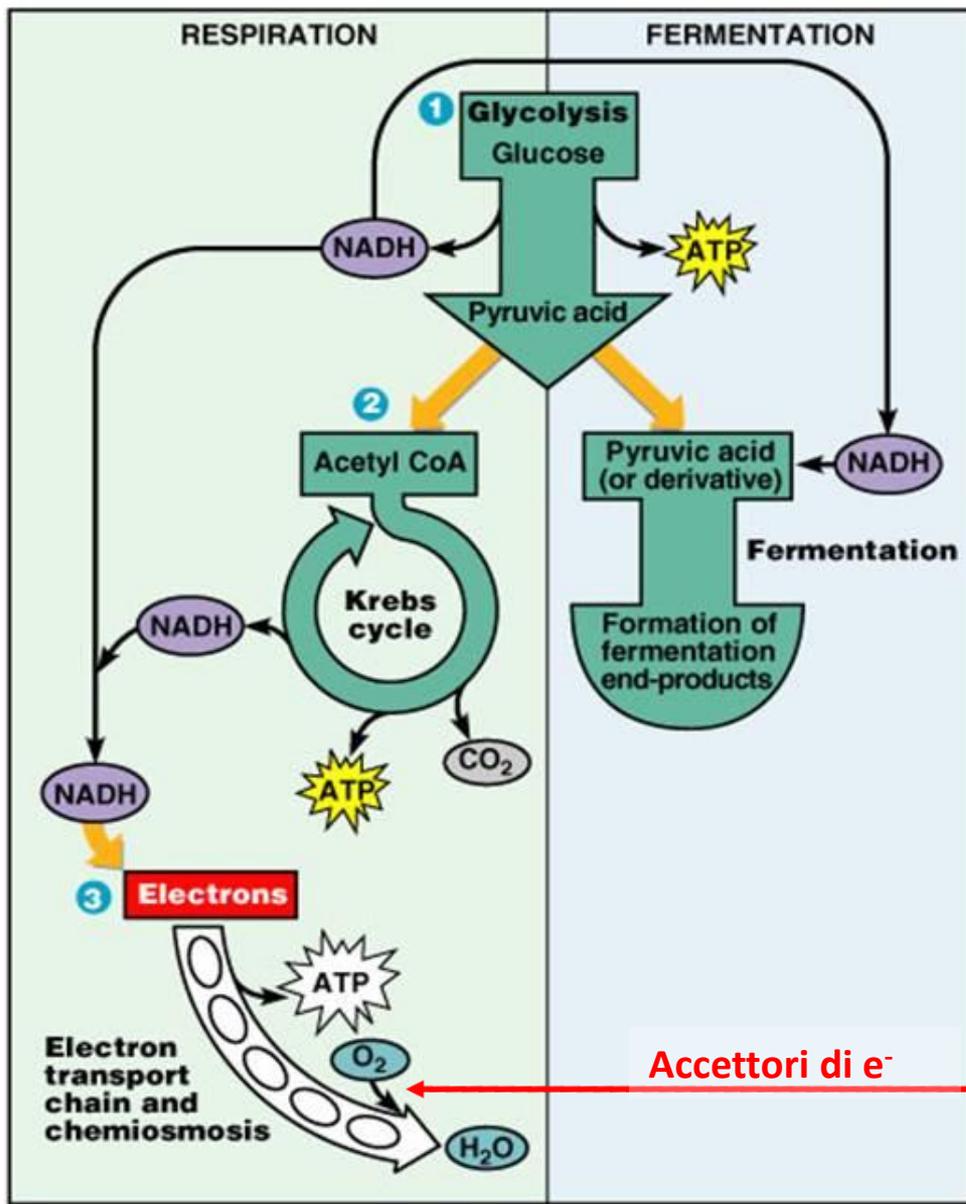
Poiché il TCA (ciclo non chiuso) provvede anche al rifornimento di molecole essenziali per le biosintesi, l'**OSSALACETATO** deve essere rigenerato attraverso **reazioni anaplerotiche**.

- Carbossilazione del piruvato
- Carbossilazione fosfoenolpiruvato
- Ciclo del gliossilato

Per i microrganismi che crescono utilizzando acetato o acidi grassi, con produzione di acetil-CoA, non è possibile la formazione di ossalacetato.

Ne conseguirebbe il blocco del TCA!

Ripristino del TCA: ossidazione di succinato e malato (ciclo del gliossilato).

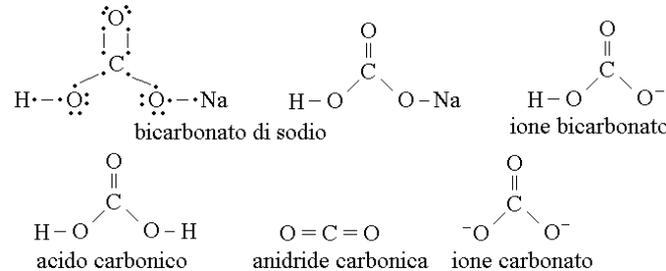


La quantità di energia rilasciata è correlata alla differenza del potenziale di riduzione fra donatore ed accettore di e⁻.

Respirazione anaerobica

Molti batteri mettono in atto metabolismi respiratori in ambienti anossici, utilizzando **composti inorganici ossidati** come accettori finali di e^-

- Denitrificazione
- Desulfurizzazione
- Riduzione del ferro
- **Metanogenesi**
- ...



ClO_3^- (ione clorato)
 Mn^{4+} (ione manganato)
 NO_3^- , (nitrato)
 Fe^{3+} (ione ferrico)
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ (fumarato)
 SeO_4^{2-} (selenato)
 NO_2^- (nitrito)
 AsO_4^{3-} (arsenato)
 SO_4^{2-} (solfato)
 S^0 (zolfo elementare)
 CO_2 (anidride carbonica)
 CO_3^{2-} (carbonato)
...

Metabolismo assimilativo

Quando un composto inorganico (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2) viene ridotto per essere usato come **fonte di N, S, C (nutriente)**, si parla di assimilazione ed il processo riduttivo viene definito metabolismo assimilativo (riduzione assimilativa).

Metabolismo dissimilativo

Se i composti inorganici vengono utilizzati come accettori di elettroni per la **produzione di energia** il processo viene definito metabolismo dissimilativo (riduzione dissimilativa).

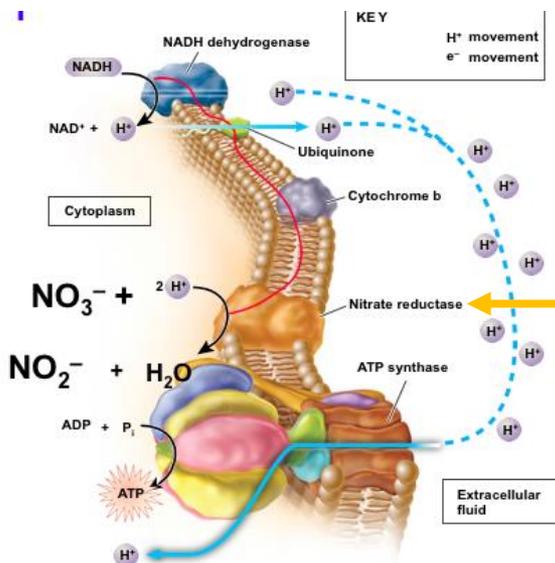
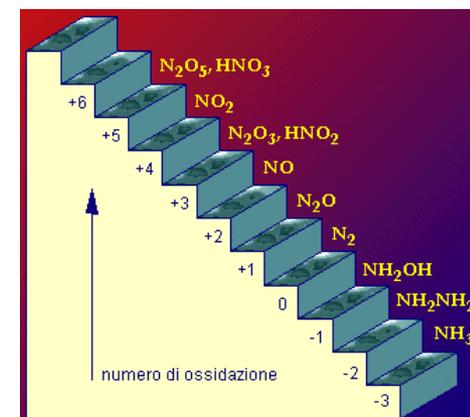
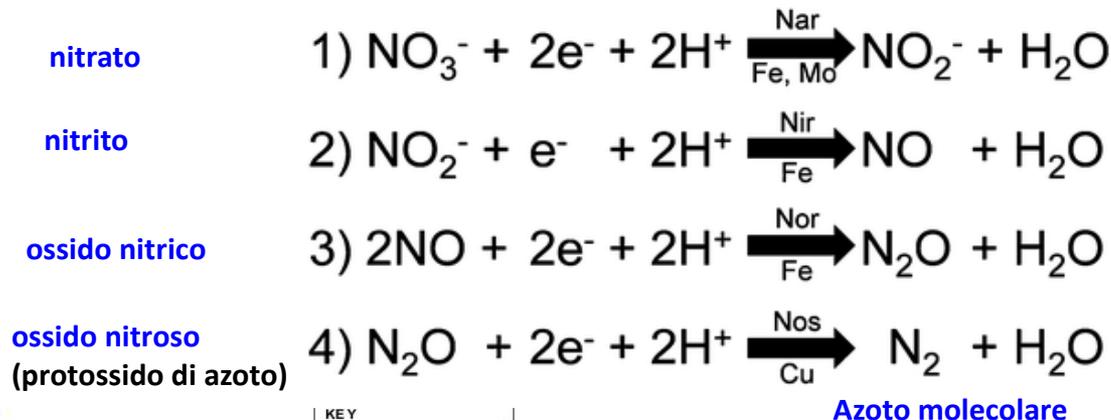
Tutti gli organismi viventi incorporano azoto nelle biomolecole mediante un processo definito riduzione assimilativa del nitrato.
Solo alcuni batteri utilizzano il nitrato a scopi energetici.

RESPIRAZIONE ANAEROBICA del NITRATO (respirazione nitrato, riduzione dissimilativa del nitrato o denitrificazione)

Il processo di **denitrificazione** avviene attraverso una serie di reazioni riduttive con produzione finale di azoto molecolare (N_2).

Avviene ad opera di batteri chemioeterotrofi, anaerobi facoltativi, appartenenti ai generi *Bacillus*, *Pseudomonas*, etc.

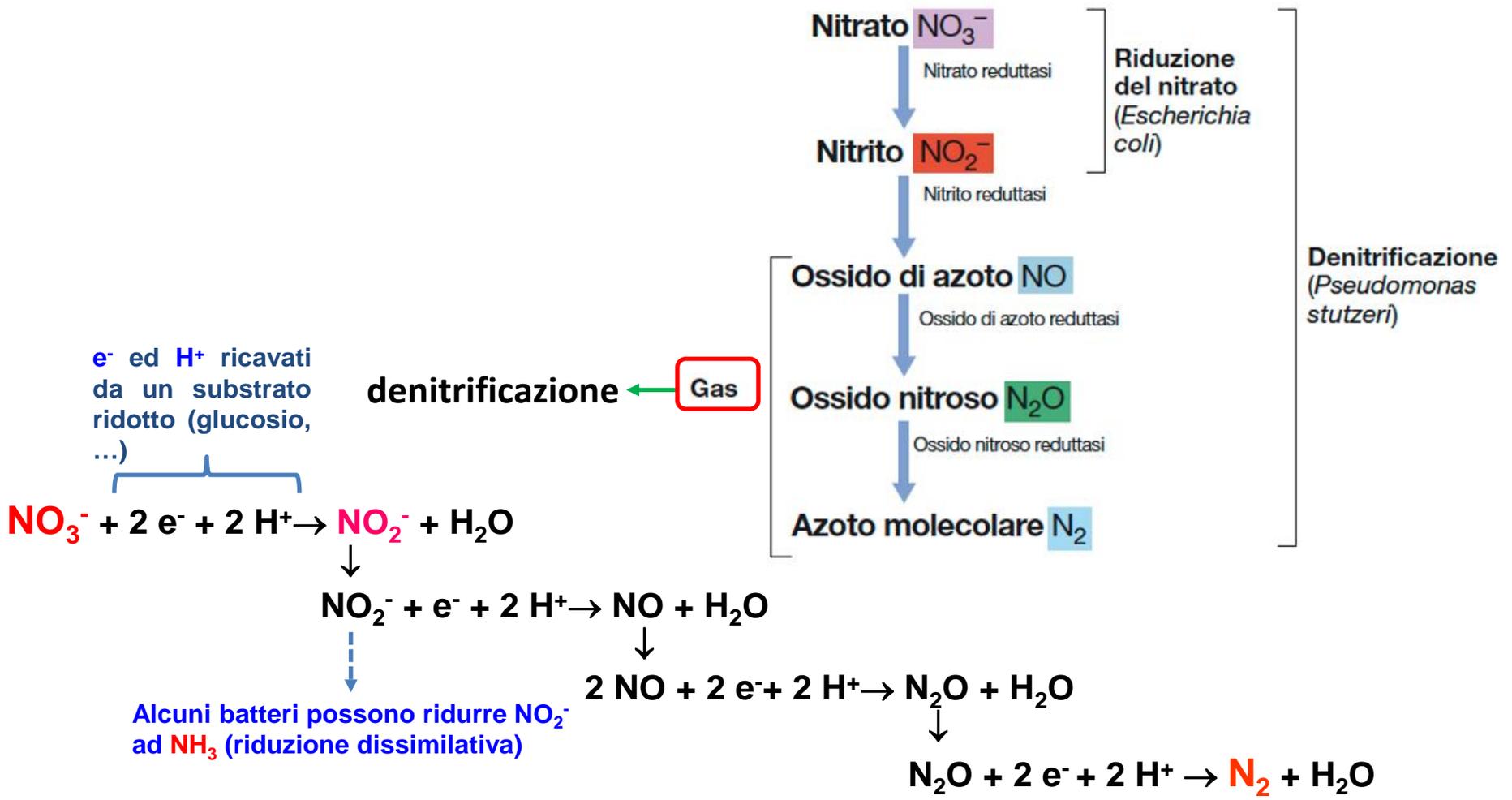
Usano NO_3^- come accettore finale di elettroni, invece dell' O_2 , per mineralizzare i substrati organici.



Gli elettroni vengono trasportati fino ad NO_3^- attraverso una catena di trasporto costituita da citocromi e dal complesso della nitrato reduttasi (**ferro-molibdeno-proteina e zolfo-proteina**).

Alcuni batteri sono in grado solo di ridurre il nitrato a nitrito!

Anche alcuni funghi possono ridurre i nitrati ad ossido nitroso o azoto molecolare.

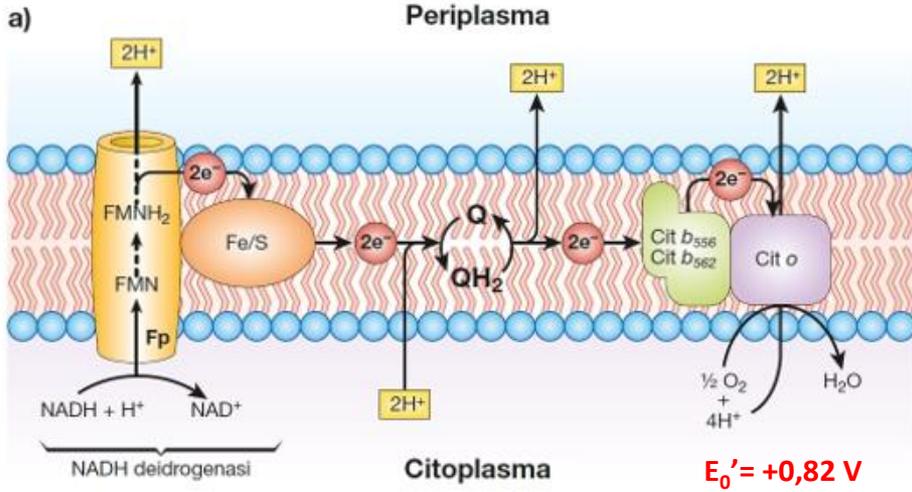


Versatilità metabolica dei denitrificanti

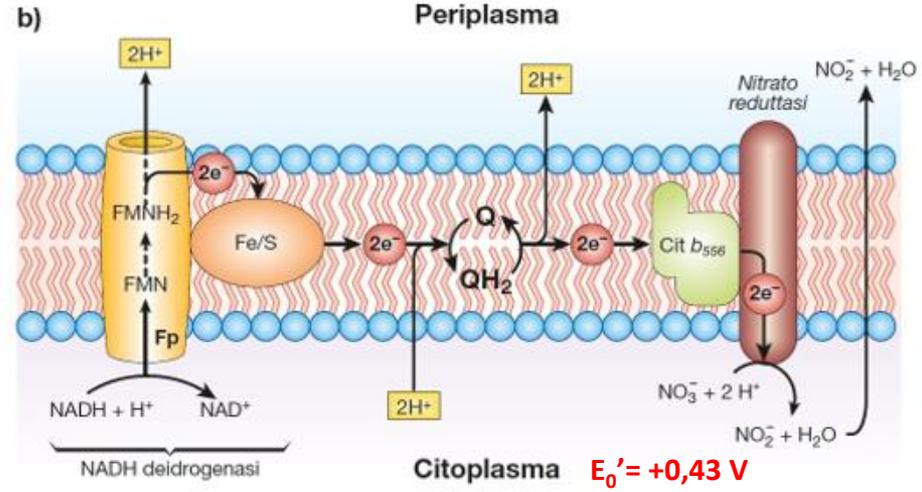
Alcuni denitrificanti, in condizioni anossiche, sono in grado di effettuare fermentazioni o utilizzare anche altri accettori di e^- (Fe_3^+ , sostanze organiche, ...).

Tra gli *Eukarya*, l'ameba *Globulimina pseudospinescens*, che vive in sedimenti marini anossici, è in grado di effettuare la denitrificazione.

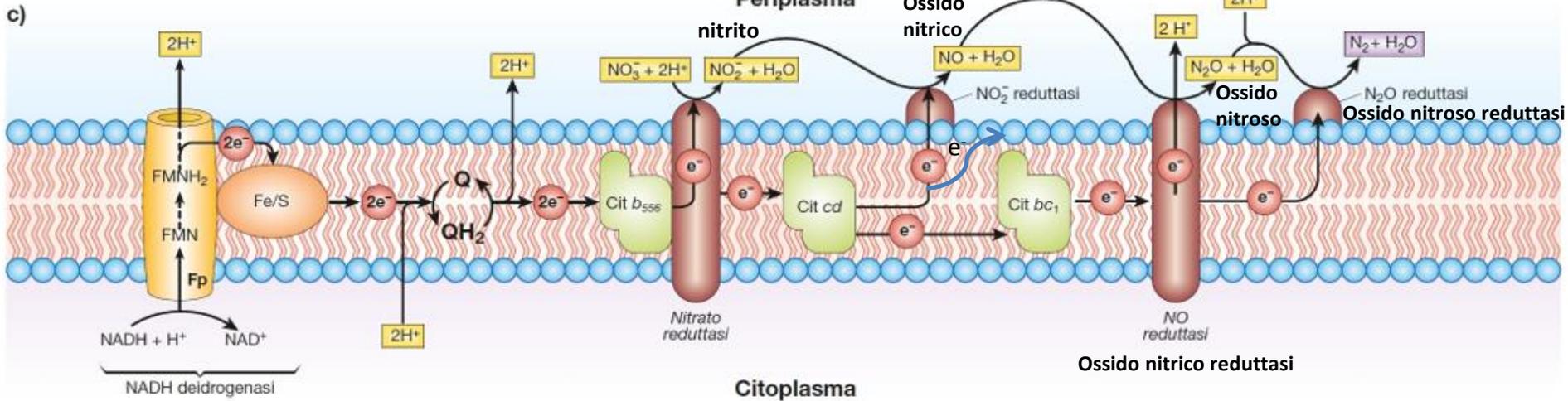
E. coli



E. coli



Pseudomonas



Respirazione nitrato

Sono possibili 2 tipi di riduzione dissimilativa del nitrato

- Molti batteri aerobi-anaerobi facoltativi sono capaci solo di ridurre il nitrato a nitrito (scarto).

Escherichia

Bacillus

Vibrio

...

- Altri batteri sono in grado di ridurre il nitrato fino ad azoto molecolare

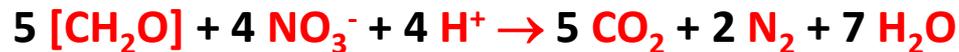
Paracoccus denitrificans

Pseudomonas

...

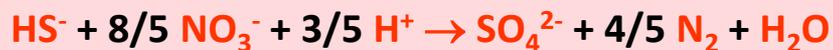


o più in generale



Riduzione dissimilativa del NO_3^- avviene solo in assenza di O_2 !

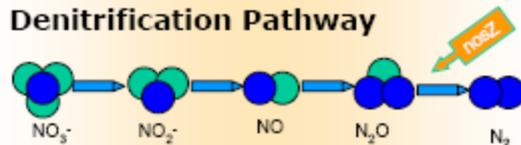
Batteri chemiolitoautotrofi, anaerobi facoltativi, del genere *Thiobacillus*, usano H_2S ed S^0 come donatore di elettroni.



La denitrificazione rappresenta un processo di impoverimento di azoto combinato che avviene sia nel suolo che nelle acque.

Negli ambienti marini i batteri denitrificanti rivestono un ruolo importante: essi possono rimuovere anche oltre il 50% degli input di azoto negli oceani.

Con la denitrificazione il nitrato viene convertito in azoto gassoso che, essendo meno accessibile agli organismi, si accumula nell'atmosfera.



La riduzione dell'ossido nitroso (protossido di azoto) è l'ultima fase del processo di denitrificazione. I batteri anaerobi facoltativi effettuano questo processo in condizioni anaerobiche.

I denitrificanti rivestono un importante ruolo nel ciclo globale dell'azoto, soprattutto nelle acque costiere dove si possono riscontrare elevate concentrazioni di composti azotati (run-off e scarichi).

Gli apporti di composti azotati influenzano lo sviluppo algale e l'attività batterica.



Eutrofizzazione

La produzione di **ossido nitroso (N₂O)**, quale composto intermedio del processo di denitrificazione, rappresenta un gas che contribuisce al riscaldamento globale.

Lo studio dei denitrificanti può aiutare a capire gli effetti dell'inquinamento da azoto negli ambienti marino costieri.

Fissazione dell'azoto

(riduzione assimilativa dell'azoto gassoso)

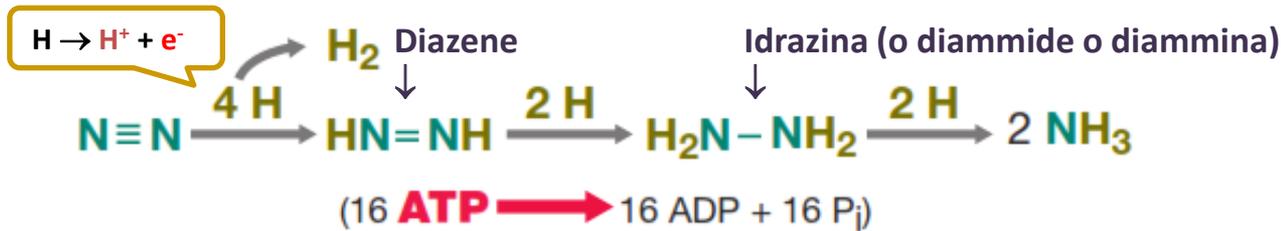
Utilizzazione dell'azoto gassoso come **fonte di azoto per le biosintesi**.

Non esistono organismi eucariotici capaci di fissare l'azoto!

Solo microrganismi procariotici (aerobi ed anerobi) sono in grado di fissare l'azoto molecolare.

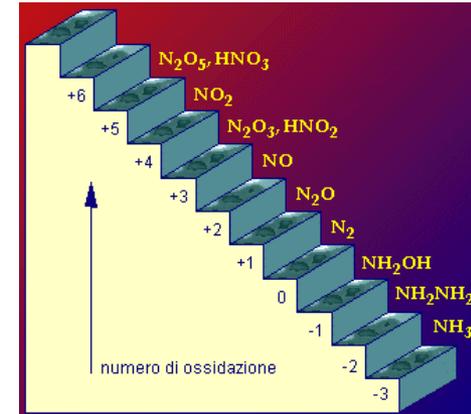
Azotofissatori

- **liberi** (*Azotobacter*, *Azospirillum*, *Klebsiella*, ...);
- **simbionti** (*Rhizobium*, ...).



E' una delle **idrogenazioni** essenziali per la biosfera:

- fissazione del carbonio
- **riduzione dell'azoto**
- riduzione dello zolfo.



i microrganismi in grado di fissare l'azoto sono provvisti di un complesso enzimatico denominato **nitrogenasi**.

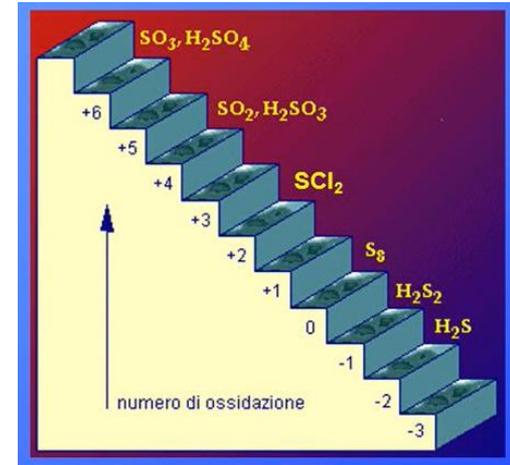
DESULFURICAZIONE (riduzione dissimilativa del solfato)

... respirazione anaerobica

Molti batteri (solforiduttori o solfato-riduttori), in ambienti anossici, sono in grado di utilizzare il solfato (SO_4^{2-}) e lo zolfo elementare (S^0) come accettori finali di elettroni per fini energetici (metabolismo dissimilativo).

Molti organismi utilizzano il solfato per fini biosintetici (metabolismo assimilativo).

A seconda dei microrganismi, possono essere utilizzati **donatori di e^-** di diversa natura: H_2 , **formiato**, **acidi organici** a 2-4 atomi di carbonio (acetato, lattato, piruvato, ...), **alcoli** (etanolo, ...), **acidi grassi**, **idrocarburi**, ...



classificazione

Solfato-riduttori del gruppo I
(specie acque dolci)

Ossidano **lattato**, **piruvato**, **etanolo** ed **acidi grassi**. **Non ossidano acetato!**
(*Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, ...).

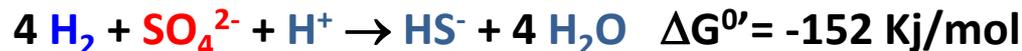
Solfato-riduttori del gruppo II
(specie marine)

Ossidano **acetato** ed **acidi grassi**.
(*Desulfobacter*, *Desulfobacterium*, ...).

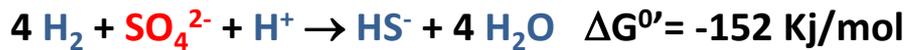
Zolfo-riduttori dissimilatori

Riducono lo **zolfo elementare (S^0)** a solfuro, ma non riescono a ridurre il solfato a solfuro.

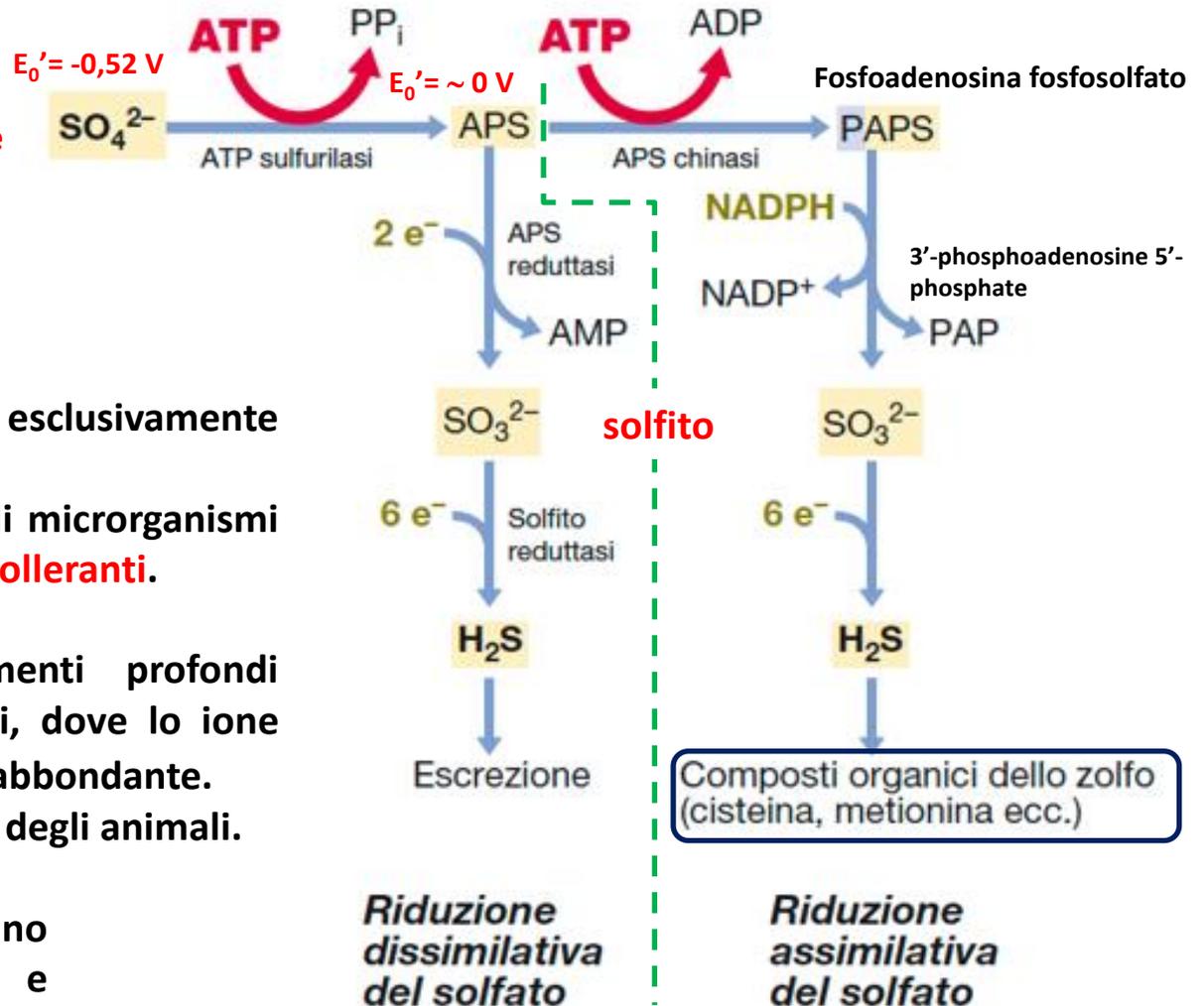
H_2 è utilizzato da tutti i solfato-riduttori.



Sono richiesti **8 e^-**



Lo **ione solfato** è una molecola stabile ed avendo un potenziale di ossidoriduzione relativamente basso, non risulta essere un buon accettore di e⁻. → **attivazione**



I solfato riduttori sono quasi esclusivamente *Bacteria*.

Si tratta per la maggior parte di microrganismi **anaerobi obbligati**, a volte **aerotolleranti**.

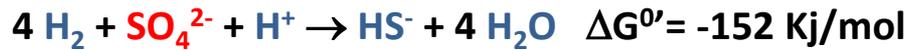


vivono soprattutto in sedimenti profondi (anossici) e terreni acquitrinosi, dove lo ione solfato (SO₄²⁻) è relativamente abbondante.

Si ritrovano anche nell'intestino degli animali.

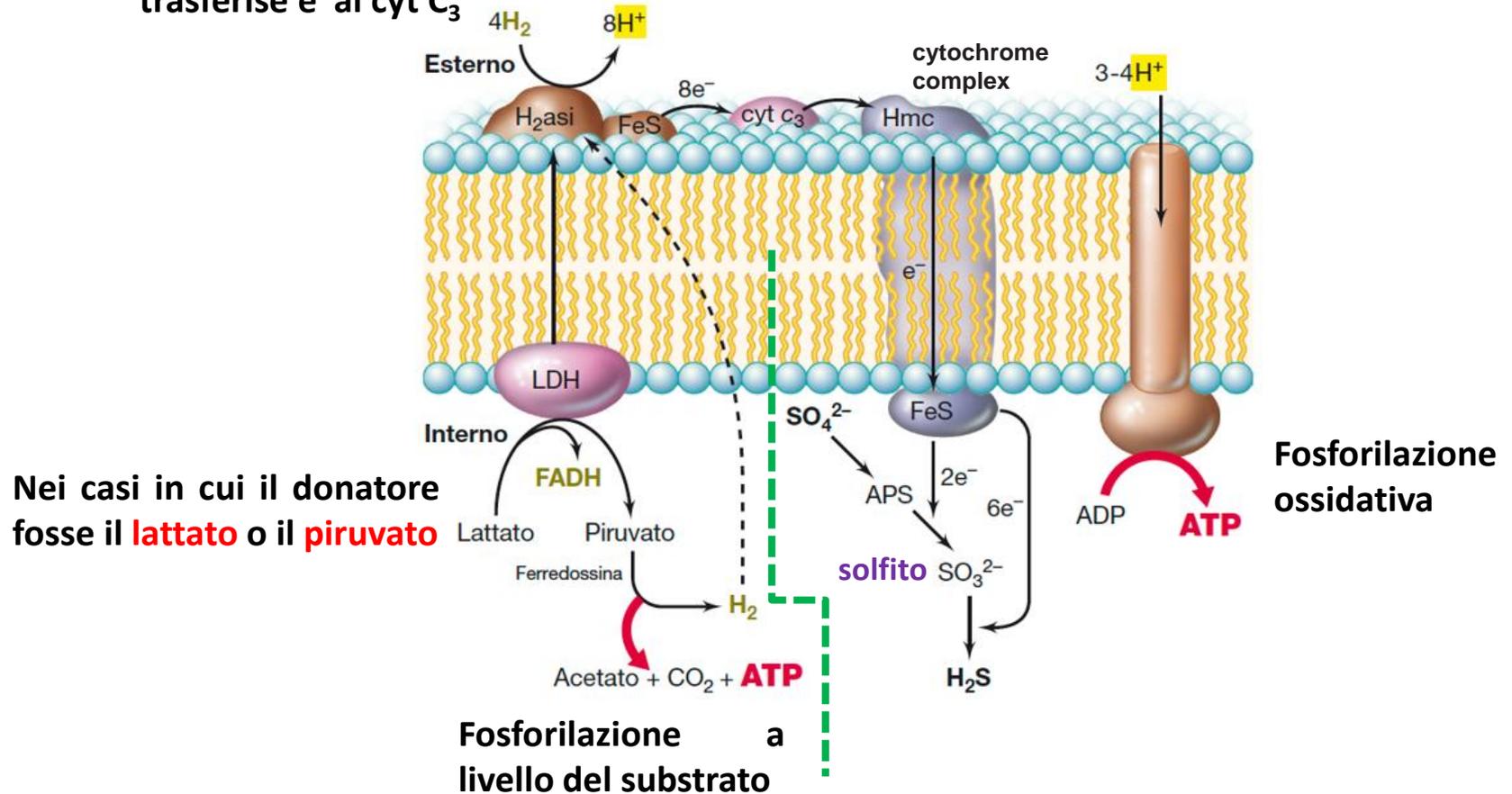
Come fonte di carbonio utilizzano carbonio organico (**eterotrofi**) e solo raramente CO₂ (**autotrofi**).

I solfato riduttori sono frequenti negli ambienti anossici di suoli, acque dolci e, soprattutto, **sedimenti marini**, dove la riduzione del solfato è la principale forma di respirazione anaerobica.



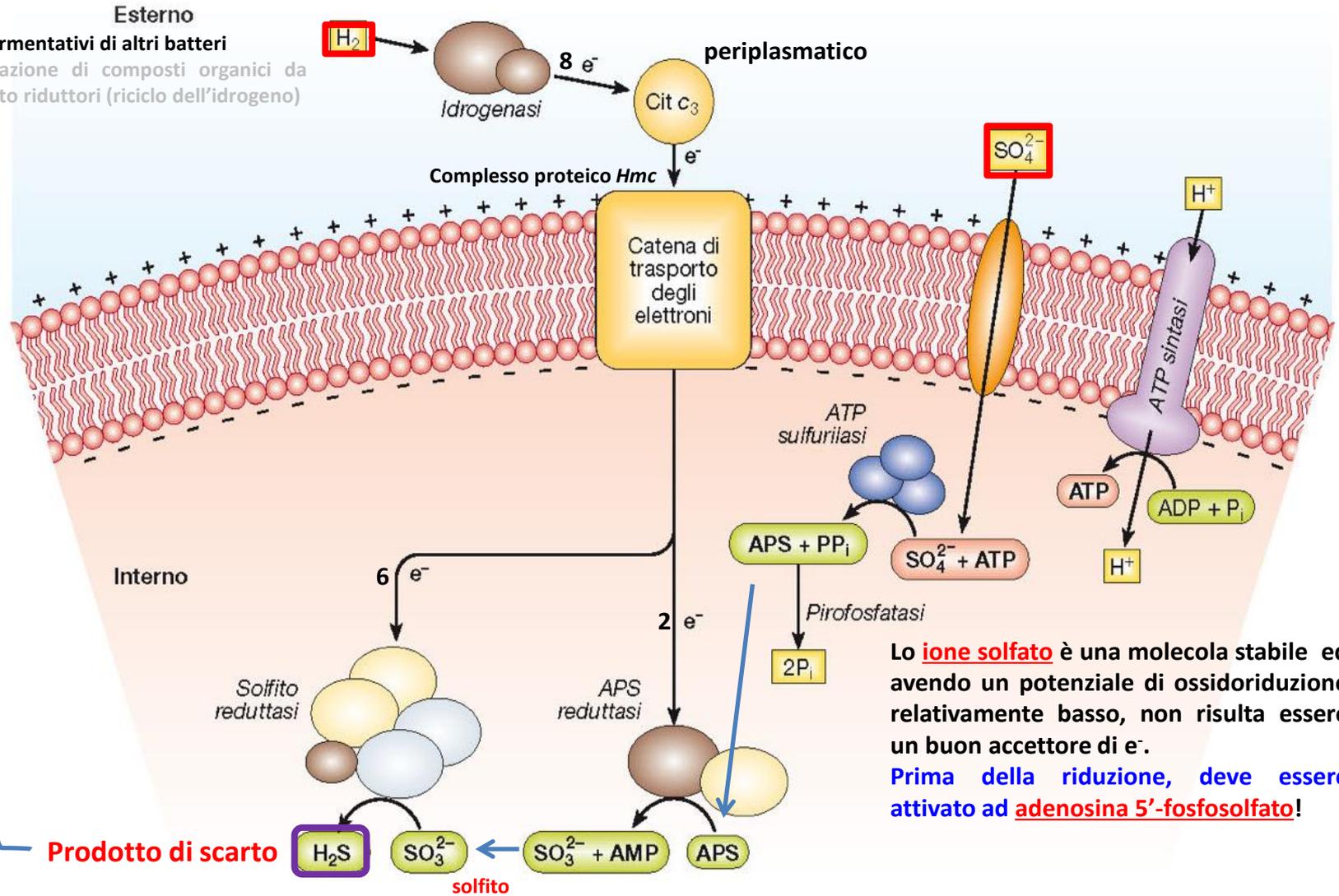
Catena di trasporto degli e⁻ nei solfato-riduttori

Una **idrogenasi di membrana** trasferisce e⁻ al cyt C₃



H₂ può derivare

- dai processi fermentativi di altri batteri
- dalla fermentazione di composti organici da parte dei solfato riduttori (riciclo dell'idrogeno)



Lo **ione solfato** è una molecola stabile ed avendo un potenziale di ossidoriduzione relativamente basso, non risulta essere un buon accettore di e⁻.
Prima della riduzione, deve essere attivato ad **adenosina 5'-fosfosolfato**!

L'adenosina 5'-fosfosolfato può essere utilizzata sia nei processi dissimilativi (energetici) che assimilativi (biosintesi).

Desulfovibrio

Esterno

H_2 può derivare

- dai processi fermentativi di altri batteri
- dalla fermentazione di composti organici da parte dei solfato-riduttori (riciclo dell'idrogeno)

I protoni generano la forza proton-motrice

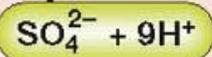
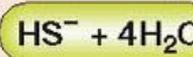
Idrogenasi



L'ossidazione di H_2 genera e^- che vengono trasportati attraverso la membrana e riducono il SO_4^{2-}



Catena di trasporto degli elettroni
Complesso proteico Hmc



Interno

Idrogenasi



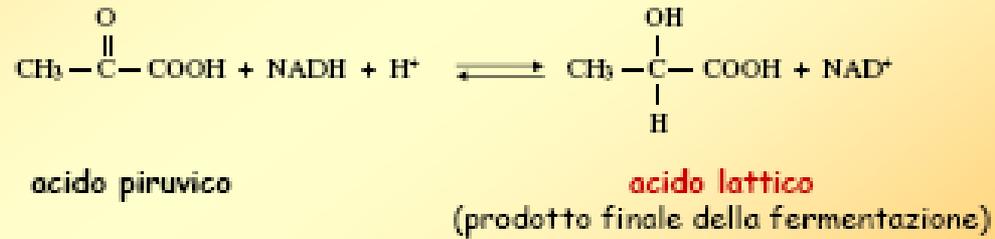
Proteine trasportatrici di elettroni



ATP

Fonte di potere riducente

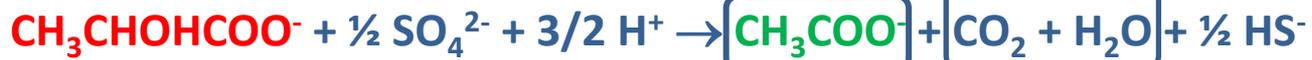
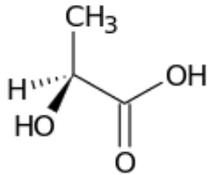
Fosforilazione a livello del substrato



Respirazione solfato
(riduzione dissimilativa)

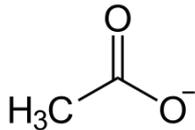


Molti solfato-riduttori possono ossidare il lattato, reso disponibile dalle fermentazioni, utilizzando il **solfato come accettore di e⁻**:



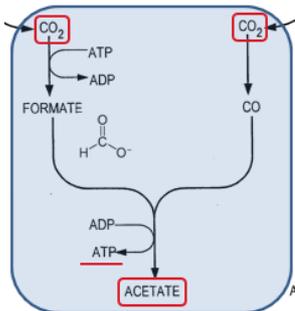
Solfato-riduttori del gruppo I

ossidano la loro fonte di energia fino ad **acetato**, che viene escreto come prodotto finale.



Solfato-riduttori del gruppo II (specie marine)

possono ossidare **acetato**, acidi grassi a catena lunga, lattato e succinato fino a CO₂, utilizzando il **solfato come accettore di e⁻**.



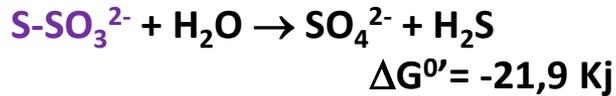
← Alcuni solfato-riduttori possono vivere autotroficamente utilizzando la **via dell'acetil-CoA** per la **sintesi di acetato** come fonte di C.

Reazioni insolite da parte di alcune specie di solfato-riduttori

Dismutazione o disproporzionamento

(*Desulfovibrio sulfodismutans*)

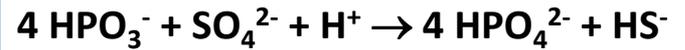
Di un'unica sostanza ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^0), una parte viene ossidata, mentre l'altra viene ridotta: formazione di due prodotti diversi.



Accoppiamento con pompa di protoni per sintesi ATP

Ossidazione del fosfito

Ossidazione di HPO_3^- accoppiata alla riduzione del $S_2O_3^{2-}$

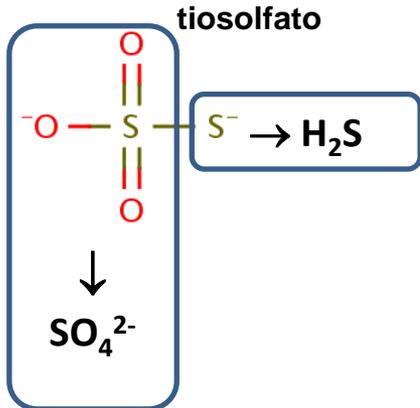


$$\Delta G^{0'} = -364 \text{ Kj}$$

Desulfotignum

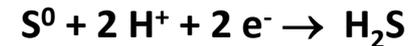
phosphitoxidans

(autotrofo)



Riduzione dello zolfo (zolfo-riduttori)

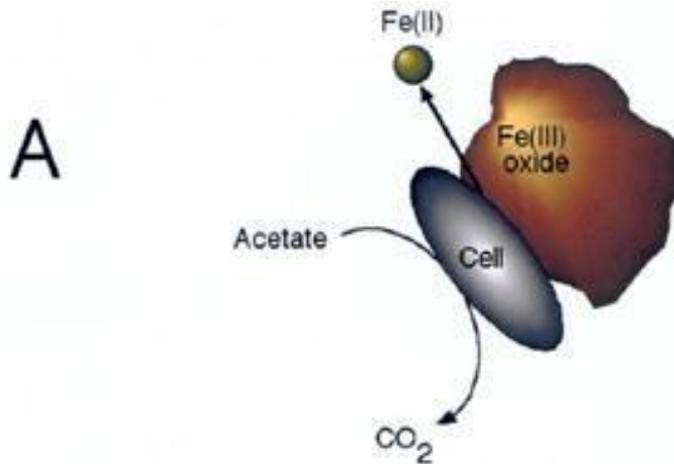
Non sono capaci di attivare il solfato per formare APS. Vengono utilizzati come donatori di e^- H_2 o alcuni composti organici.



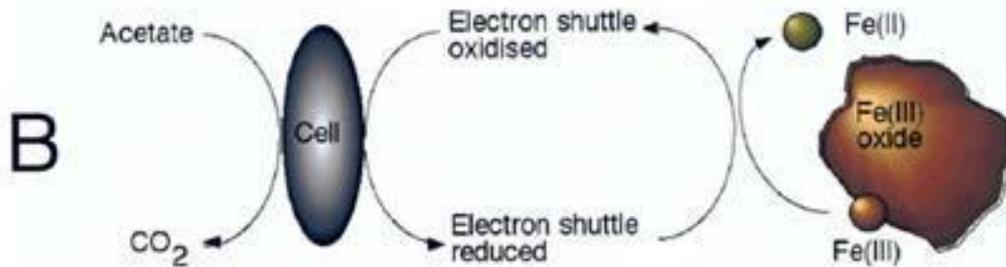
L'atomo a sinistra di $S-SO_3^{2-}$ viene ossidato (formazione SO_4^{2-}), mentre l'atomo a destra viene ridotto (formazione H_2S).

RIDUZIONE DISSIMILATIVA DEL FERRO

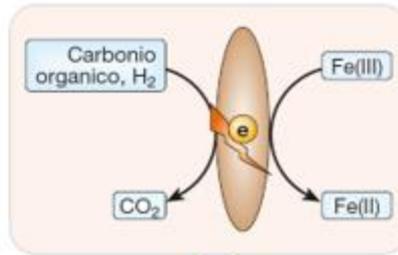
Alcuni *Bacteria* (*Shewanella*, *Geothrix*, ...) ed *Archaea* possono utilizzare Fe^{3+} come accettore di e^- per ossidare **substrati organici** (acetato, ...) ed **inorganici** (H_2 , NH_4^+).



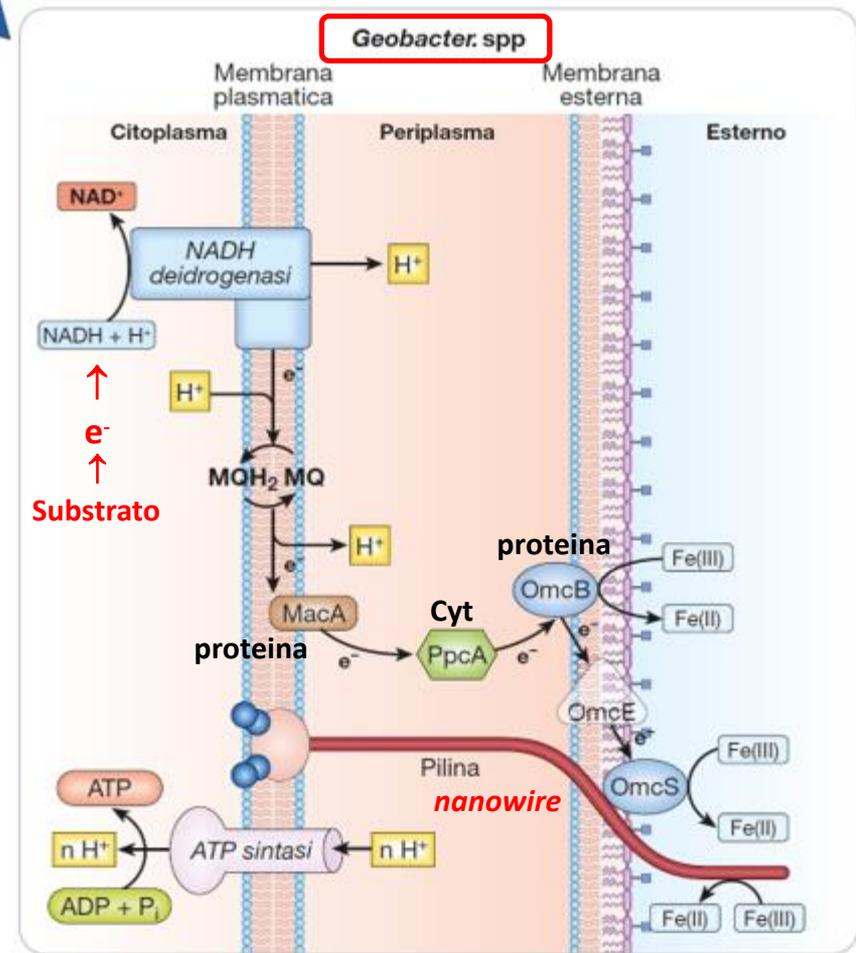
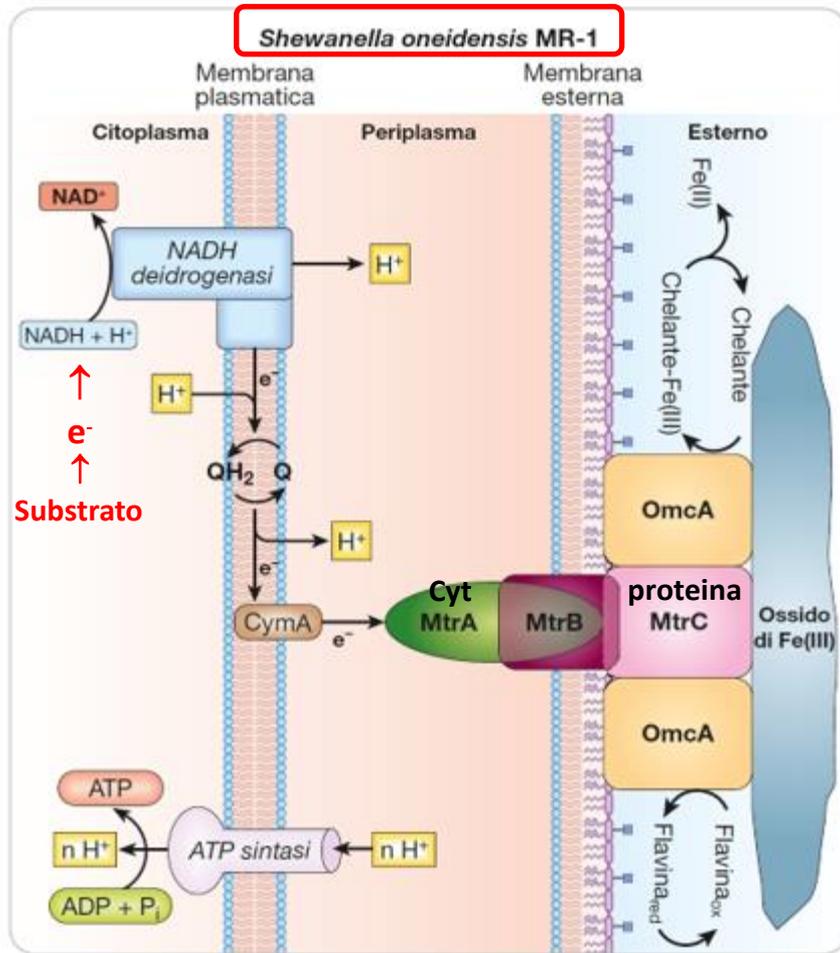
Gli **ossidi ferrici** (accettori di e^-) sono **insolubili**, pertanto, non potendo attraversare la membrana, vengono ridotti nel periplasma o all'esterno della cellula.



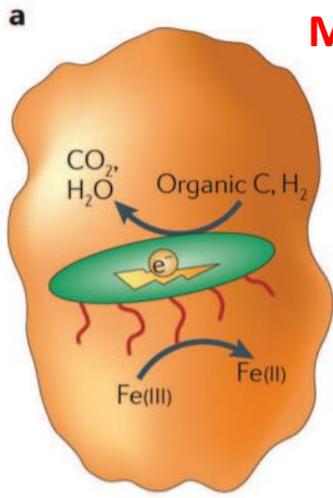
Riduzione dissimilativa del ferro in microrganismi modello



Attraverso «nanowires» *Geobacter* trasferisce e⁻ agli ossidi ferrici, che in ambiente neutro si trovano allo stato solido.

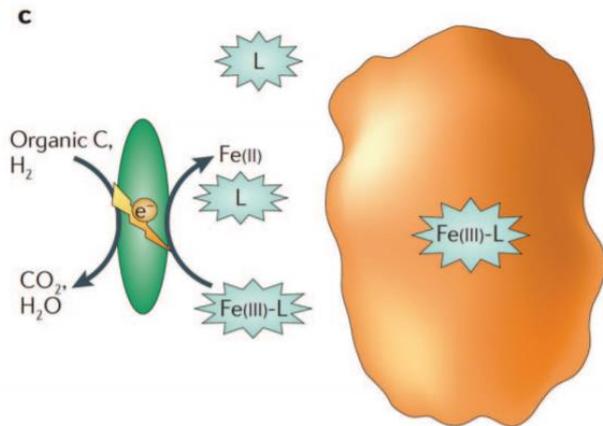
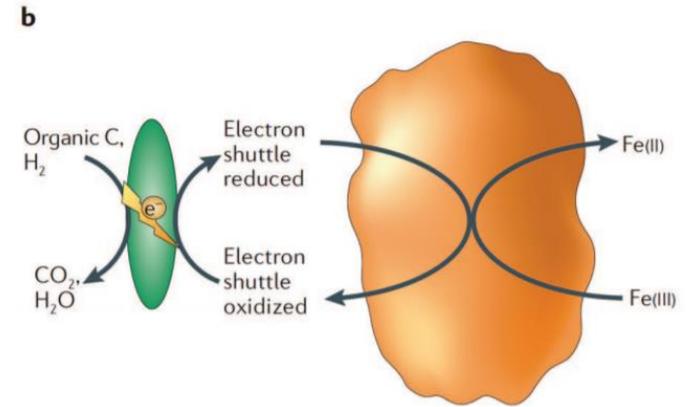


Microbial strategies mediating electron transfer to insoluble Fe(III) oxides.



In *Geobacter* spp. direct contact with the oxide surface is required. The production of '*nanowires*', conductive extracellular appendages, facilitates electron transfer by functioning as an electrical conduit to the Fe(III) oxide surface.

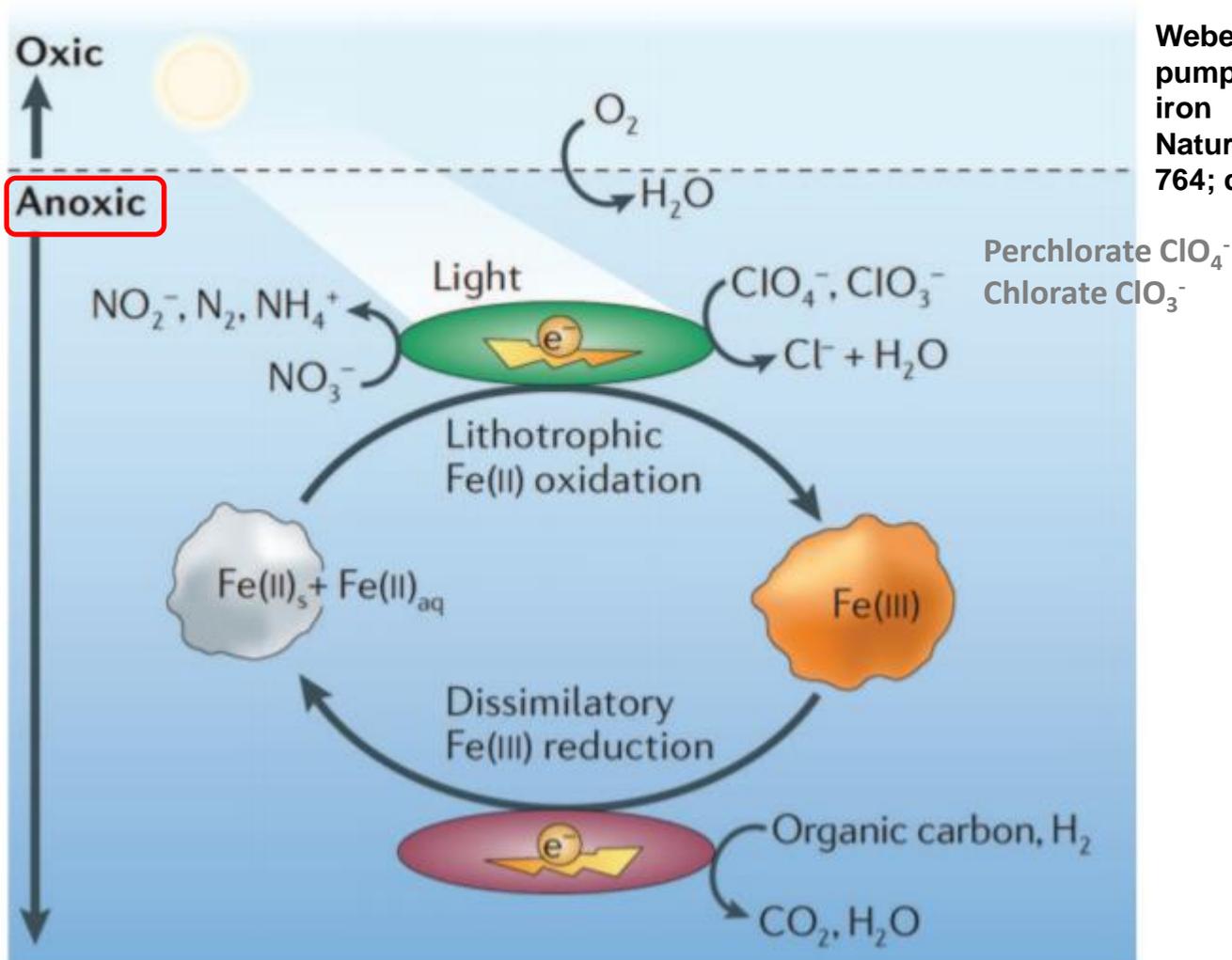
An endogenously or exogenously produced **electron shuttle** mediates electron transfer to solid-phase Fe(III) oxides.



L = ligand
e- = electrons

The production of **complexing ligands** as in the case of *Geothrix* sp. aids in the dissolution of the solid-phase Fe(III) oxide providing a soluble Fe(III) form more readily available to the microorganism.

Although these strategies have only been demonstrated for Fe(III)-reducing microorganisms, **similar strategies might be used by Fe(II)-oxidizing microorganisms that are utilizing solid-phase Fe(II) electron donors.**



Weber et al. (2006). Microorganisms pumping iron: Anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology* 4:752-764; doi: 10.1038/nrmicro1490

The **microbially mediated iron redox cycle**. Microorganisms have a significant role mediating iron oxidation and reduction reactions in soils and sedimentary environments. The reduction of Fe(III) oxides occurs in the absence of oxygen.

The re-oxidation of the biogenic Fe(II) can occur through several **biological mechanisms** and is not simply limited to **abiotic reactions with molecular oxygen**. The **regeneration of Fe(III) in the anoxic environment** promotes a dynamic iron redox cycle.

METANOGENESI

Produzione di metano (CH_4) mediata da batteri anaerobi obbligati (*Archaea*).

Si tratta di microrganismi anaerobi non-aerotolleranti che appartengono agli *Archaea*:

Methanobacterium,
Methanosarcina,
Methanococcus
Methanomicrobium.

La via principale per la produzione di CH_4 si basa sull'ossidazione di H_2 (donatore di e^-), utilizzando come accettori finali di elettroni CO_2 o HCO_3^- (ione bicarbonato).

Molte altre molecole carboniose, derivanti dalla respirazione o dalla fermentazione, possono essere trasformate in metano.

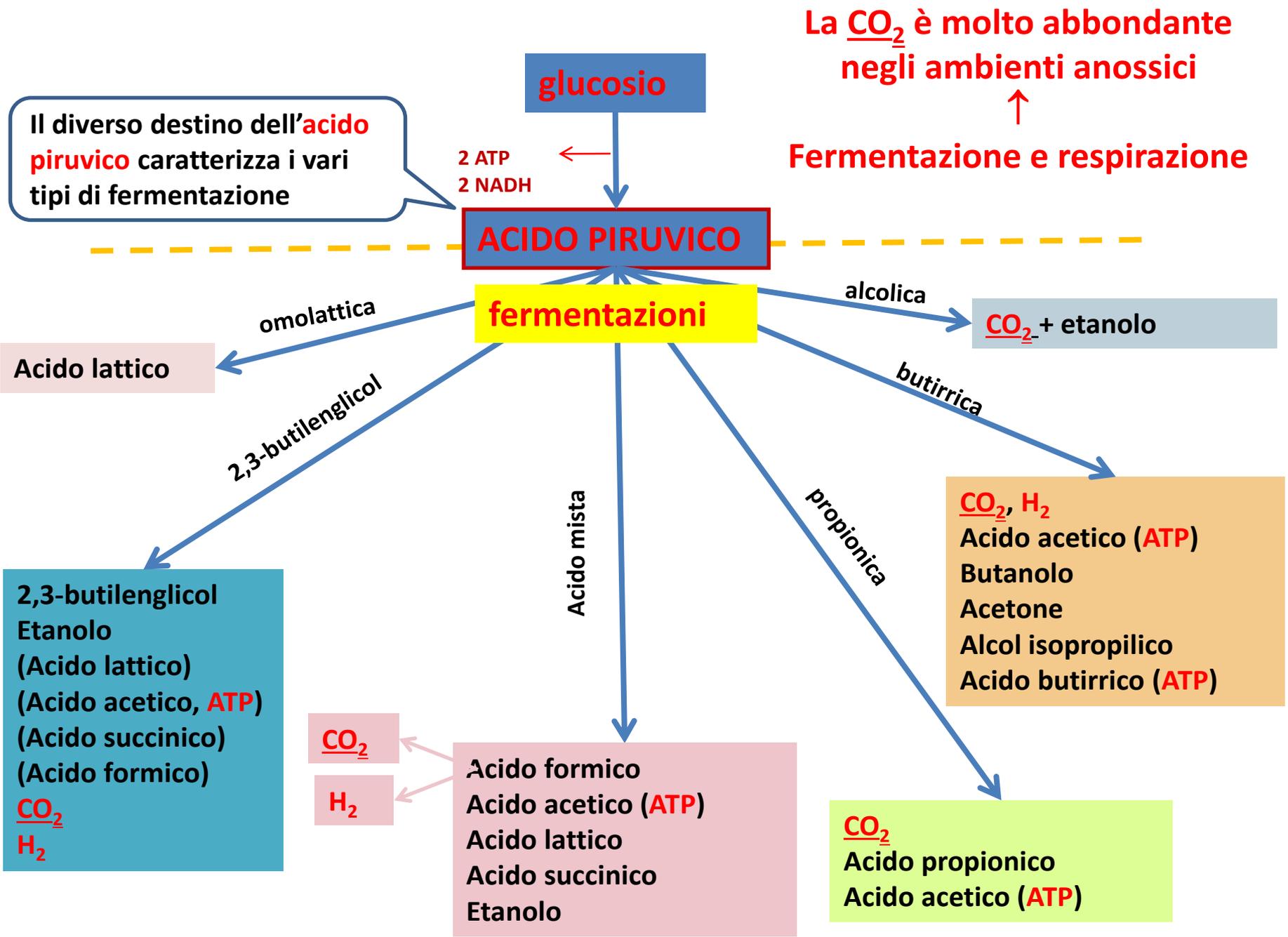
Nella produzione di CH_4 sono coinvolti **diversi coenzimi**

Substrati CO_2 -simili
Anidride carbonica (CO_2)
Formiato (HCOO^-)
Monossido di carbonio (CO)
Substrati metilici
Metanolo (CH_3OH)
Metilamina (CH_3NH_2)
Dimetilamina $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]$
Trimetilamina $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]$
Metilmercaptano (CH_3SH)
Dimetilsolfito $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$
Substrati acetotrofici
Acetato (CH_3COO^-)
Piruvato ($\text{CH}_3\text{COCOO}^-$)

Coenzimi coinvolti nel trasporto di unità C1	Coenzimi come donatori di e^- (coenzimi redox)
Metanofurano	7-mercaptioeptanoil-treonina fosfato (CoB)
Metanopterina	Coenzima F_{420}
Coenzima M (CoM)	
Coenzima F_{430}	

Metil reduttasi

Complesso enzimatico coinvolto nella reazione finale per la produzione di CH_4 .

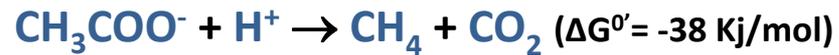
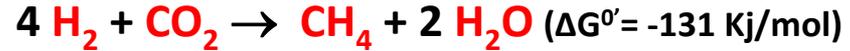


METANOGENESI

H_2 , prodotto da altri microrganismi fermentanti o geochimicamente è la principale fonte energetica (donatore di e^-).

La CO_2 è molto abbondante negli ambienti anossici
 ↑

Fermentazione e respirazione



(Batteri acetoclastici)



I metanogeni comportano da **autotrofi**:
 parte della CO_2 viene assimilata attraverso la **carbossilazione riduttiva dell'acetil-CoA a piruvato**

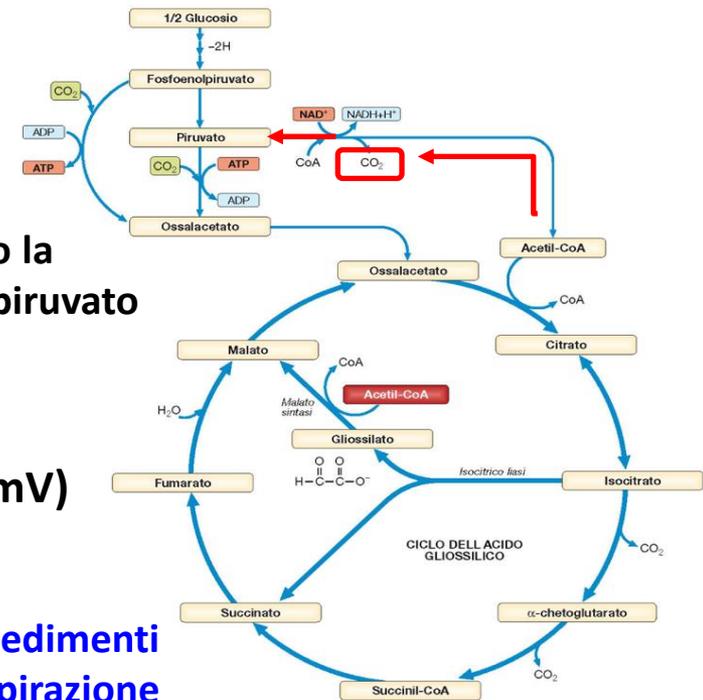


produzione materiale cellulare.

Batteri attivi a potenziali redox molto bassi (-350 ÷ -450 mV)

Colonizzano sedimenti, acquitrini, rumine, ...

La metanogenesi è scarsamente rappresentata nei sedimenti marini; in questi ambienti la principale forma di respirazione anaerobica è la riduzione del solfato.



CH₄ da CO₂ e H₂
metanofurano

Riduzione di CO₂ a formile

Legame della CO₂ con il metanofurano e riduzione a formile

Enzima con metanopterinina

Riduzione del formile a metilene e poi a metile

Trasferimento del formile ad un enzima contenente metanopterinina

Il formile è deidratato e ridotto a metilene da F₄₂₀

METANOGENESI da CO₂ e H₂

Enzima con Coenzima M

Coenzima M

Coenzima B

Riduzione del gruppo metilico a metano

metiltransferasi

Reazione esoergonica

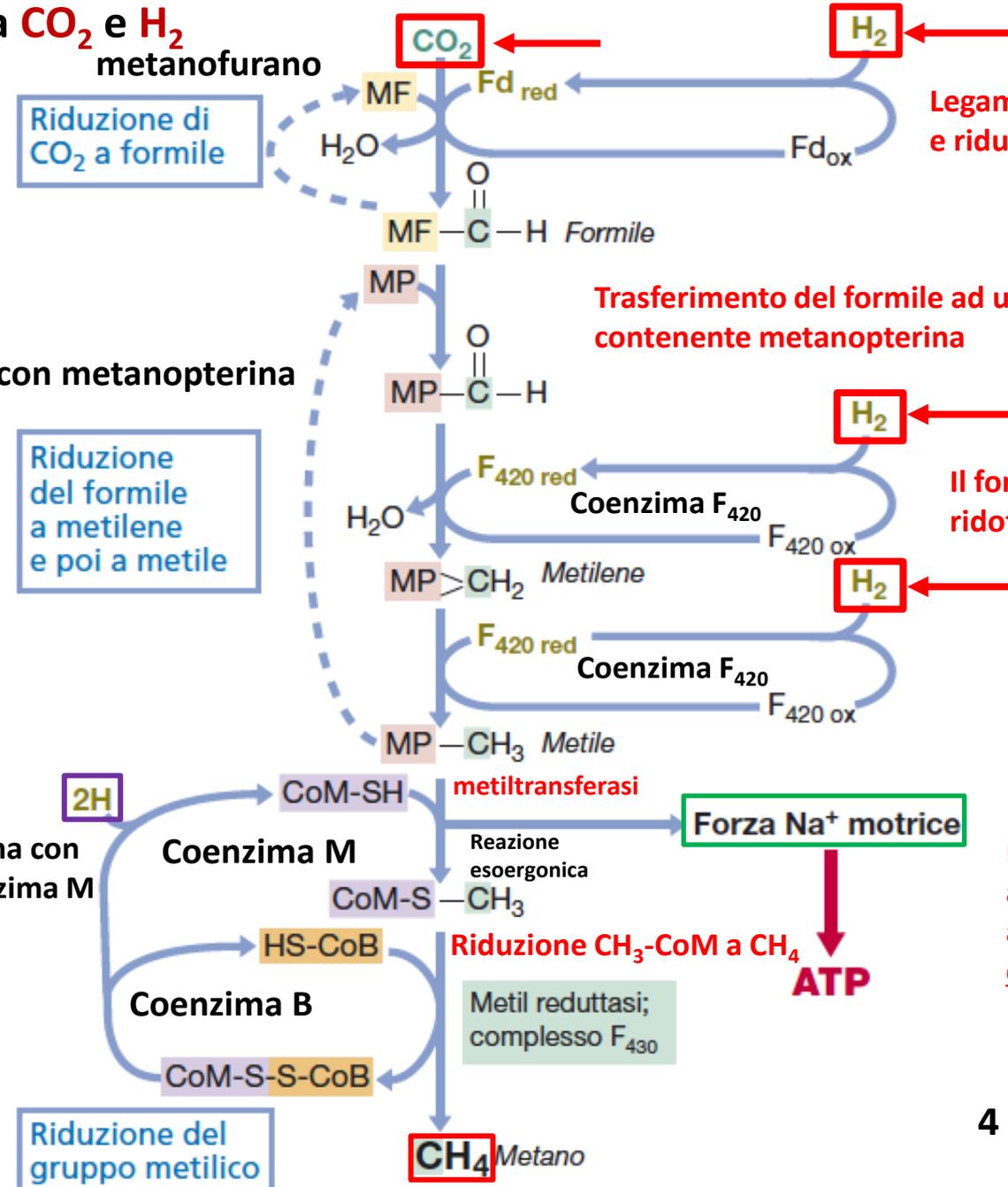
Riduzione CH₃-CoM a CH₄

Metil reduttasi; complesso F₄₃₀

Forza Na⁺ motrice

ATP

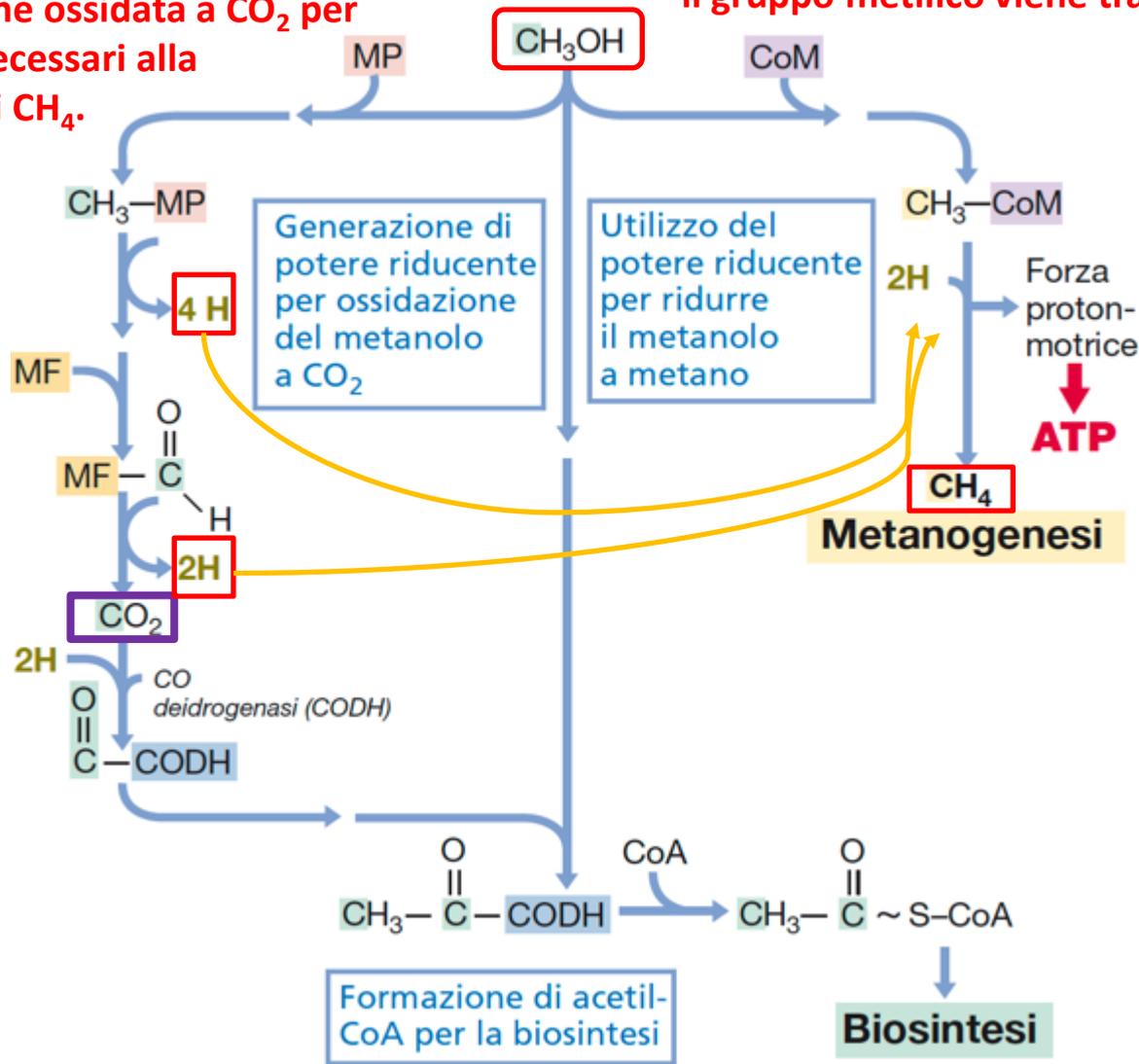
La conservazione dell'energia avviene in seguito all'intervento della ATPasi Na⁺ dipendente.



CH₄ da metanolo

In carenza di H₂, una parte del metanolo viene ossidata a CO₂ per generare e⁻ necessari alla formazione di CH₄.

Attraverso un complesso CH₃-corrinoide (enzima), il gruppo metilico viene trasferito al CoM



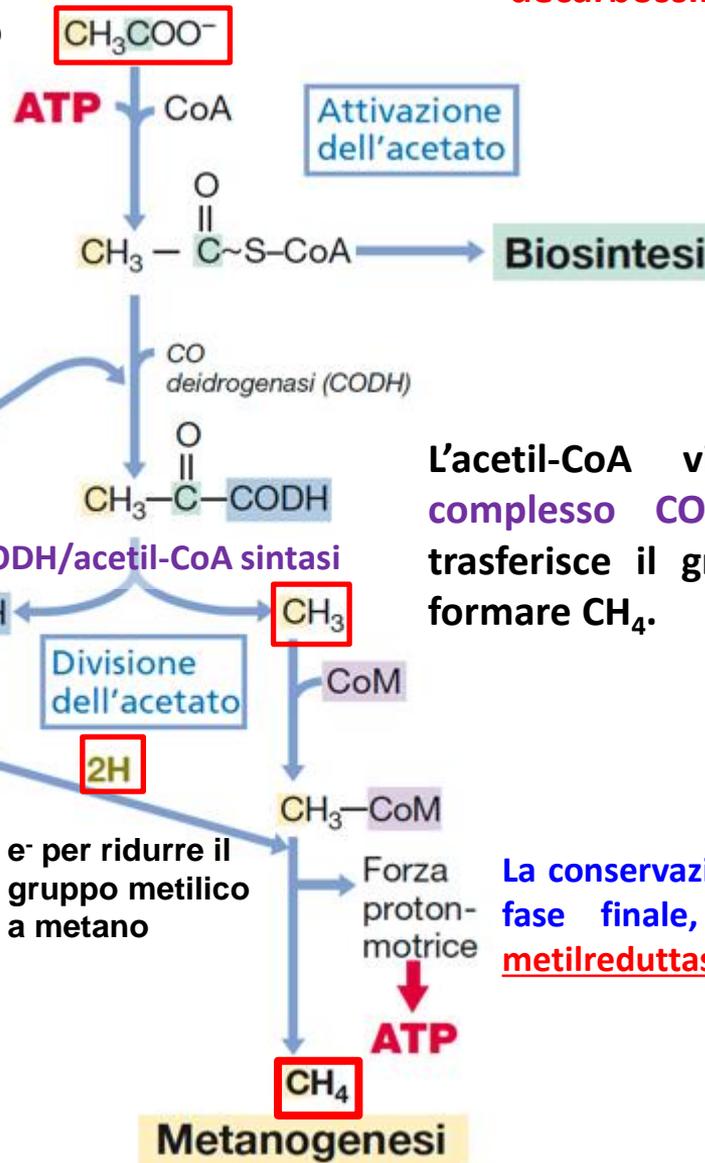
La conservazione dell'energia avviene nella fase finale, durante l'intervento della metilreduttasi



CH₄ da acetato

Reazione definita acetotrofica (batteri acetoclastici) decarbossilazione dell'acetato

I **metanogeni acetoclastici** attivano l'acetato formando **acetil-CoA**.



L'acetil-CoA viene scisso mediante il complesso **CODH/acetil-CoA sintasi**, che trasferisce il gruppo metilico al CoM per formare CH₄.

Il **gruppo carbonilico** viene ossidato a CO₂, che viene utilizzata come accettore di e⁻.

La conservazione dell'energia avviene nella fase finale, durante l'intervento della **metilreduttasi** (non della metiltransferasi).



L'energia prodotta da queste reazioni può essere utilizzata per produrre **ATP**, attraverso la generazione di una **forza H⁺-motrice** o di una **forza Na⁺-motrice** ed i meccanismi chemiosmotici.

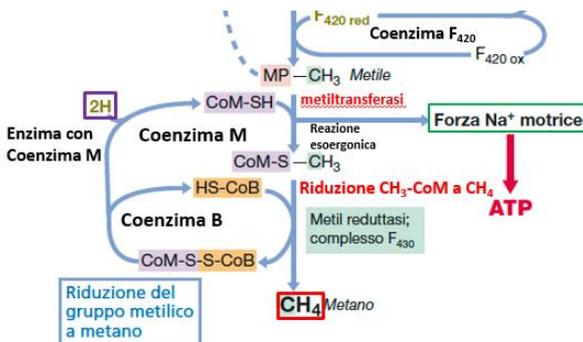
Nei metanogeni **non avviene la fosforilazione a livello del substrato**, tipica dei processi fermentativi.



forza Na⁺-motrice

La forza Na⁺-motrice, attraverso **processi di antiporto**, viene convertita in **forza H⁺-motrice**.

ATP

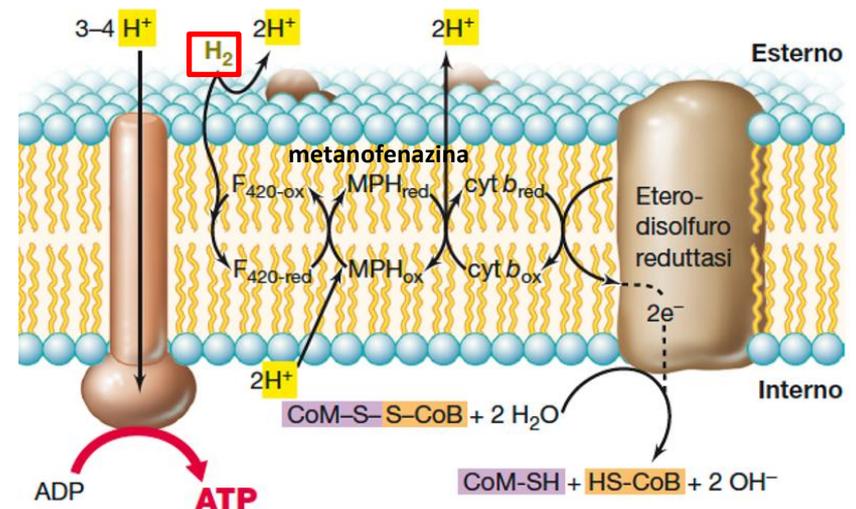


Conservazione dell'energia nella formazione di CH₄ da metanolo e acetato

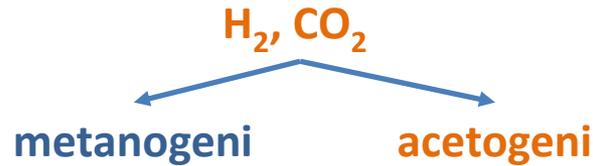


forza H⁺-motrice

ATP

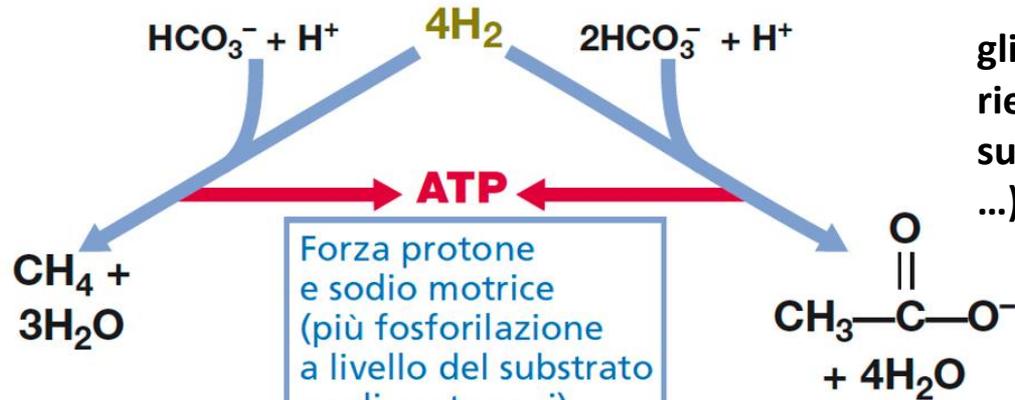


ACETOGENI



I **batteri acetogeni** possono condividere lo stesso ambiente con gli **Archaea metanogeni** e, quindi, competere per gli stessi substrati (CO_2, H_2).

gli **acetogeni**, rispetto ai **metanogeni**, riescono ad utilizzare un maggior numero di substrati (metanolo, zuccheri, aminoacidi, ...) ed a tollerare valori di pH più acidi.

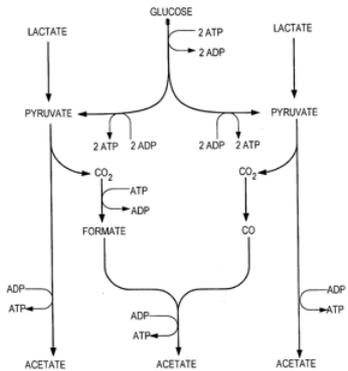
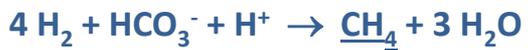


Forza protone e sodio motrice (più fosforilazione a livello del substrato negli acetogeni)

chemiolitotrofi

Metanogenesi
($\Delta G^{0'} = -136 \text{ kJ}$)

Acetogenesi
($\Delta G^{0'} = -105 \text{ kJ}$)



L'acetato può essere prodotto anche mediante fermentazione omoacetica (via Ljungdahl-Wood).

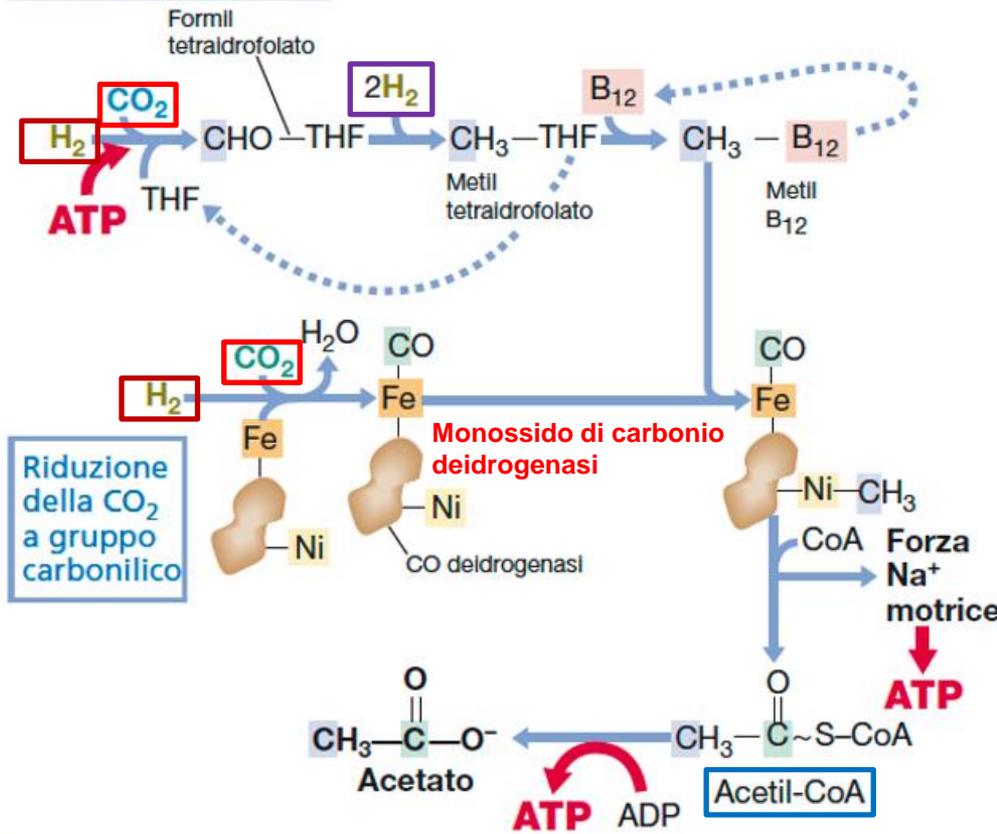
↓
Alcuni batteri sintetizzano acetato utilizzando la CO_2 prodotta dalla decarbossilazione del piruvato (fermentazione degli zuccheri).

ACETOGENI

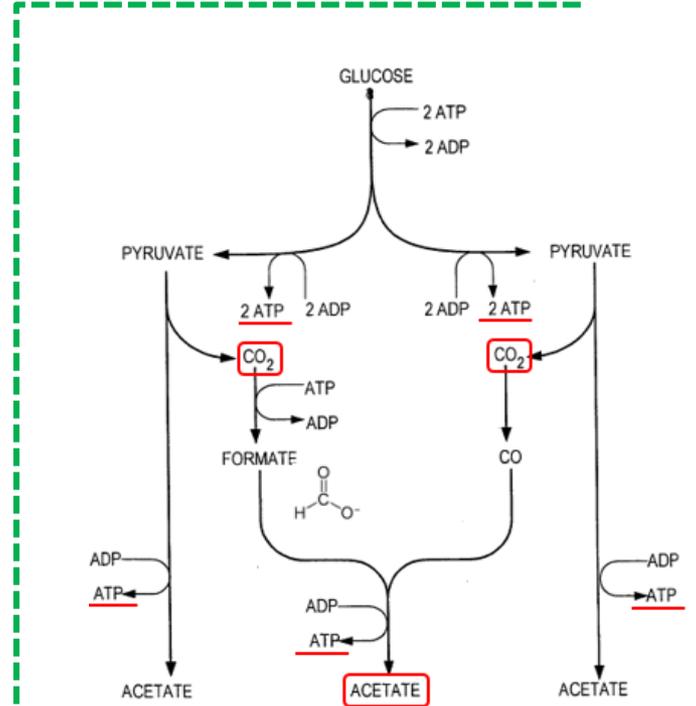
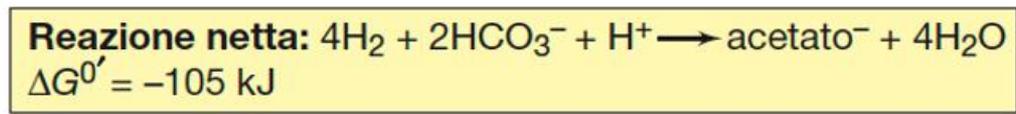
sintesi acetato attraverso la via dell'acetil-CoA

In competizione con i metanogeni

Riduzione della CO₂ a gruppo metilico



Riduzione della CO₂ a gruppo carbonilico



sintesi acetato mediante fermentazione degli zuccheri (fermentazione omoacetica)

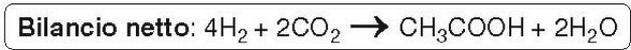
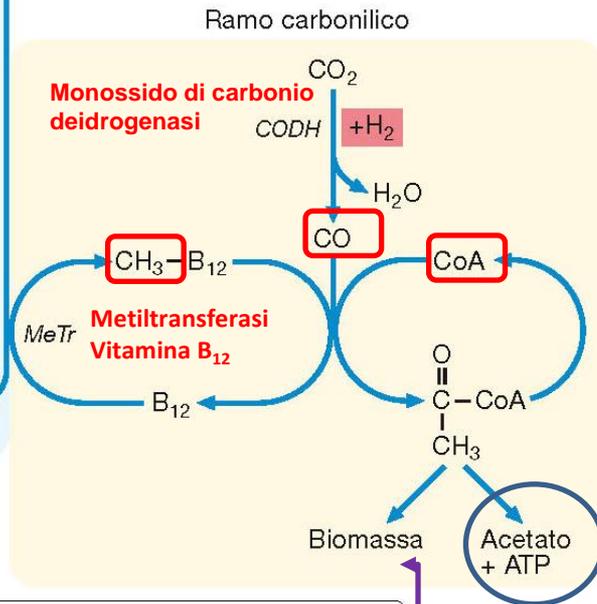
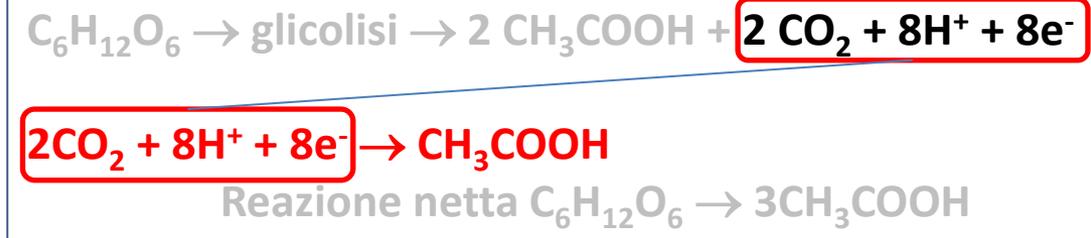
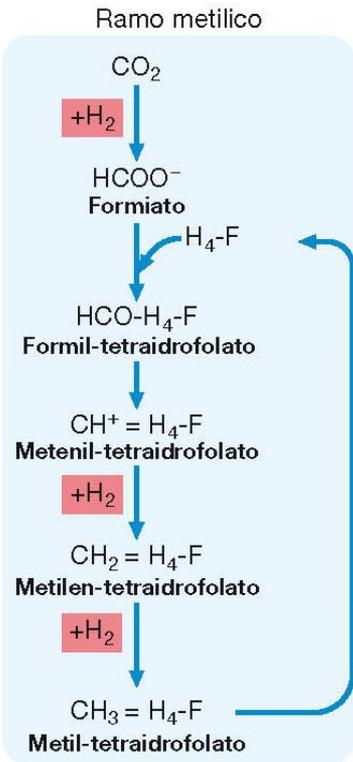


Brook, Biologia dei microrganismi –
 2 Microbiologia ambientale e industriale - Pearson

Fermentazione omoacetica e via dell'acetyl-CoA o via di Ljungdahl-Wood

Clostridium thermoaceticum → fermentazione omoacetica del glucosio

Glucosio → 2 piruvato → 2 ac. acetico + 2 CO₂



La riduzione della CO₂ ad acetato, che porta alla formazione di ATP a due livelli (dall'acetyl-P e dalla formazione di un gradiente di Na⁺), è una **via condivisa con gli *Archaea metanogeni*** e con i solfato riduttori.

La via dell'acetyl~CoA (non ciclo di Calvin) consente la crescita autotrofa di solfato-riduttori e metanogeni.

SINTROFIA (trasferimento interspecie di H₂) e metanogeni

Quasi tutti i metanogeni usano la CO₂ come accettore finale di elettroni riducendola a CH₄ con consumo di H₂.

Anche altri microrganismi possono utilizzare H₂ (denitrificanti, solfato-riduttori, acetogeni, ...)

Solo pochi substrati (**acetato**) possono essere trasformati direttamente a CH₄. Per la trasformazione degli **altri composti organici** a CH₄ è necessaria l'attività metabolica di altri microrganismi (**sintrofici**) che rifornisce i metanogeni dei substrati necessari (H₂).

Sintrofia: interazione di organismi diversi che porta alla degradazione di un composto che, separatamente, non sarebbero in grado di degradare.

I batteri sintrofici hanno evoluto sistemi

- per utilizzare composti altamente ridotti (derivati dai batteri fermentanti)
- per rifornire altri anaerobi di substrati (H₂).

Formazione di H₂ da parte di un microrganismo

sintrofia

Rimozione di H₂ ad opera di un altro microrganismo.

Fermentazione dell'etanolo



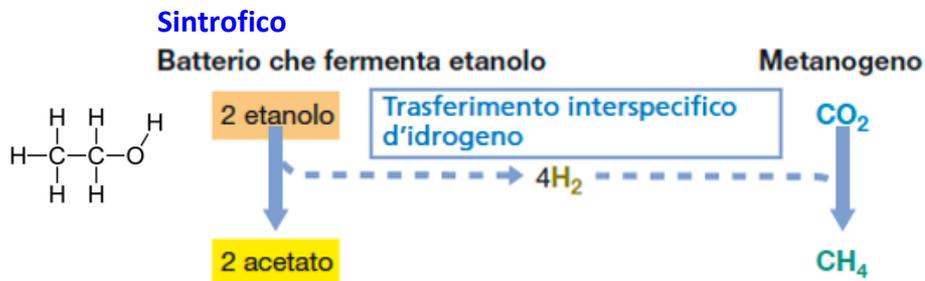
la sottrazione di H₂ sposta l'equilibrio della reazione

Metanogenesi



Sintrofia, **reazione accoppiata**





Altri esempi di simtrofia

Reactions of syntrophic metabolism	$\Delta G^{o'}$ in kJ	Syntrophic microorganisms
Butyrate + 2H ₂ O → 2 acetate + H ⁺ + 2H ₂	+48.1	<i>Syntrophomonas</i>
Propionate + 2H ₂ O → acetate + 3H ₂ + CO ₂	+71.3	<i>Syntrophobacter</i>
Lactate + 2H ₂ O → acetate + 2 H ₂ + CO ₂	-9	<i>Desulfovibrio</i>
CH ₄ + 2 H ₂ O → CO ₂ + 4 H ₂	+130	Methanotrophic archaea (reverse methanogenesis)

Ossidazione del butirrato ad acetato ed H₂ (*Syntrophomonas*).



consumo da parte di un altro microorganismo

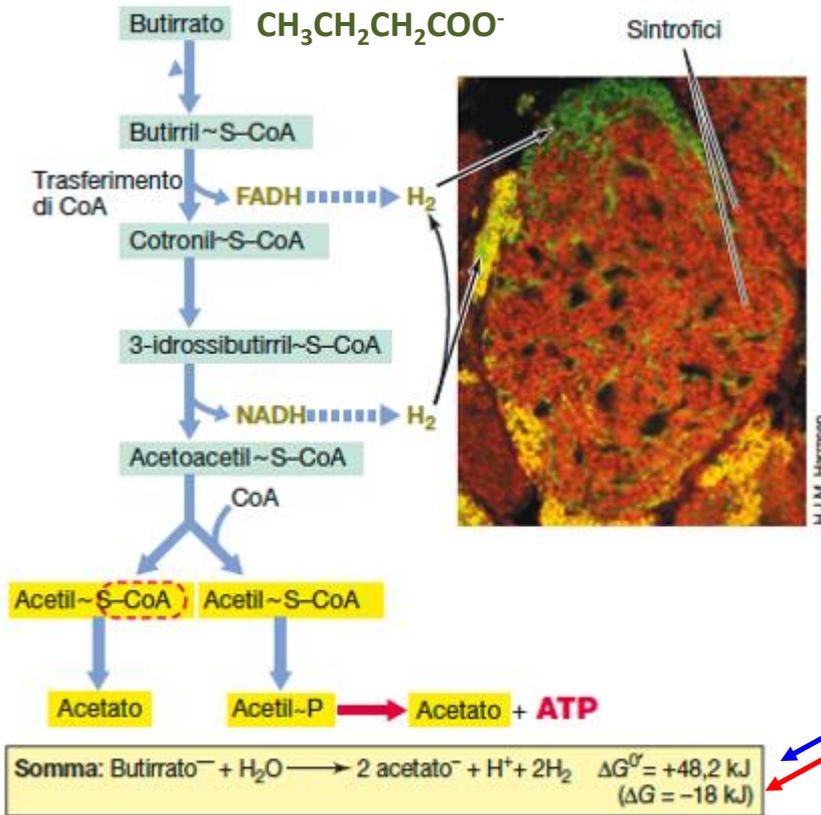
I **batteri simtrofici** che ossidano alcoli ed acidi grassi, ricavando poca energia (pochi KJ), sono al limite della sopravvivenza dal punto di vista energetico.

Le relazioni simtrofiche sono importanti per le trasformazioni anaerobiche.

Dato che l'energia disponibile è molto ridotta, alcuni organismi si sono specializzati nello sfruttamento anche di reazioni con scarsa resa energetica.

I microrganismi aerobi non sfruttano la simtrofia poiché i substrati utilizzati nella respirazione aerobica danno una resa energetica maggiore rispetto ai processi fermentativi.

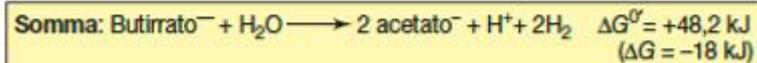
sintrafia



Metabolismo sintrofico di *Syntrophomonas* in presenza di butirrato

$\Delta G^{0'}$

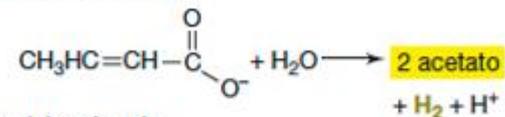
$\Delta G \rightarrow$ variazione di energia libera a concentrazioni reali di reagenti e prodotti



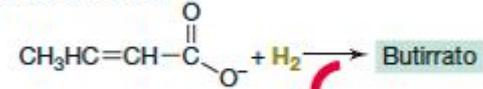
coltura pura
(no sintrafia)

Quando crescono separati, in coltura pura (no sintrafia), questi batteri effettuano una reazione di disproporzionamento: parte del substrato (cotronato) viene ossidata, mentre parte viene ridotta.

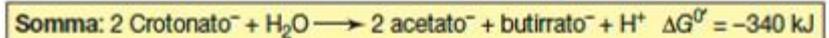
1. Ossidazione del crotonato:



2. Riduzione del crotonato:

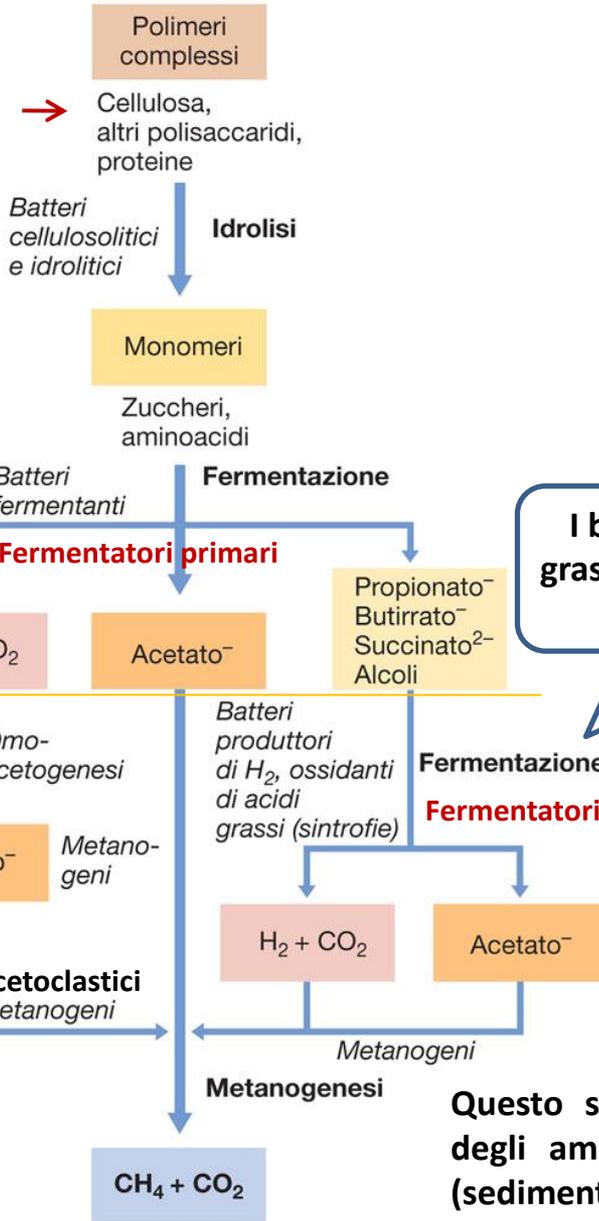


Forza proton-motrice



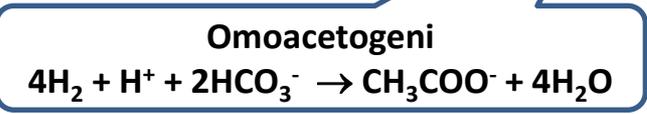
Sintrofia e degradazione anaerobica in ambiente anossico

La cooperazione di diversi gruppi fisiologici consente la trasformazione dei polimeri complessi derivanti da organismi morti (polisaccaridi, proteine, grassi ...) in CH₄ e CO₂.



I batteri sintrofici ossidano gli acidi grassi con produzione di H₂ e composti organici più semplici.

L'H₂ prodotto viene consumato dai consumatori di H₂ (metanogeni, omoacetogeni, solfato-riduttori, ...)



I batteri sintrofici sono incapaci di effettuare il loro metabolismo in coltura pura!

Questo schema di degradazione è tipico degli ambienti poveri in solfato-riduttori (sedimenti lacustri, sedimenti di acque dolci, digestori anaerobici, rumine).

accettori finali di elettroni



- O_2
- NO_3^-
- Mn^{4+}
- Fe^{3+}
- SO_4^{2-}
- CO_2

superficie del sedimento

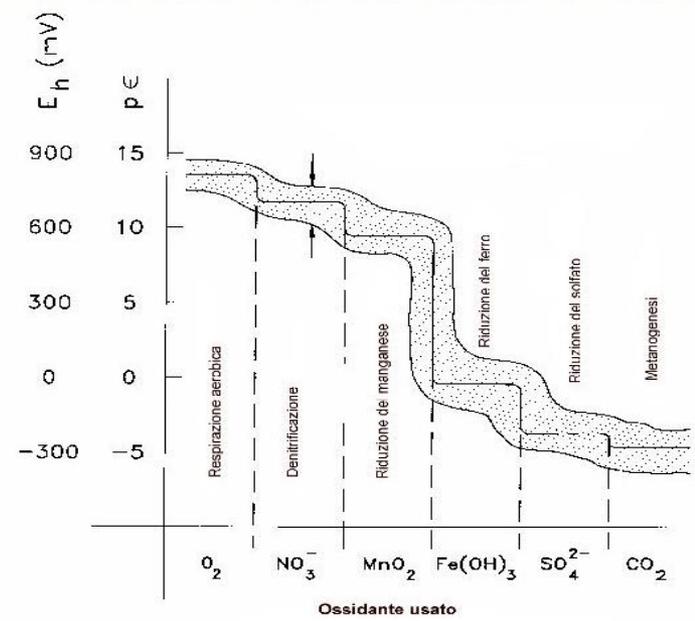


Catabolismo

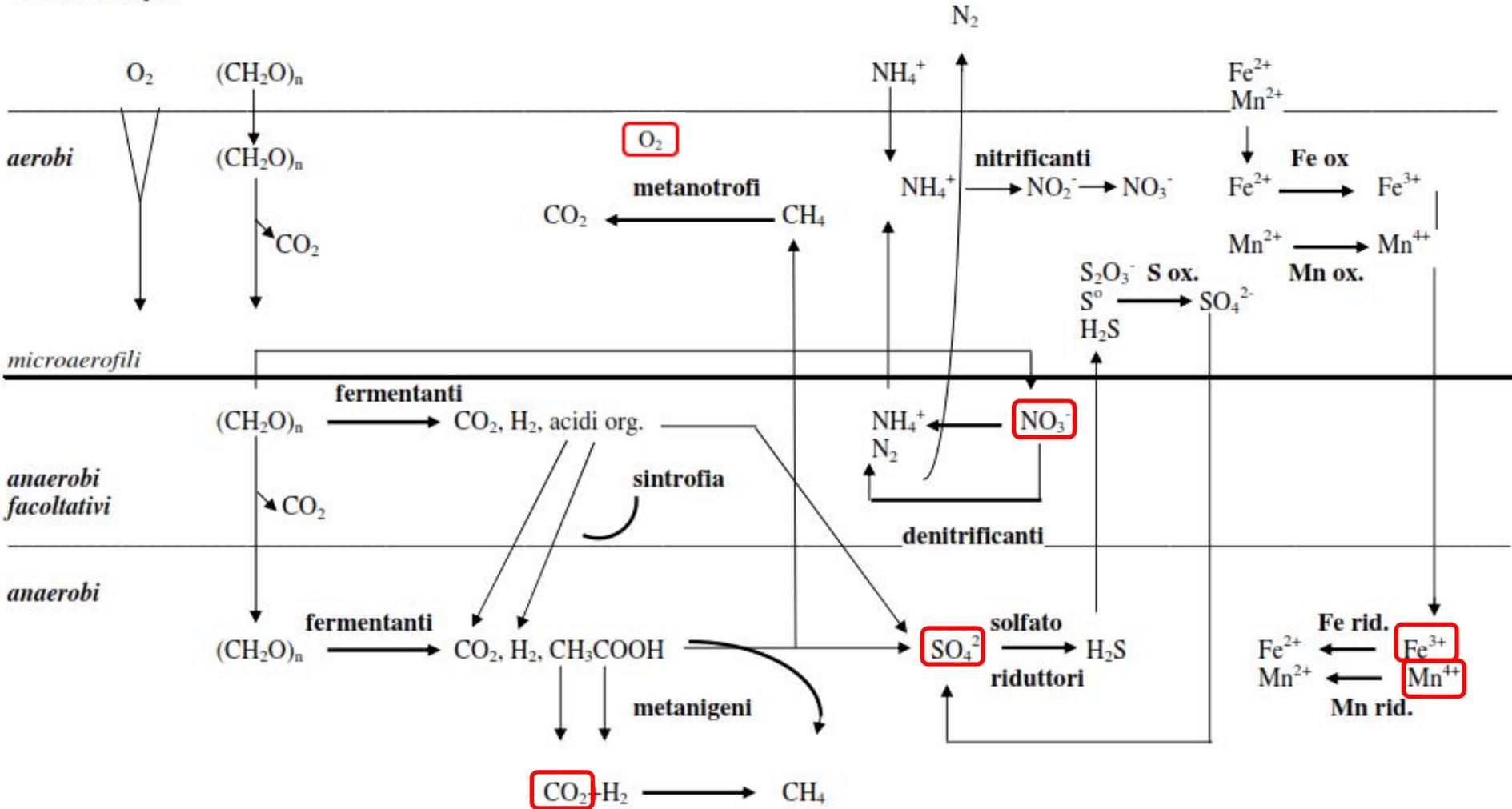
microrganismi.altervista.org/batteri_4.htm

App Horde :: Utente Libero - Login Home - PubMed - ... Google Benvenuti nell'Unive... Corso: Microbiologi... co Servizi Web agli Stu... English to French, It... Amministrazione Di...

La sequenza RedOx nei processi naturali (da Hemond H.F. e Fechner, 1994.)

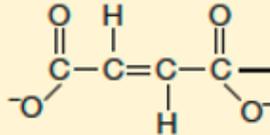
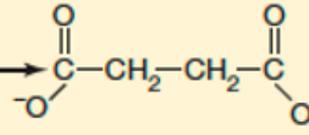
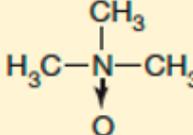
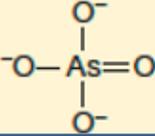
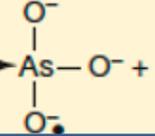
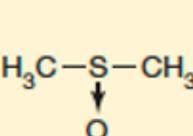
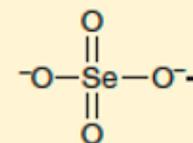
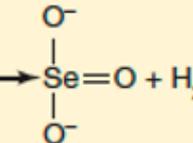


colonna d'acqua



Reazioni chemiorganotrofe e chemiolitotrofe nei sedimenti in funzione della disponibilità di accettori finali di elettroni

Accettori organici nella respirazione anaerobica

Coppia	NAD^+/NADH	$E_0' = -0,32 \text{ V}$	Reazione	E_0'
Fumarato/succinato		2H		+0,03
Ossido di N trimetilammina (TMAO)/trimetilammina (TMA)		2H	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	+0,13
Arseniato/arsenito		2H		+0,14
Dimetil solfossido (DMSO)/solfo di dimetile (DMS)		2H	$(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	+0,16
Ione ferrico/ione ferroso			$\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{e^-} \text{Fe}^{2+}$	+0,20
Selenato/selenito		2H		+0,48
Ione manganato/ione manganico			$\text{Mn}^{4+} \xrightarrow{2e^-} \text{Mn}^{2+}$	+0,80
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$				$E_0' = +0,82 \text{ V}$
Clorato/cloruro			$\text{ClO}_3^- \xrightarrow{6\text{H}} \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,00

4. Fumarate Respiration

Formation of succinate can be coupled with an electron-transport phosphorylation.



Fumarate has a relatively high redox potential (E_4^+ of fumarate-succinate, -30 mV). It can accept electrons that are supplied by hydrogen-transferring coenzymes and that have already passed through a part by a suitable carrier. Fumarate reduction by a suitable carrier can allow electron-transport phosphorylation. Such type of phosphorylation with fumarate as the final electron acceptor can therefore be classified as anaerobic respiration i.e. fumarate respiration.

Fumarate respiration is widely distributed among chemooraganotrophic anaerobic bacteria. The examples are enterobacteria (*Escherichia*, *Proteus*, *Salmonella*, *Klebisiella*) and others such as *Bacteroides*, *Propiniobacteria* and *Vibrio succinogens*.

Transfer of electrons to fumarate, translocates protons to cell exterior, generating proton motive force (PMF) which is utilised for ATP synthesis by ATP synthase. Measurements indicate that the reduction of fumarate regenerates showing one molecule of ATP from respiration.

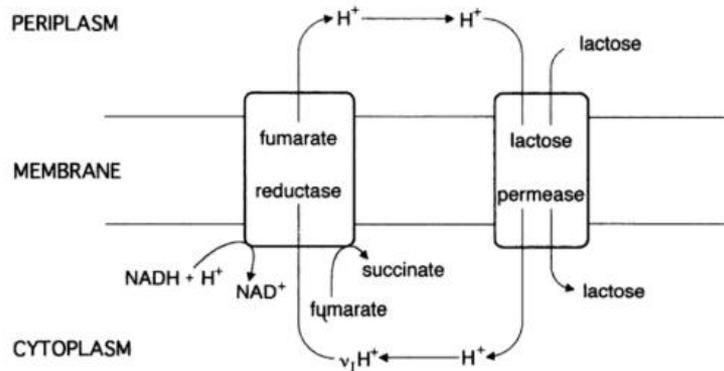


Fig. 10. Coupling of a H^+ symporter to a redox pump. The scheme illustrates the case of lactose transport in *E. coli* driven by the anaerobic respiration of fumarate. A redox pump (fumarate reductase) oxidizes NADH utilizing fumarate as electron acceptor (anaerobic respiration). This redox reaction is coupled to the translocation of protons toward the exterior of the cell (the H^+ /NADH stoichiometry, still uncertain, is not specified in the scheme). Active accumulation of lactose is coupled to the entry of one proton per lactose, and is therefore driven by $\Delta\bar{\mu}_{\text{H}^+}$. The transport of lactose is catalyzed by the lactose permease.

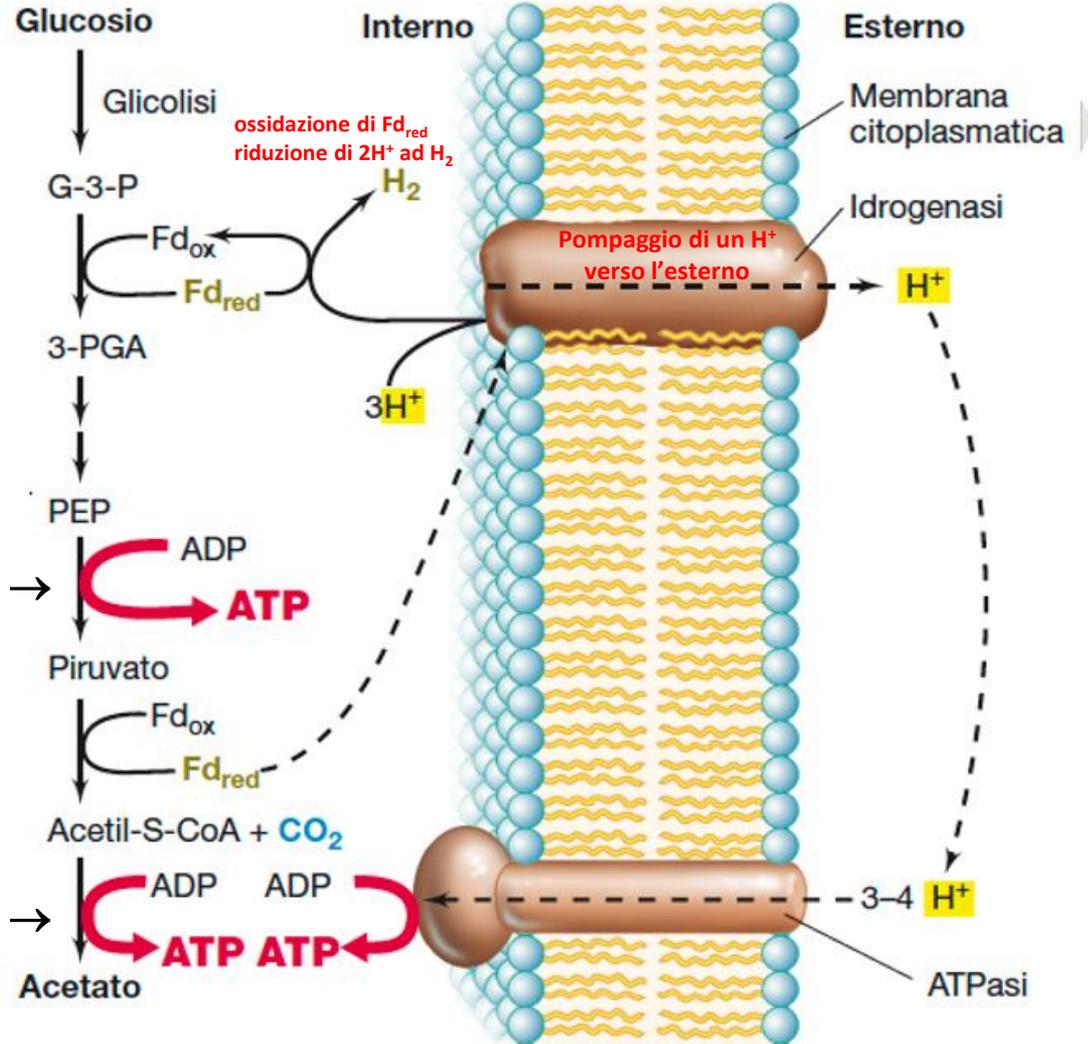
RIDUZIONE PROTONI (respirazione anaerobica)

Pyrococcus furiosus

La G-3-P viene ossidata dalla ferrodossina, formando direttamente 3-PGA. Non si ha formazione di NADH ed ATP per fosforilazione a livello del substrato. L'ossidazione della Fd_{red} è associata alla riduzione di $2H^+$ ad H_2 .

fosforilazione a livello del substrato →

fosforilazione a livello del substrato →



6.5.9 Metabolism of Primitive Microorganisms

There have been many speculations regarding metabolism in primitive microorganisms. The absence of molecular oxygen was conspicuous until the evolution of cyanobacteria. In order to fulfill energy requirements in anoxic conditions, early mechanisms (chemoorganotrophic, chemolithotropic and anoxygenic photosynthesis) were used. However, the existence of a simple chemical has been suggested. It is believed that primitive microorganisms utilize ferrous iron, which was plenty in the environment. ($\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$, $\Delta G_{1/2} = -42\text{kJ / reaction}$). The reaction is exogenic with the release of energy.

The advantages of this hypothetical energy-generating system was that it required few enzymes and FeS was available in plenty in the environment. Formation of pyrite (FeS_2) leads to H_2 production and sulphate reduction activates a primitive ATPase leading to ATP formation (Figure 6.38).

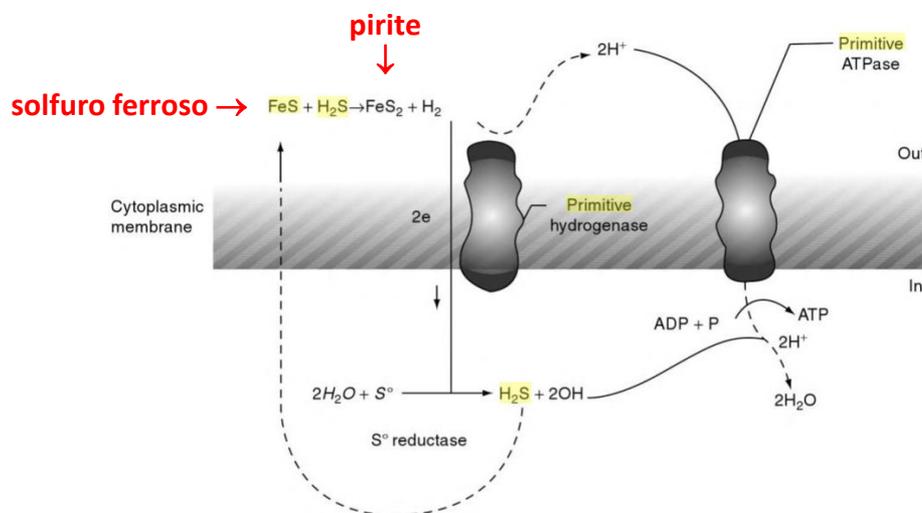
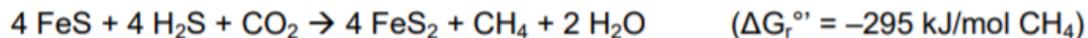


Fig. 6.38 A hypothetical energy-generating scheme for primitive cells



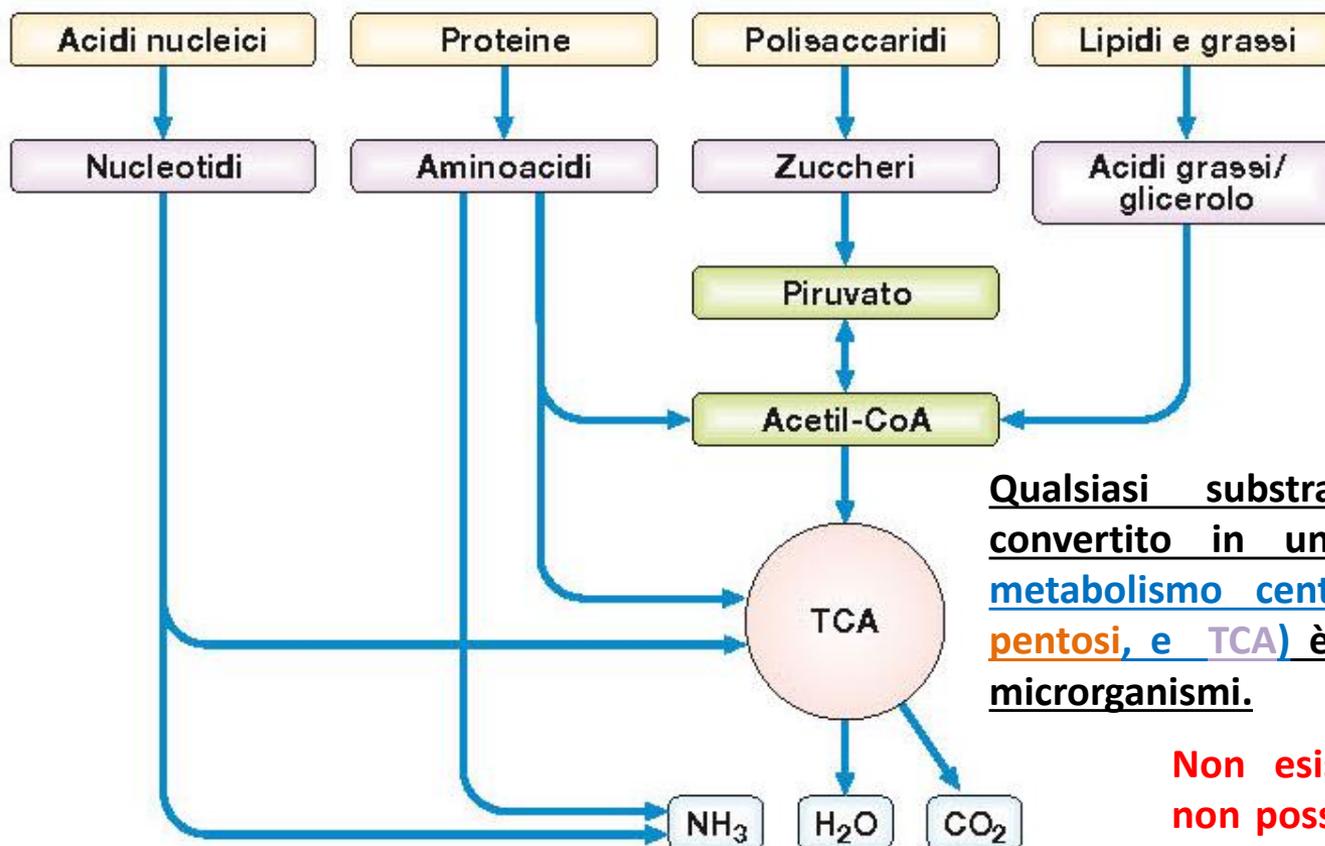
<https://books.google.it/books?id=MITRpqnrHYQC&pg=PT233&lp g=PT233&dq=anaerobic+respiration++fumarate&source=bl&ots=F6-->

[VjxwZN&sig=UNhxRNVmI4Xemb038UhsrDMnlp0&hl=it&sa=X&ve d=0ahUKEwi5qrHWIPPaAhURrRQKHSfLDHo4FBDoAQgXMAE#v=onepage&q=anaerobic%20respiration%20%20fumarate&f=true](https://books.google.it/books?id=UNhxRNVmI4Xemb038UhsrDMnlp0&hl=it&sa=X&ve d=0ahUKEwi5qrHWIPPaAhURrRQKHSfLDHo4FBDoAQgXMAE#v=onepage&q=anaerobic%20respiration%20%20fumarate&f=true)

MICROORGANISMI E DIVERSITÀ DELLE FONTI ORGANICHE DI ENERGIA

Glucosio → fonte di energia preferita dalle cellule eterotrofe

I batteri eterotrofi possono utilizzare diverse fonti organiche:
carboidrati, ac. grassi, aminoacidi, basi azotate, idrocarburi, etc.

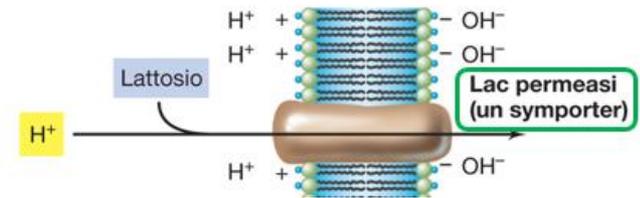
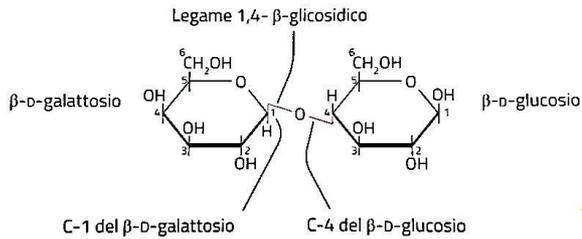


Qualsiasi substrato che può essere convertito in uno degli intermedi del metabolismo centrale (glicolisi, ciclo dei pentosi, e TCA) è utilizzabile da parte dei microrganismi.

Non esistono sostanze naturali che non possano essere metabolizzate dai microrganismi!

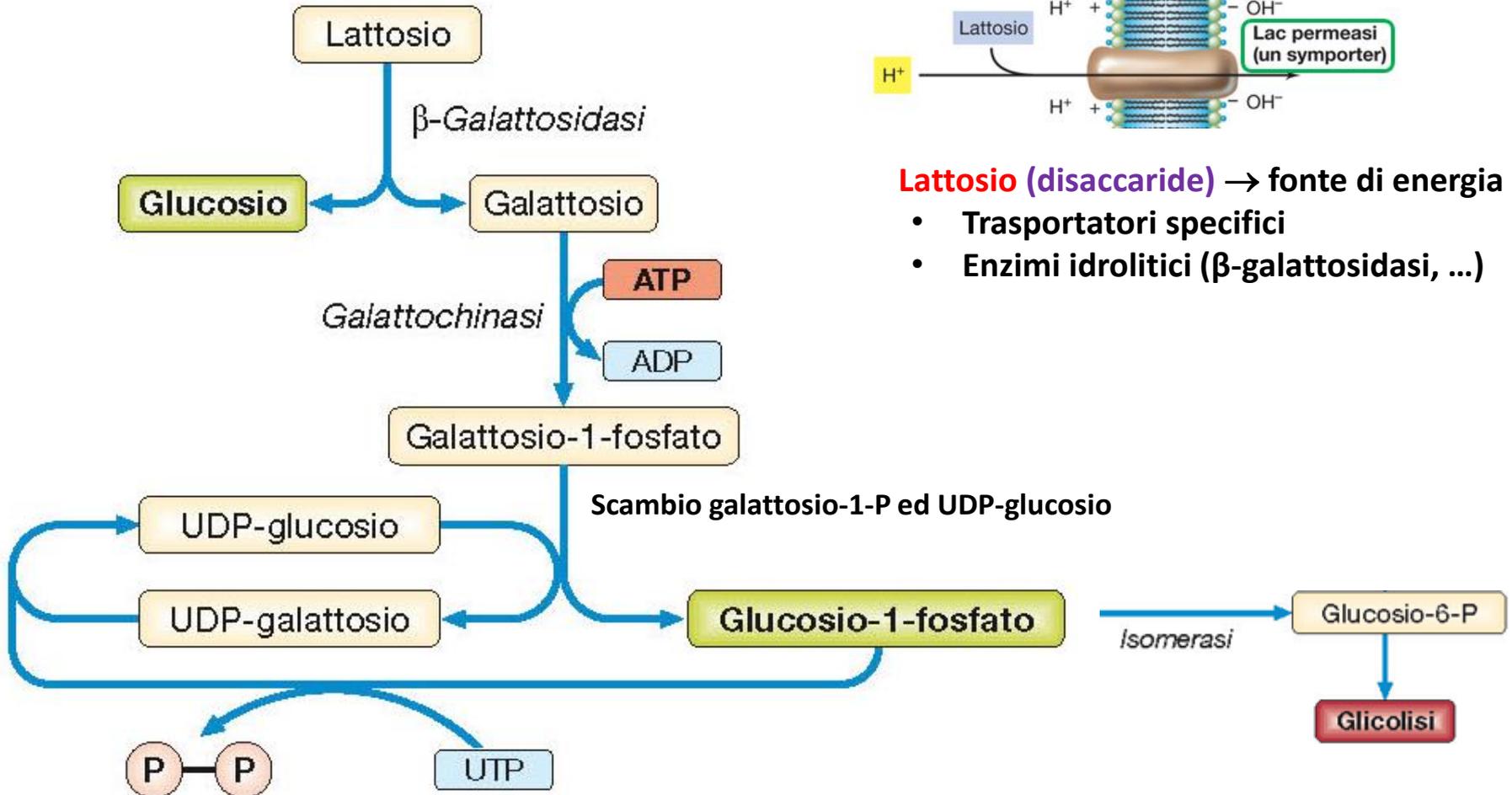
In funzione degli specifici pattern enzimatici, le diverse specie batteriche possono utilizzare diverse fonti organiche di energia:

- **Sostanze extracellulari** (glucosio, lattosio, glicogeno, amido, cellulosa, pectina, cheratina, ...)
- **Polimeri di riserva endocellulari.**



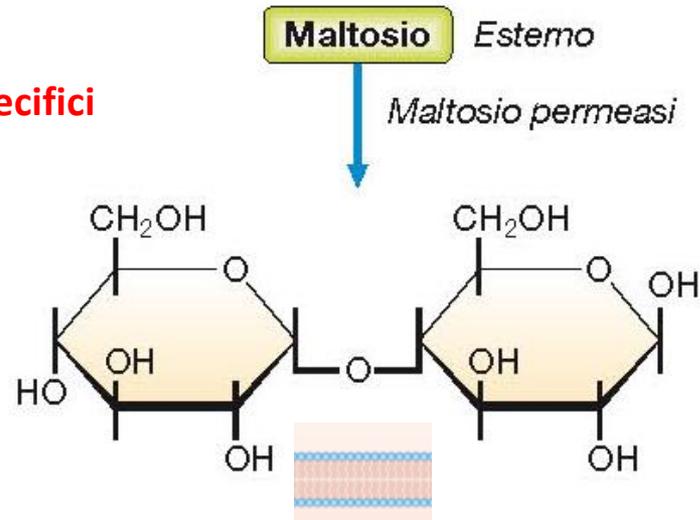
Lattosio (disaccaride) → fonte di energia

- Trasportatori specifici
- Enzimi idrolitici (β -galattosidasi, ...)



Maltosio (disaccaride) → fonte di energia

Trasportatori specifici

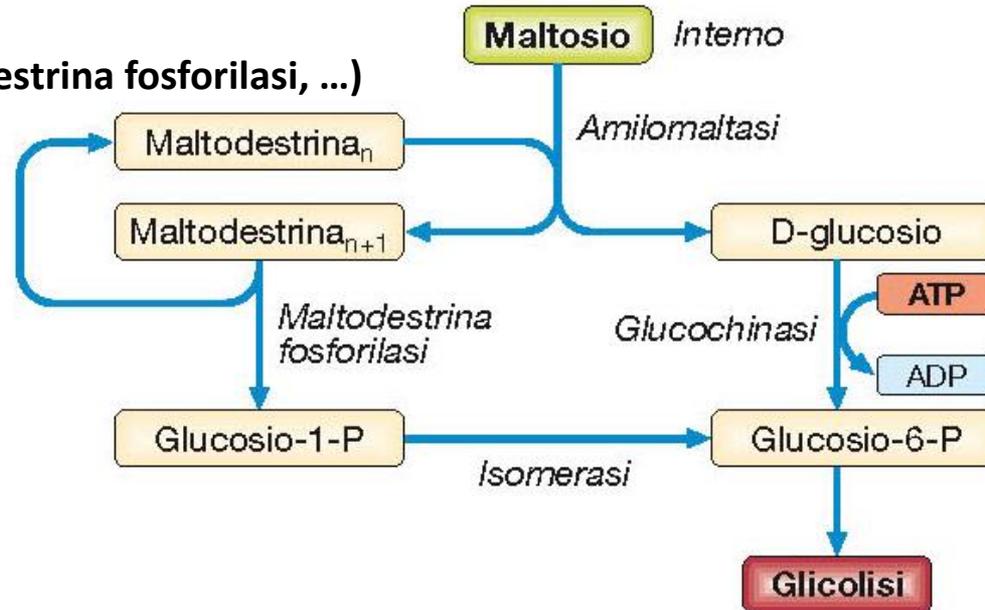


Enzimi idrolitici

(amilomaltasi, maltodestrina fosforilasi, ...)

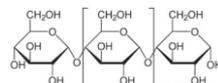
Le **maltodestrine** sono carboidrati complessi derivanti dai processi di idrolisi dell'amido.

Consistono di **unità di D-glucosio (destrosio)** legate in **catene di lunghezza variabile**. Le unità di glucosio sono principalmente legate con **legami α 1-4 glicosidici**. Le maltodestrine sono costituite da catene che possono variare da **3 a 17 unità di glucosio**.

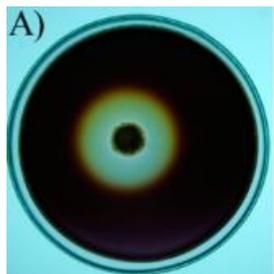
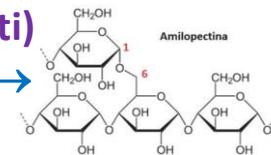


Molecole di grosse dimensioni devono essere idrolizzate (all'esterno della cellula) in molecole facilmente assimilabili (mono- e disaccaridi).

AMIDO (miscela di omopolimeri di D-glucosio lineari e ramificati)



← amilosio + amilopectina →



Amilopectina
omopolimero ramificato

Diversi enzimi idrolitici

Amido



Destrine

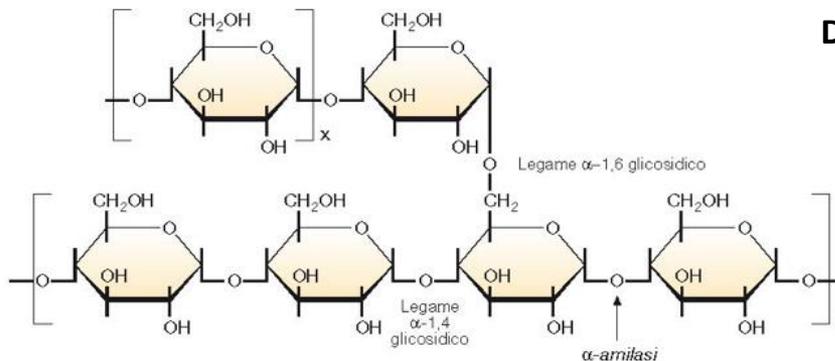


Maltosio



Glucosio

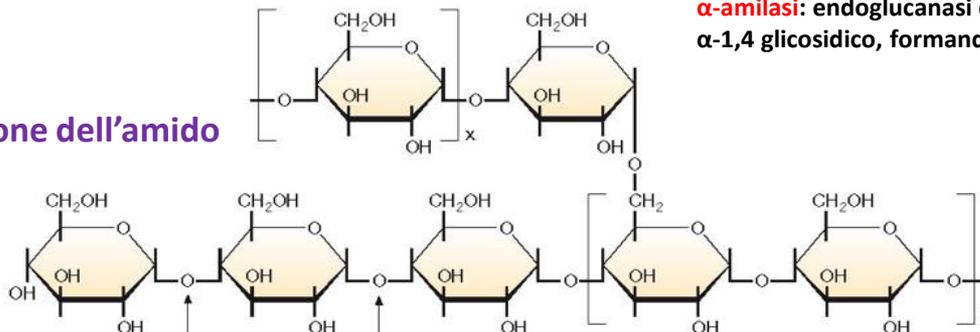
a)



alpha-amilasi: endoglucanasi extracellulare, idrolizza il legame alpha-1,4 glicosidico, formando destrine (5-10 unità di glucosio)

Destrina
primi prodotti della degradazione dell'amido

b)



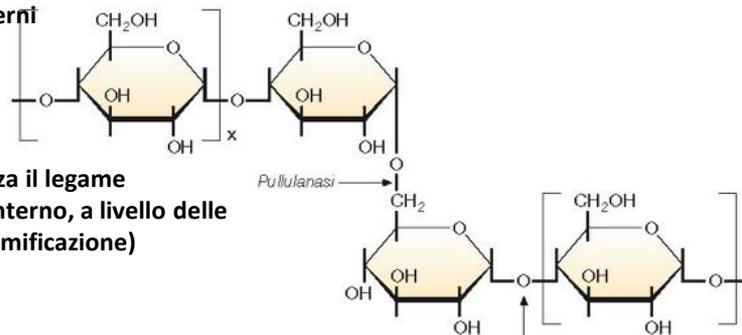
beta-amilasi: stacca unità disaccaridiche (maltosio), idrolizza i legami alpha-1,4-glicosidici esterni

Amiloglucosidasi: idrolizza i legami alpha-1,4-glicosidici, stacca molecole di beta-D-glucosio. Può idrolizzare anche il legame alpha-1,6 glicosidico.

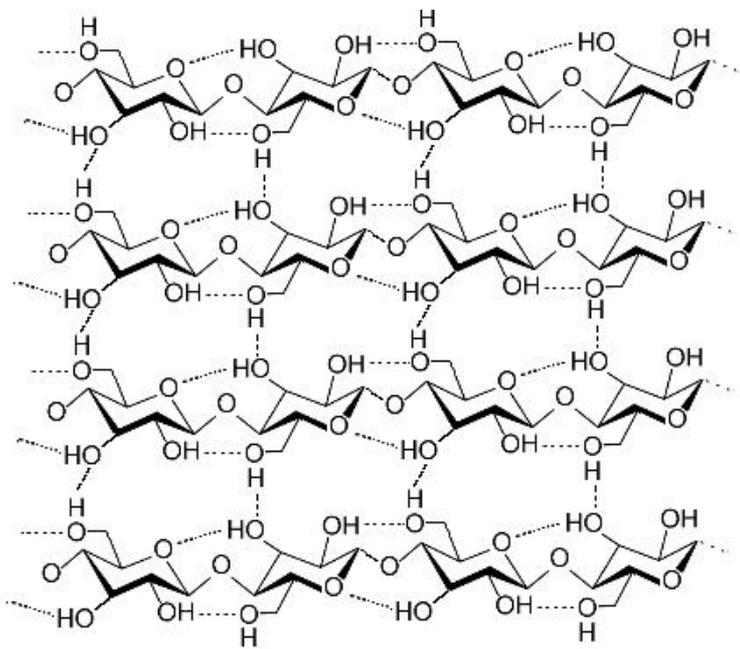
c)

alpha-glucosidasi: libera alpha-glucosio

Amilopectina (ramificazioni)



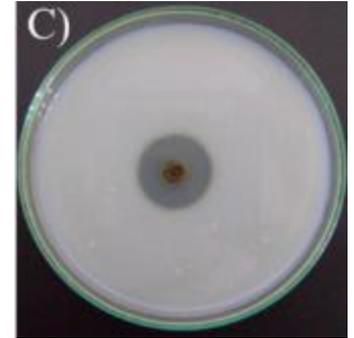
Pullulanasi: idrolizza il legame beta-1,6 glicosidico interno, a livello delle ramificazioni (deramificazione)



CELLULOSA

polimero lineare di 100-10000 unità di glucosio (legame β -1,4 glucosidici)

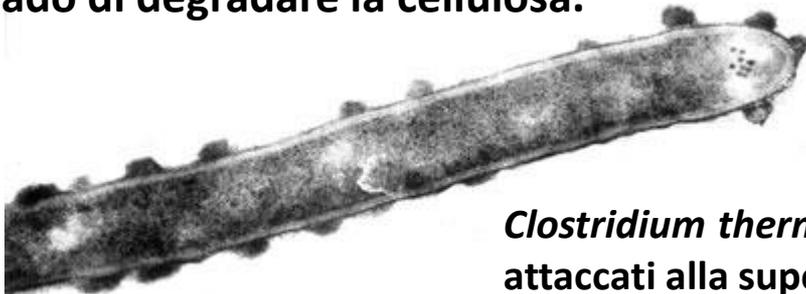
Alcuni microrganismi producono uno o più enzimi in grado di idrolizzare la cellulosa.



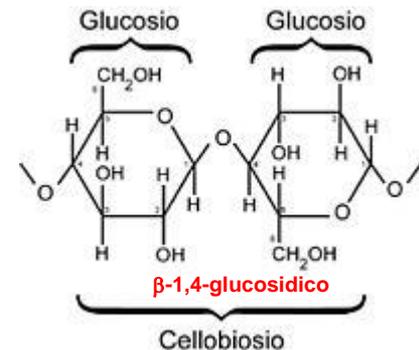
L'idrolisi della cellulosa è correlata a diverse attività enzimatiche (enzimi cellulolitici):

- **endo-1,4- β -glucanasi**: attacca le catene poliosidiche a caso, con formazione di frammenti più corti (cellobiosio ed oligosaccaridi)
- **eso-1,4- β -glucanasi (cellobioidrolasi)**: libera unità di **cellobiosio**
- **β -glucosidasi (cellobiasi)**: agisce sui composti solubili (cellobiosio) liberando glucosio.

Alcuni batteri anaerobi sono dotati di **cellulosomi**, complessi multienzimatici extracellulari in grado di degradare la cellulosa.



Clostridium thermocellum con cellulosomi attaccati alla superficie cellulare.



METOFILI (batteri e lieviti)

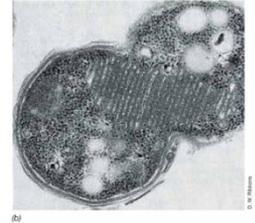
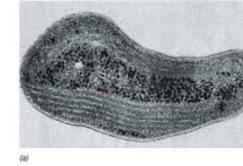
metilotrofi

metanotrofi

Composti senza legami
carbonio-carbonio

Microrganismi **chemioeterotrofi aerobi** che vivono utilizzando **composti C₁** (composti organici ad un solo atomo di carbonio), come donatore di e⁻ per la produzione di energia e come fonte di carbonio (biosintesi).

Microrganismi aerobi, a diversa morfologia, diffusi nei suoli e nelle acque con disponibilità di substrati ed O₂.



Metilotrofi

Metylophilus, Pseudomonas spp., Hyphomicrobium

Batteri, difettivi dell'enzima α -chetoglutarato deidrogenasi, capaci di utilizzare solo composti C₁.

Ossidano metanolo (CH₃OH), formaldeide (HCHO), formiato (HCOO⁻), metilamina (CH₃NH₂), DMSO [(CH₃)₂SO], monossido di carbonio (CO), ...

Alcuni possono utilizzare anche composti multicarboniosi (acidi organici, etanolo e zuccheri).

Non riescono ad ossidare direttamente il metano → non possiedono la metano-monossigenasi (MMO)!

Metanotrofi (aerobi obbligati, utilizzano O₂ sia come reagente che come accettore di e⁻)

Methylomonas, Methylomicrobium, Methylobacter, Methylococcus, ...

Oltre al **metano (CH₄)**, possono ossidare metanolo (CH₃OH), dimetiletere (CH₃OCH₃), metilamina (CH₃NH₂).

Sono incapaci di utilizzare composti con legami C-C.

La **MMO**, associata al sistema di membrane interne, **introduce un atomo di ossigeno nella molecola del substrato, mentre l'altro viene ridotto ad H₂O dagli e⁻ derivanti da un donatore.**

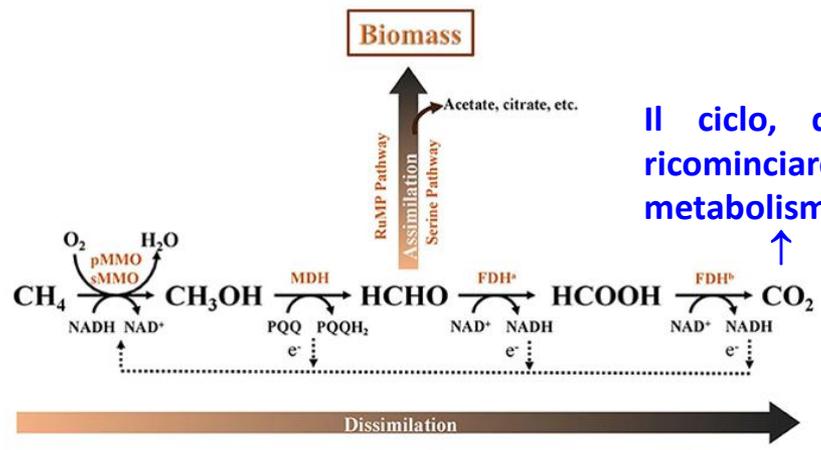
Le membrane dei metanotrofi contengono **steroli!**



Ossidazione di CH₄ in ambienti ossici

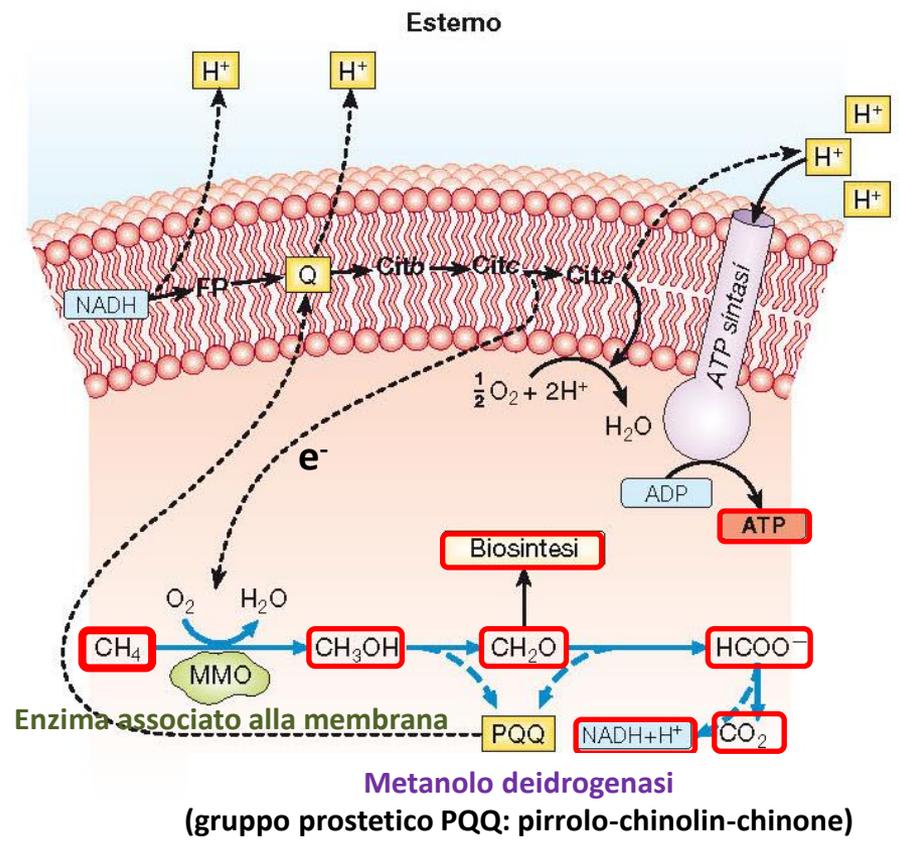
METANOTROFI

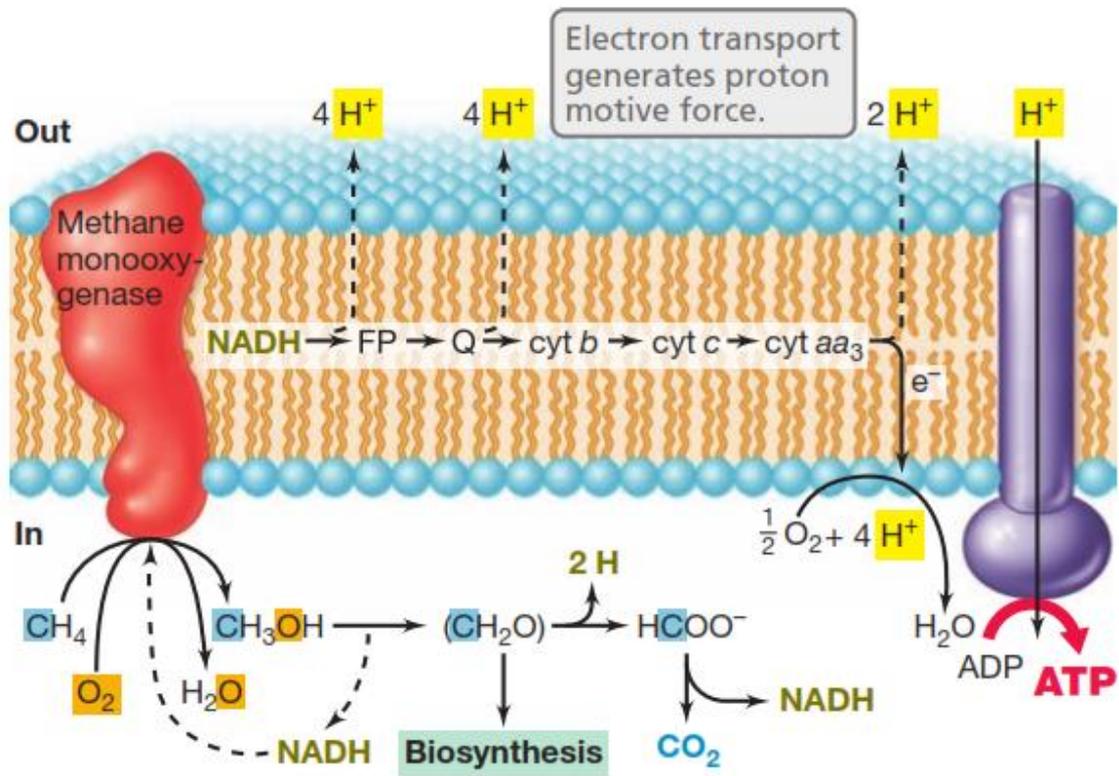
Batteri, nell'ambito dei metofili, che usano il CH₄ ed assimilano il carbonio come formaldeide.



Il ciclo, quindi, può ricominciare con i metabolismi autotrofi.

Il **metano**, prodotto negli ambienti anossici (sedimenti), è insolubile e diffonde negli ambienti ossici dove viene ossidato a CO₂ ad opera dei metanotrofi.





Ossidazione di CH_4 in ambienti ossici

L'ossidazione di CH_4 può avvenire anche in ambienti anossici



processi sintrofici

Anaerobic Oxidation of Methane (AOM)

All'inizio, in ambiente marino, l'unico processo di ossidazione del metano conosciuto era l'ossidazione per mezzo dell'ossigeno



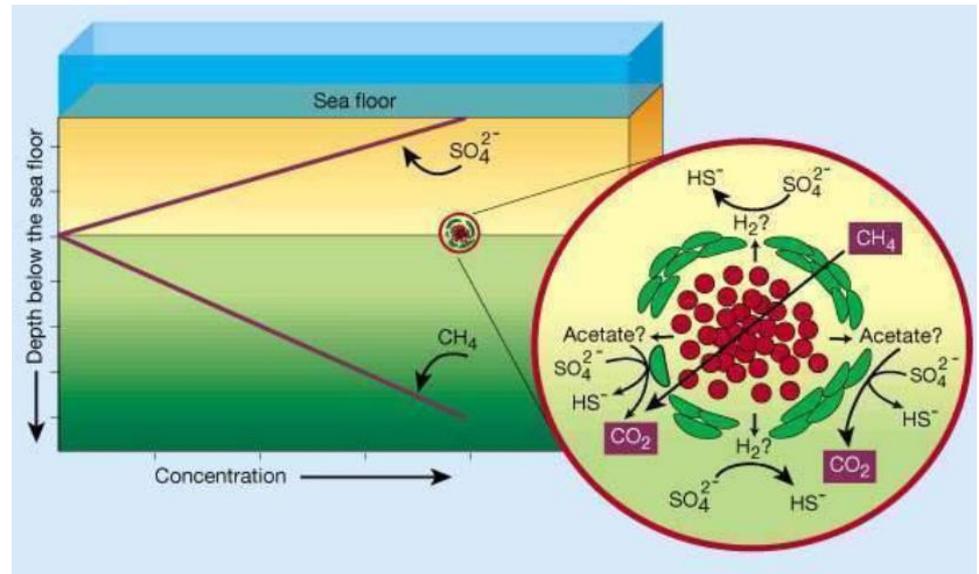
E' stato successivamente riconosciuto un nuovo processo di ossidazione del metano, denominato **anaerobic oxidation of methane (AOM)**, associato a

- riduzione degli ioni nitrato (NO_3^-),
- riduzione del solfato (SO_4^{2-}),
- riduzione ione ferrico (Fe^{3+}),
- riduzione ione manganico (Mn^{4+}).

Ossidazione metano mediante il **solfato**
(consorzio **metano ossidanti - desulfuricanti**)

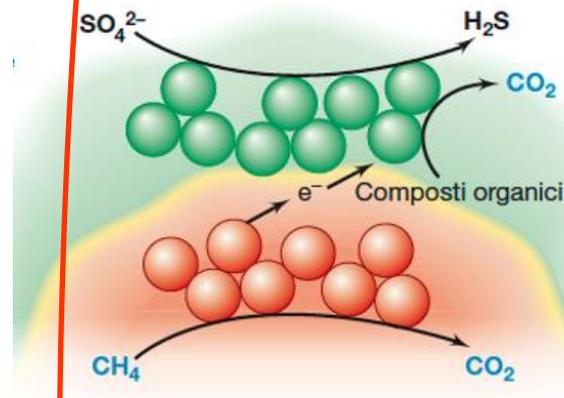
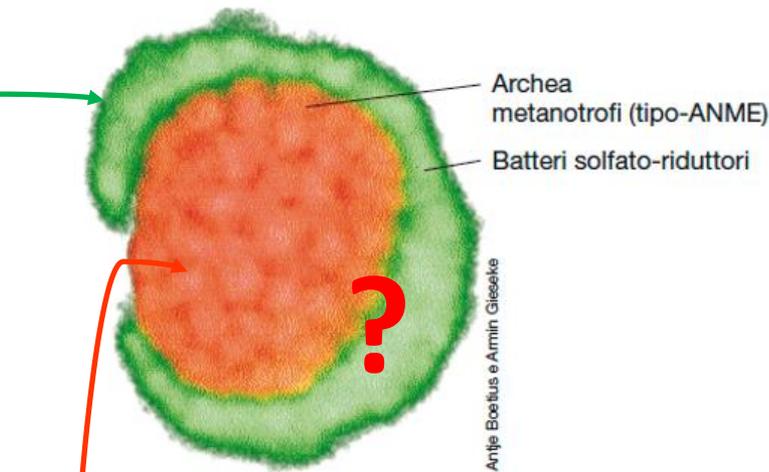


carbonato



Anaerobic Oxidation of Methane (AOM)

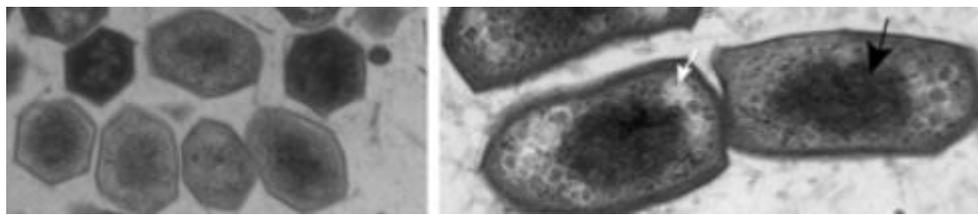
Consorzio tra diverse specie di *Archaea* (filogeneticamente correlate ai metanogeni) e solfato riduttori.



Reazione	Organismo	$\Delta G^{0'}(\text{kJ})$
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	Metanogeno	+131
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	Solfato-riduttore	-156
Totale: $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$	Reazione sintrofica	-25

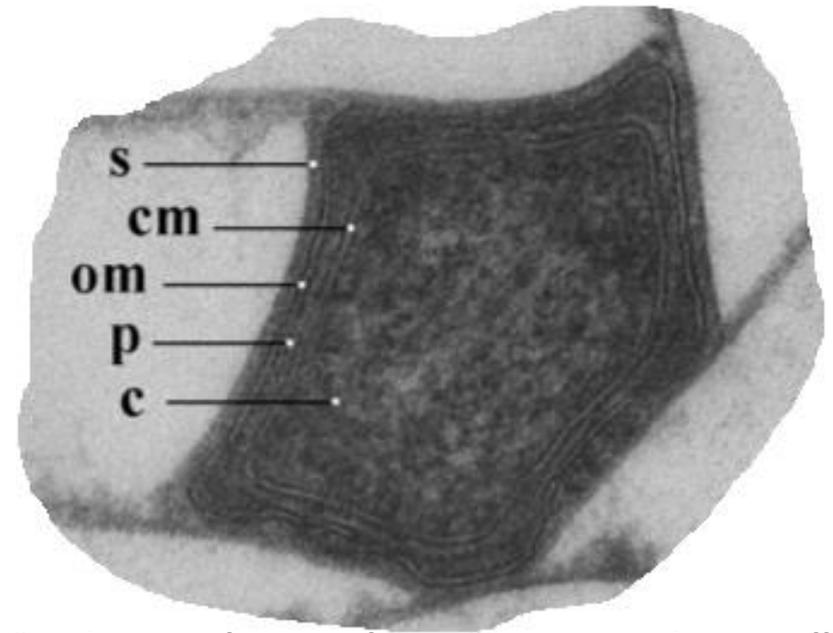
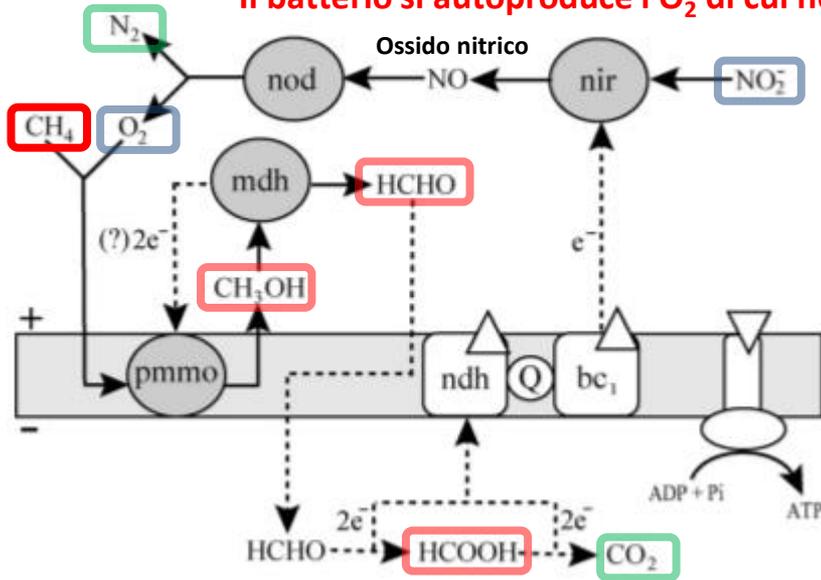
Metanotrofo anossico
(ANME → ANoxic MEthanotroph)
Ossida CH_4 → donatore di e^-

Methylomirabilis oxyfera ossida da solo il CH_4 in presenza di NO_3^- con produzione di N_2



Methyloirabilis oxyfera
 ossidazione di CH_4 mediante NO_3^-

Il batterio si autoproduce l' O_2 di cui necessita



Sections show the Gram-negative cell envelope and the presence of a putative S-layer on the top of the outer membrane. **om**, outer membrane; **p**, periplasm; **cm**, cytoplasmic membrane; **c**, cytoplasm; **s**, putative S-layer.

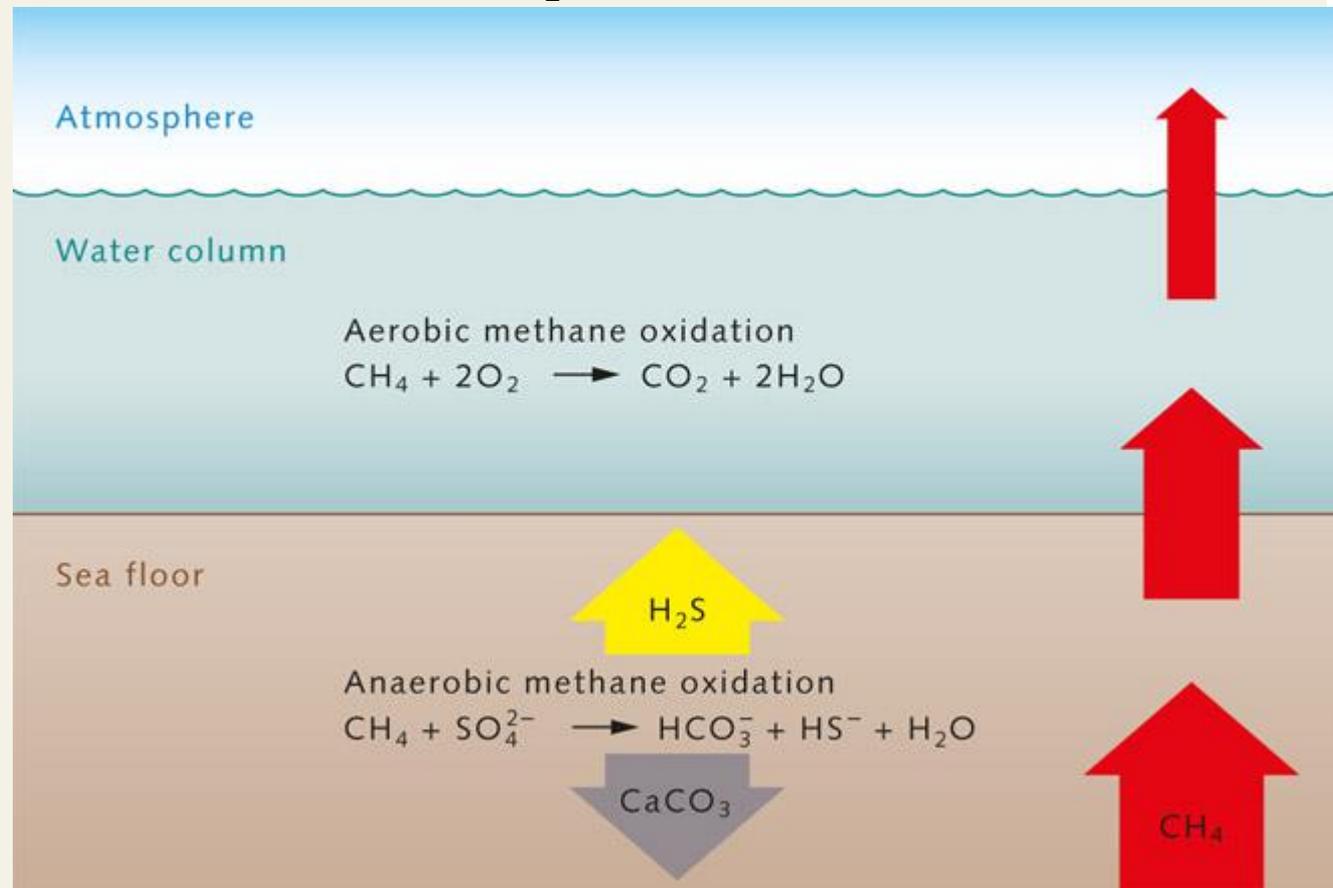
Postulated model for central catabolism and energy conservation in *Methyloirabilis oxyfera*. White diamonds, direction of proton flow. **bc1**, cytochrome bc1 complex; **mdh**, methanol dehydrogenase; **ndh**, NAD(P)H dehydrogenase complex; **nir**, nitrate reductase; **nod**, nitric oxide dismutase; **pmmo**, particulate methane monooxygenase; **Q**, coenzyme Q

Bacteria convert methane

Methane (CH₄) in the ocean is to a large extent consumed by microorganisms. During anaerobic decay within the sea floor, **microbes convert methane with the help of sulphate (SO₄²⁻).** This process produces hydrogen sulphide anions (HS⁻) and hydrogen sulphide (H₂S), which are closely related chemically and occur naturally together, as well as bicarbonate (CaCO₃). Bicarbonate can react with calcium ions (Ca²⁺) to precipitate as calcium carbonate (CaCO₃).

During aerobic decay (in the water column) oxygen (O₂) from the water is consumed. Carbon dioxide (CO₂) and water (H₂O) are produced. If large amounts of methane are released in the future from the gas hydrates in the sea floor, aerobic decay could result in the creation of oxygen minimum zones.

The carbon dioxide produced could also contribute to ocean acidification.



MICROORGANISMI E DIVERSITA' DELLE FONTI INORGANICHE (RIDOTTE) DI ENERGIA

Chemiolitotrofia (esclusiva di *Bacteria* ed *Archaea*)

Batteri che effettuano la respirazione, prevalentemente aerobica, utilizzando come fonte di e^- (energia) composti inorganici (ossidazione)

I **chemiolitotrofi** sono principalmente **autotrofi** (chemiolitoautotrofi).

Batteri che utilizzano la CO_2 come fonte di carbonio

L'uso della CO_2 come unica fonte di carbonio necessita di **energia (ATP)** e **potere riducente**.

Deriva dall'ossidazione del donatore di e^-
(H_2S , H_2 , NH_3 , NO_2^- , S^0 , Fe^{2+})

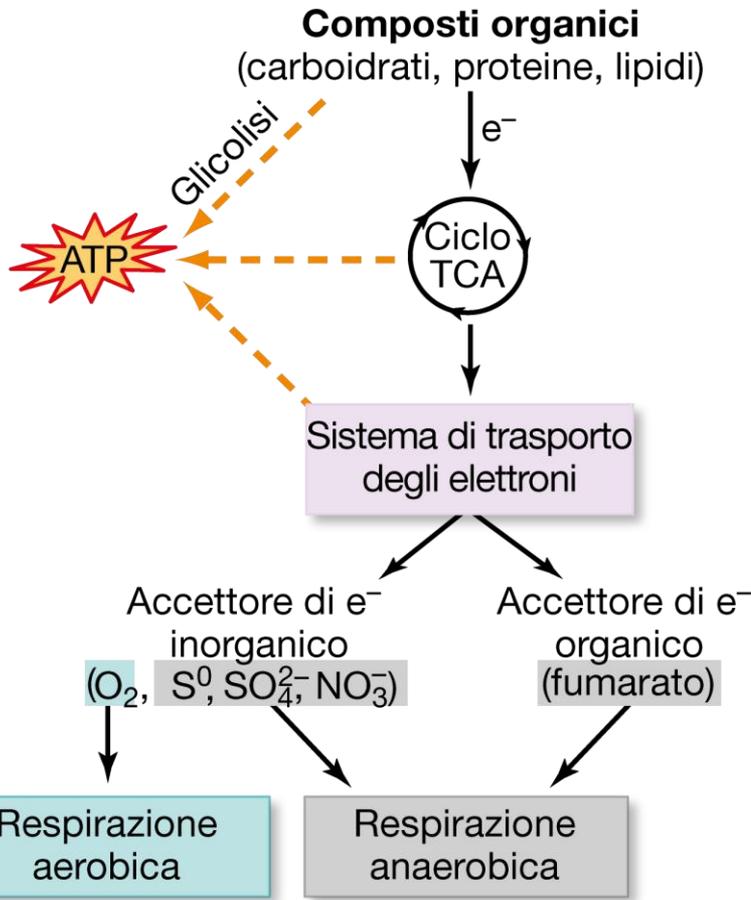
Deriva direttamente da composti inorganici con potenziale di riduzione basso o dal trasporto inverso degli e^- .

Alcuni chemiolitotrofi sono **mixotrofi**

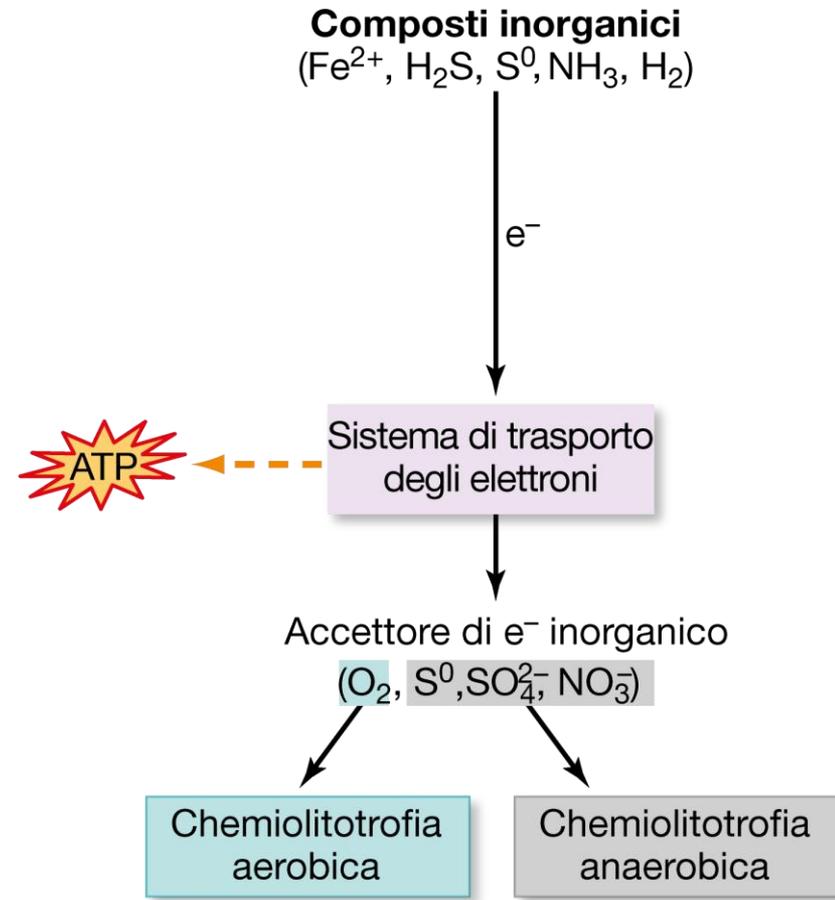
ricavano energia dall'ossidazione di composti inorganici

utilizzano composti organici come fonte di carbonio

Confronto tra la respirazione nei chemiorganotrofi e nei chemiolitotrofi (da Wessner, Dupont, Charles – Microbiologia – CEA, 2015)



A. Chemiorganotrofia



B. Chemiolitotrofia

... chemiolitotrofia

Respirazione aerobica di substrati inorganici

Organismi **chemiolitotrofi**, **autotrofi facoltativi**, che organicano quasi sempre il **C** della **CO₂** (ma anche di sostanze organiche, da cui il termine facoltativi) sfruttando l'energia ricavata dall'ossidazione di composti inorganici:



L'ossidazione di questi composti, che a volte avviene direttamente ad opera del **NAD⁺**, comporta il trasferimento degli e⁻ lungo una **catena respiratoria** (più corta), generando una forza proton-motrice che porta poi alla sintesi di **ATP**.

L'accettore finale di e⁻ è di solito l'ossigeno.

- **Idrogenobatteri (H₂ ossidanti)**
- **Batteri nitrificanti**
- **Solfobatteri (zolfo-ossidanti)**
- **Carbossidobatteri**
- **Ferrobatteri (ferro-ossidanti)**
- ...

Examples of reactions with H₂ as e⁻ donor

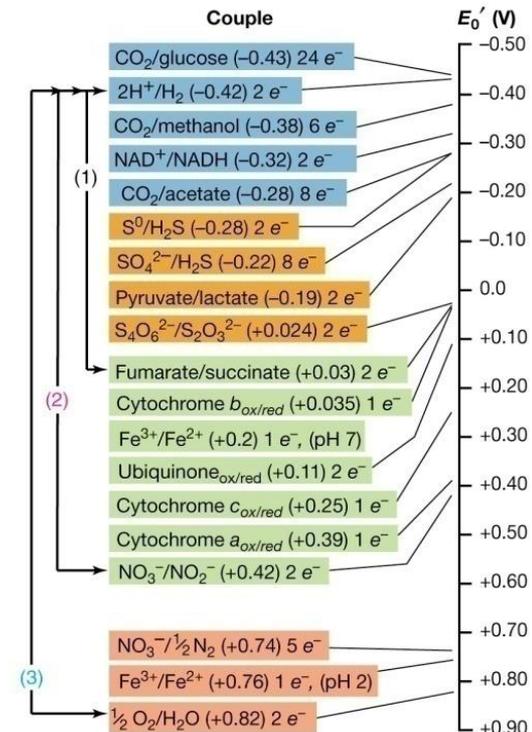
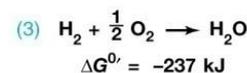
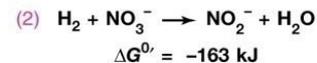
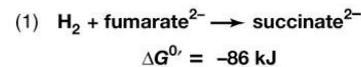


Tabella 5.7 Principali gruppi di batteri litoautotrofi.

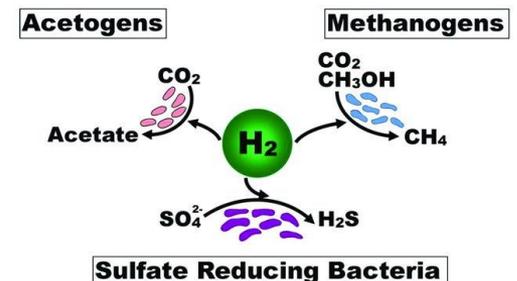
GRUPPI BATTERICI	GENERI TIPICI	DONATORE ELETTRONI	ACCETTORE ELETTRONI	PRODOTTI
H ₂ ossidanti	<i>Ralstonia</i>	H ₂	O ₂	H ₂ O
CO ossidanti	<i>Pseudomonas</i>	CO	O ₂	CO ₂
NH ₃ ossidanti	<i>Nitrosomonas</i>	NH ₄ ⁺	O ₂	NO ₂ ⁻
NO ₂ ⁻ ossidanti	<i>Nitrobacter</i>	NO ₂ ⁻	O ₂	NO ₃ ⁻
S ossidanti	<i>Thiobacillus</i>	S, S ₂ O ₃ ²⁻	O ₂	SO ₄ ²⁻
Fe ossidanti	<i>Thiobacillus</i>	Fe ²⁺	O ₂	Fe ³⁺
Metanogeni	<i>Methanobacterium</i>	H ₂	CO ₂	CH ₄
Acetogenici	<i>Acetobacterium</i>	H ₂	CO ₂	CH ₃ COOH

Tabella 5.8 Potenziali di ossidoriduzione di alcuni substrati inorganici.

SUBSTRATI INORGANICI*	E ₀ ' (mV)
CO ₂ /CO	-540
SO ₄ ²⁻ /HSO ₃ ⁻	-516
H ⁺ /H ₂	-414
S ⁰ /HS ⁻	-270
HSO ₃ ⁻ /HS ⁻	-116
NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	+420
NO ₂ ⁻ /NH ₃	+440
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+772
O ₂ /H ₂ O	+818

* Per confronto si ricorda che il potenziale standard (E₀') a pH 7,0 della coppia NAD⁺/NADH + H⁺ è pari a -320 mV.

H₂ è un gas che può essere ossidato da molti microrganismi, utilizzando diversi accettori di e⁻: **O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻, Fe³⁺, etc.**



Idrogeno-batteri ...

(*Ralstonia*, *Paracoccus*, *Bacillus*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, ...)



Batteri aerobi **G⁺/G⁻** che ossidano **H₂** (donatore di e⁻) utilizzando **O₂** (accettore finale di e⁻). Sono prevalentemente **autotrofi**.

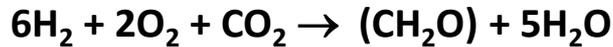
L'ossidazione è mediata da una o due **idrogenasi**. L'idrogenasi di membrana è accoppiata alla catena di trasporto degli e⁻.



La maggior parte degli idrogeno-ossidanti sono **chemiolitotrofi facoltativi**: possono comportarsi anche come **chemiorganotrofi** (capaci di utilizzare substrati organici come fonte di carbonio e di energia).

Alcuni idrogeno-batteri si comportano da **chemiolitoeterotrofi obbligati**.

Quando si comportano da chemiolitoautotrofi fissano la CO₂ (ciclo di Calvin).

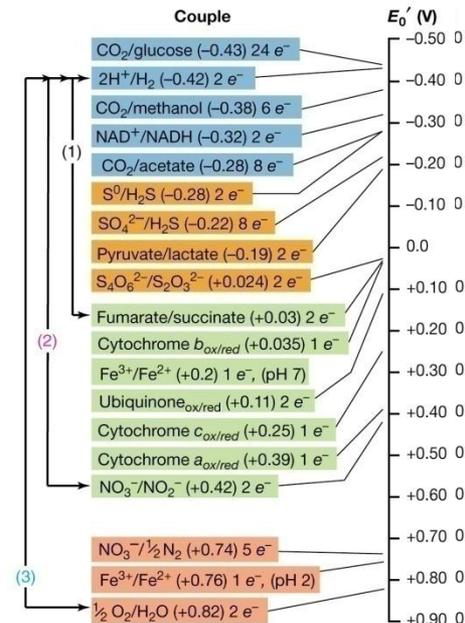
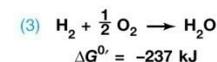
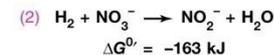
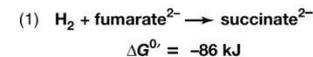


L'**idrogenasi (solubile)**, non associata alla membrana, riduce direttamente il NAD⁺:

il sistema NAD⁺/NADH (-0,320 V) ha un potenziale di riduzione più alto di H₂ (-0,420 V).

Il potenziale redox è una misura (Volt) dell'affinità di una sostanza per gli e⁻.

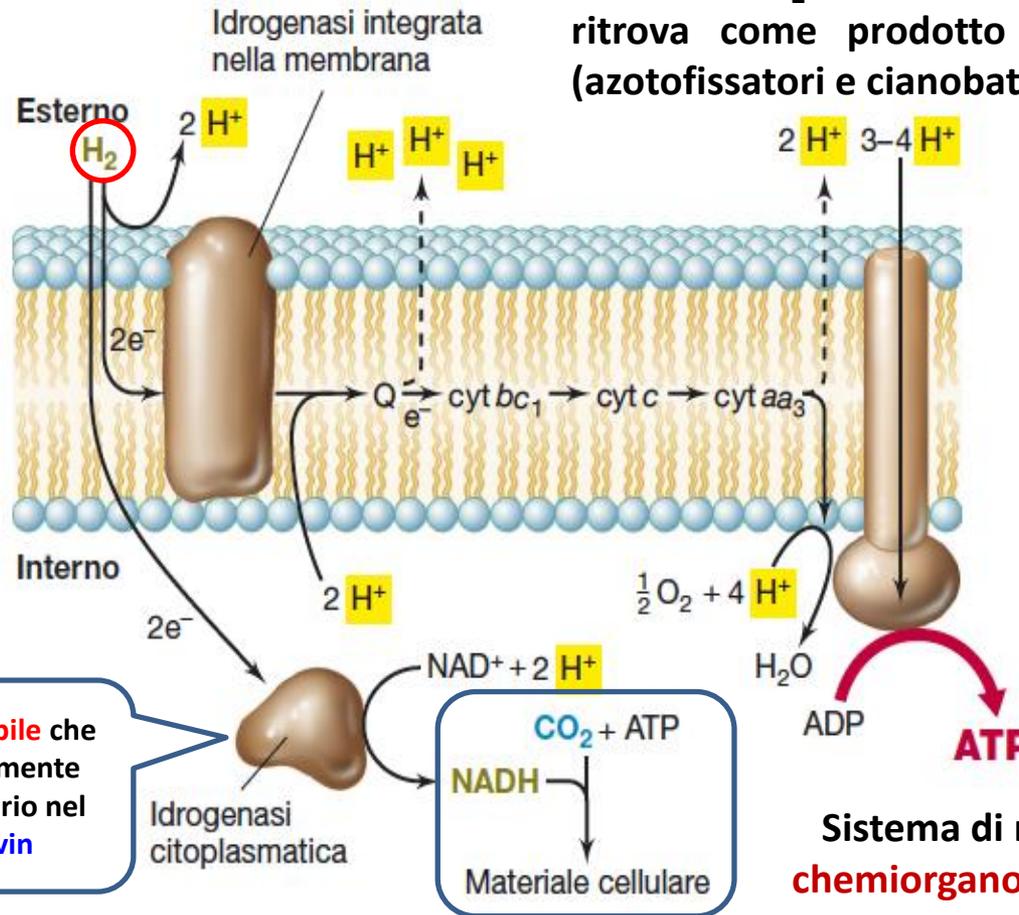
Examples of reactions with H₂ as e⁻ donor



... idrogenobatteri ...

H_2 è presente sia in ambienti ossici che anossici.

In natura H_2 deriva da processi fermentativi o si ritrova come prodotto di scarto di altri batteri (azotofissatori e cianobatteri).



L' H_2 di origine fermentativa viene consumato in prevalenza *in loco* dai solfato riduttori e dai metanogeni

La maggior parte di questi batteri vive come chemiolitotrofa in condizione di **microaerofilia**, all'interfaccia tra ambienti aerobici ed anaerobici (← produzione di idrogeno).

La presenza di composti organici facilmente utilizzabili (glucosio) inibisce la sintesi degli enzimi del ciclo di Calvin.

In funzione della disponibilità di composti organici facilmente assimilabili e di H_2

... idrogeno-batteri

La maggior parte degli idrogeno-batteri contiene **2 idrogenasi**.

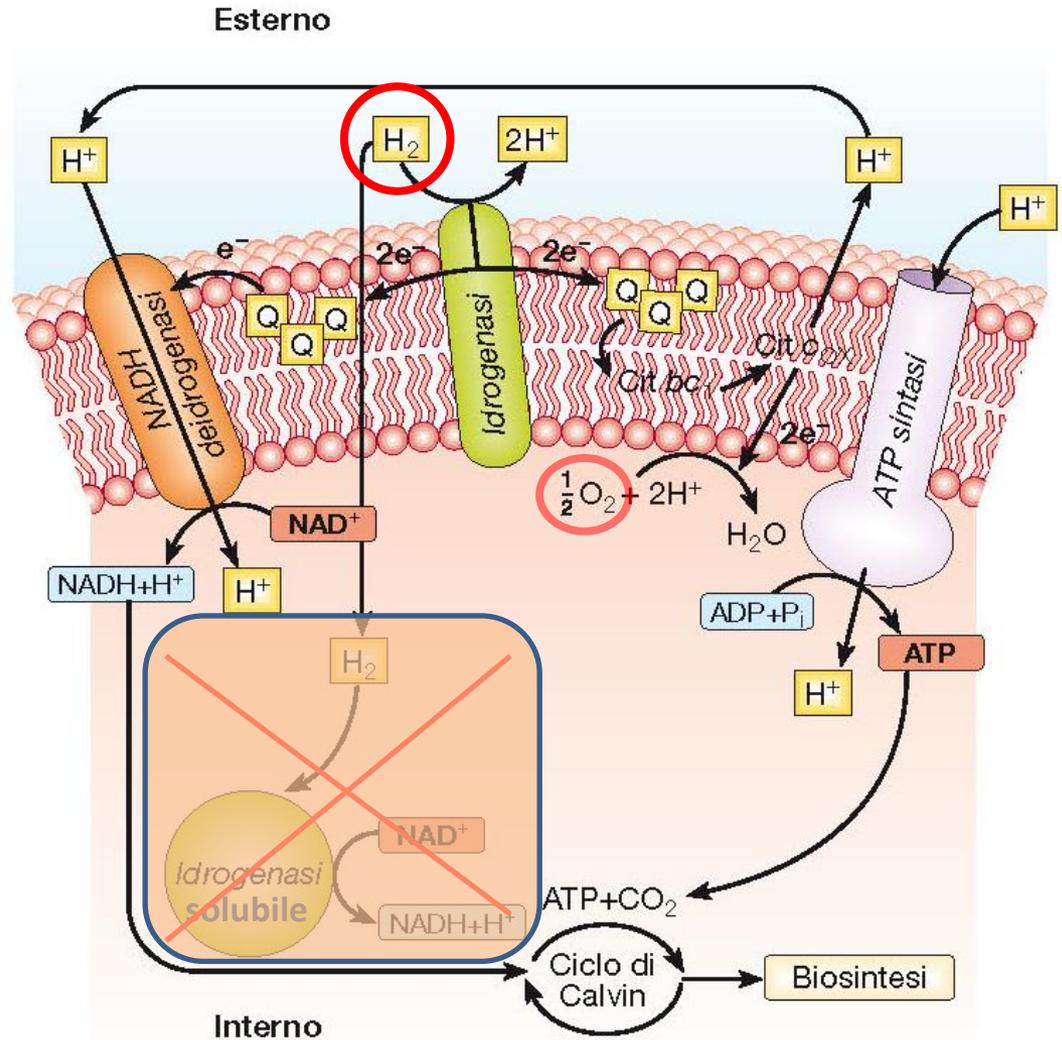


Alcuni idrogeno-batteri non possiedono l'idrogenasi solubile.

Negli idrogeno-batteri che non possiedono l'idrogenasi solubile il potere riducente (NADH) viene generato attraverso il **trasporto inverso degli elettroni**, a spese del gradiente protonico prodotto dall'ossidazione dell' H_2 .

L'**idrogenasi di membrana** è coinvolta nelle reazioni energetiche (formazione del gradiente protonico).

Gli e^- sottratti ad H_2 dalla **idrogenasi di membrana** vengono ceduti ad un pool di chinoni e poi ai citocromi.



Solfo-batteri ... (incolori)

Gruppo eterogeneo di batteri aerobi capaci di ossidare composti ridotti dello zolfo (H_2S , S^0 , $S_2O_3^{2-}$, ...).

Esistono anche specie fotosintetiche in grado di ossidare composti ridotti dello zolfo

Chemiolitotrofi autotrofi obbligati
CO₂ come unica fonte di C
(autotrofi)

Chemiolitotrofi eterotrofi facoltativi
capaci di utilizzare anche composti organici come fonte di C (eterotrofi).

2 classi ecologiche di batteri zolfo-ossidanti

Specie che vivono in ambienti a pH neutro (**neutrofile**).

Specie che vivono in ambienti acidi (**acidofile**).
Thiobacillus, ...

Vivono in habitat ricchi di H_2S
(sorgenti sulfuree, miniere di zolfo e carbone, acque reflue, sedimenti organici).
I solfobatteri si ritrovano all'interfaccia tra ambienti ossici ed anossici (**microaerofili**).



Alcune specie (*Beggiatoa*) sono **mixotrofe**: utilizzano H_2S come fonte di energia (donatore di e⁻) e composti organici come fonte di C (non possiedono enzimi del ciclo di Calvin).

... solfobatteri

- **Solfobatteri filamentosi** (*Beggiatoa*, *Thiothryx*)



Lo zolfo (S^0) viene accumulato all'interno della cellula (spazio periplasmatico), sotto forma di granuli fino ad esaurimento di H_2S ; successivamente, S^0 viene ossidato a solfato



Complessivamente



Beggiatoa



- **Solfobatteri non filamentosi** → **Tiobacilli** (batteri G- a forma di bastoncini)

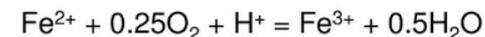
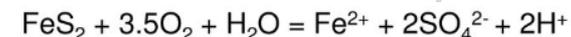
Thiobacillus thiooxidans



Thiobacillus ferrooxidans



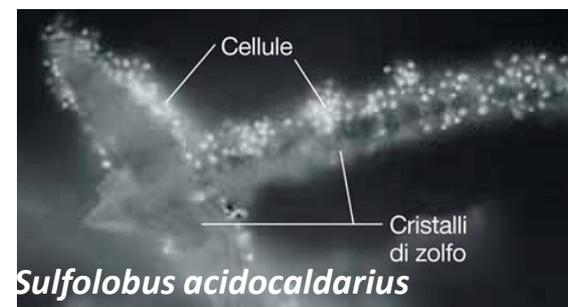
Thiobacillus denitrificans



possono crescere anche in presenza di composti organici, da cui ricavano carbonio ed energia.

In presenza di S^0 insolubile (donatore di e^-), i microrganismi crescono strettamente associati ai cristalli di zolfo.

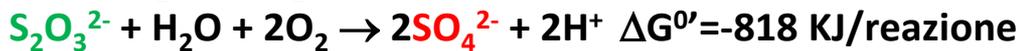
Mediante proteine periplasmatiche, S^0 viene solubilizzato (riduzione) nella forma HS^- che viene trasportata all'interno della cellula, dove viene poi ossidata fino a SO_4^{2-}



Tiobacilli (solfobatteri non filamentosi)

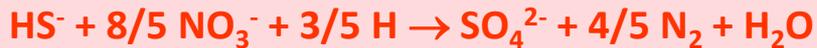
Thiobacillus

Bastoncelli **G-** chemiolitotrofi che utilizzano, come donatori di elettroni, forme ridotte dello zolfo (H_2S , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) con produzione di **solfo**.



Viene prodotta molta energia.
Viene prodotta anche una grande quantità di acido solforico (molti tiobacilli sono acidofili).

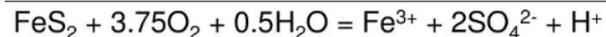
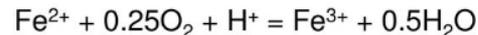
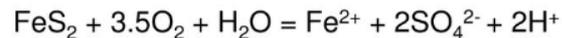
Chemiolitoautotrofi anaerobi facoltativi del genere *Thiobacillus* possono ossidare H_2S ed S^0 utilizzando NO_3^- .



Acidithiobacillus ferrooxidans (*Thiobacillus ferrooxidans*)

Può anche crescere ossidando il ferro ferroso (Fe^{2+}).

L'ossidazione della **pirite** (FeS_2) è una importante fonte di Fe^{2+} .

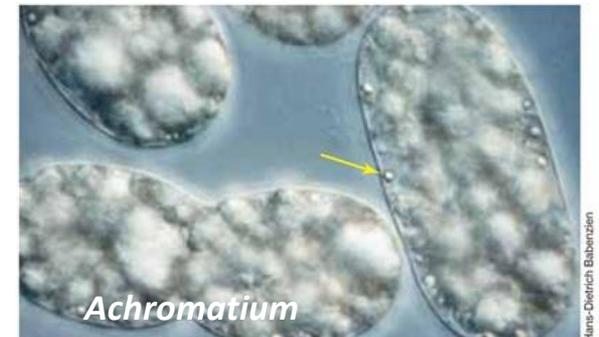
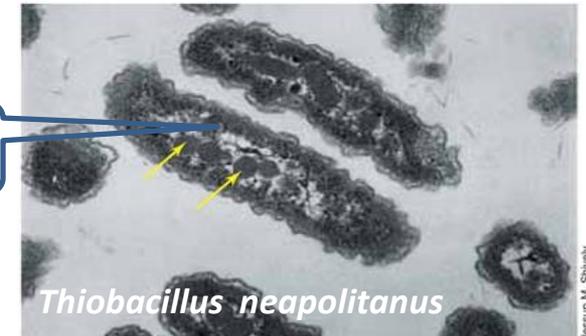


Achromatium

Solfobatteri chemiolitotrofi che colonizzano i sedimenti di acque dolci contenenti solfuro.

Accumulano all'interno della cellula granuli di zolfo elementare che viene poi ossidato a solfato.

Carbossisomi contenenti enzimi del ciclo di Calvin



Solfobatteri filamentosi

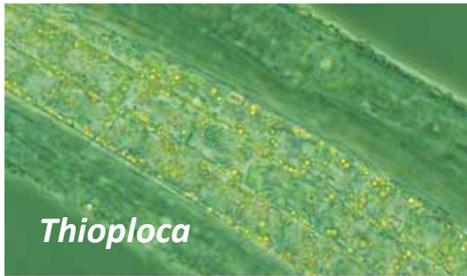
Beggiatoa

Solfobatteri filamentosi che si muovono per scivolamento.

La maggior parte sono **mixotrofi** (utilizzano composti ridotti dello zolfo come donatori di elettroni e composti organici come fonte di carbonio), mentre alcuni ceppi di *Beggiatoa* sono chemiolitotrofi **autotrofi**,

Vivono negli ambienti ricchi di H_2S , ed in seguito alla sua ossidazione accumulano granuli di zolfo (riserva di energia).

In fase di esaurimento di H_2S ossidano S^0 .



Thioploca

Sono in grado di ossidare H_2S in condizioni anossiche (respirazione anaerobica), utilizzando il NO_3^- come accettore di elettroni con formazione di NH_4^+ .



Thiothrix

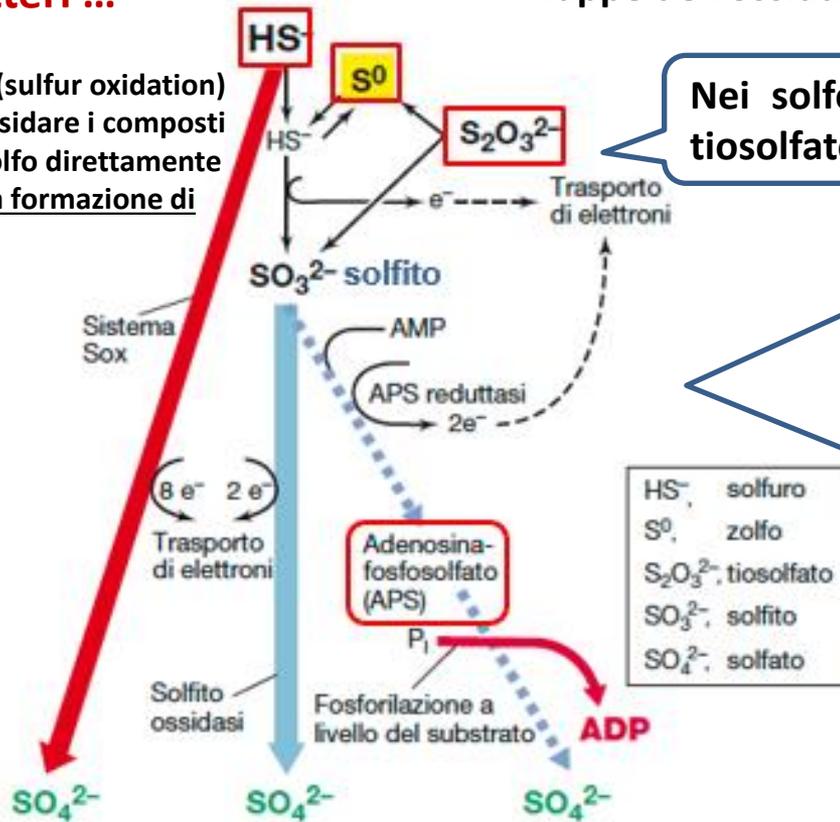
Solfobatterio **mixotrofo**, aerobio obbligato.



... solfobatteri ...

Il **sistema Sox** (sulfur oxidation) consente di ossidare i composti ridotti dello zolfo direttamente ad SO_4^{2-} , senza formazione di solfito (SO_3^{2-}).

Tappe dell'ossidazione dei composti ridotti dello zolfo

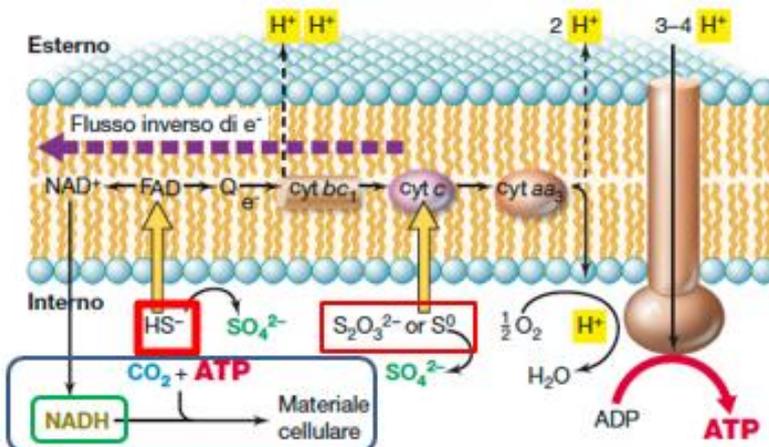


Nei solfobatteri chemiolitotrofi il tiosolfato viene scisso in S^0 e SO_4^{2-} .

Alcuni **tiobacilli**, nel corso dell'ossidazione $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, attuano una **fosforilazione a livello del substrato**.

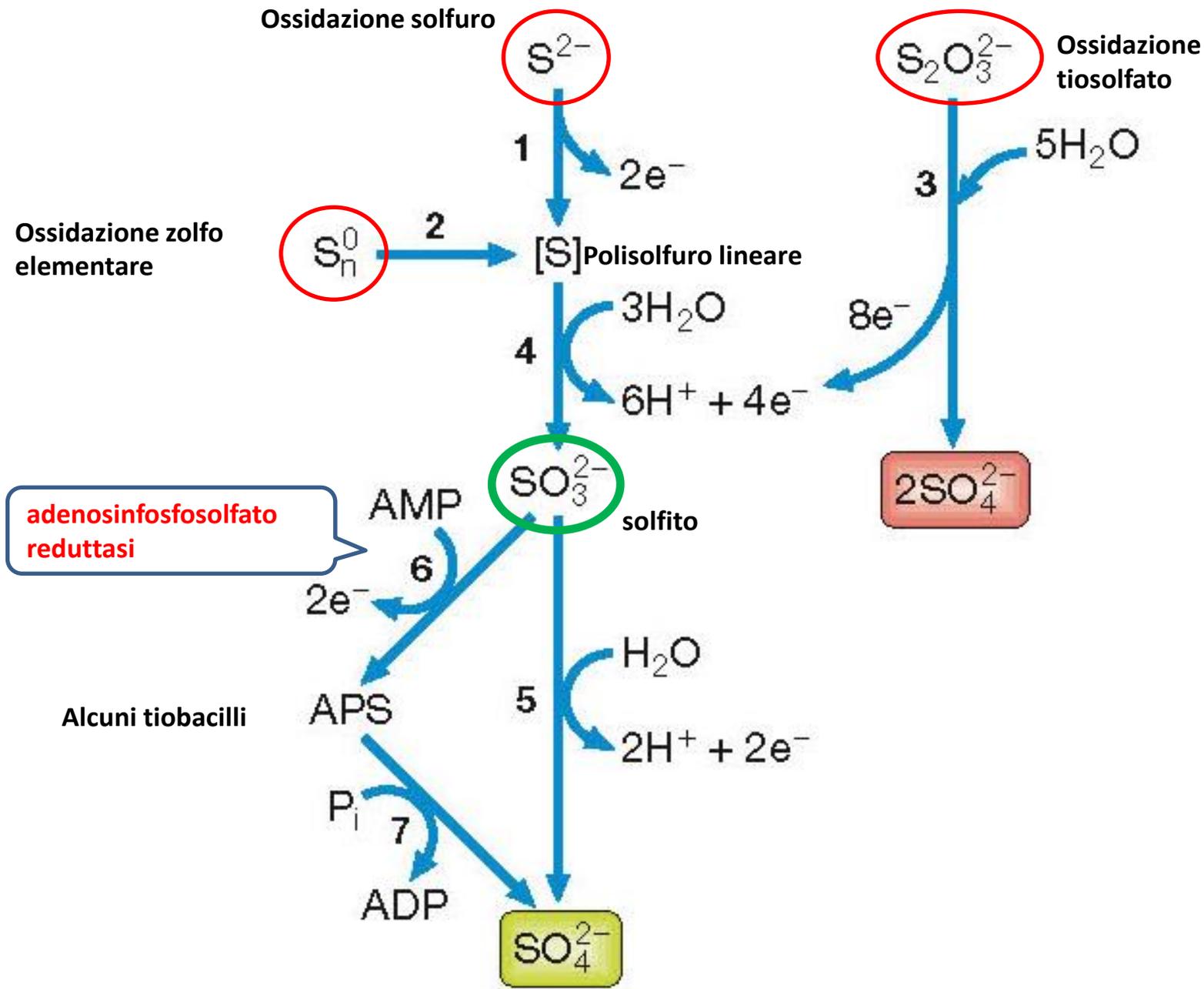
Il **solfito** (SO_3^{2-}), che si forma come prodotto intermedio, reagisce con l'AMP per formare **APS**. Durante l'ossidazione $\text{APS} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ viene prodotto ADP.

L'**adenosinfosolfato reduttasi** porta alla sintesi di ADP a partire da AMP



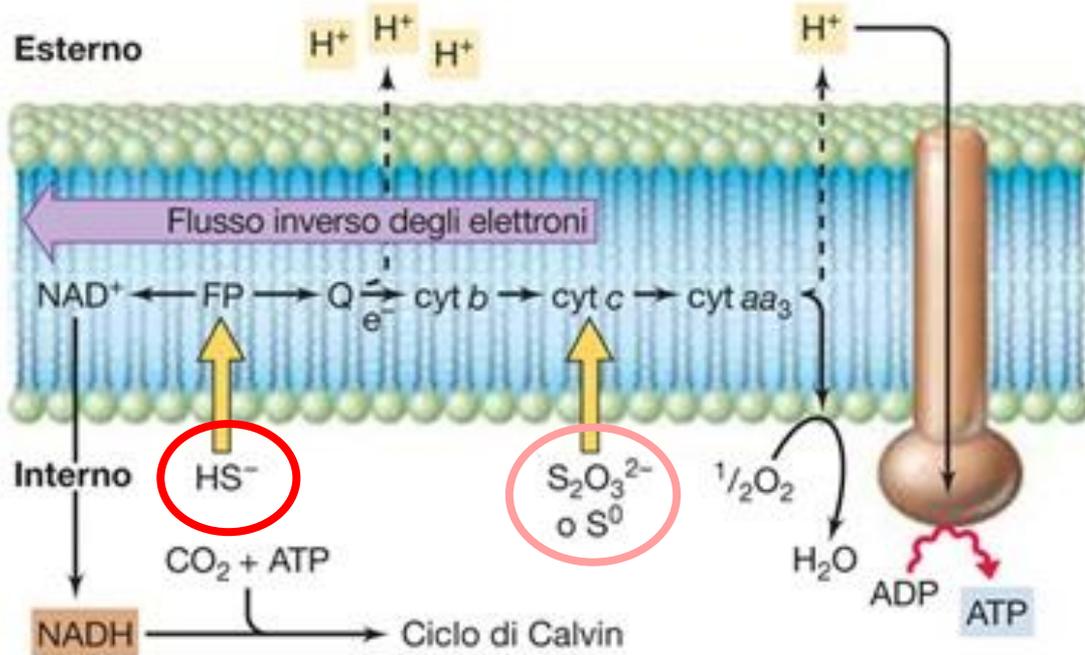
L' H_2S può essere utilizzato anche dai **fototrofi sulfurei verdi** e dai **fototrofi purpurei** che lo utilizzano come donatore di e^- nella **fotosintesi anossigenica**.

Tappe dell'ossidazione dei composti ridotti dello zolfo

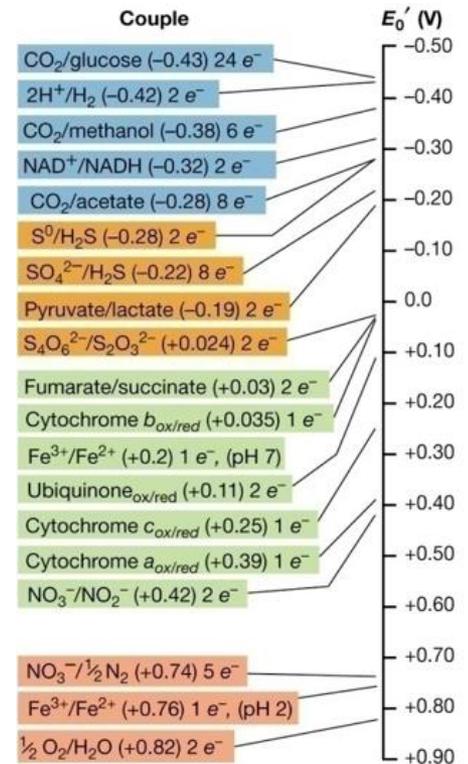


... solfobatteri

I protoni (H⁺) prodotti nel corso dell'ossidazione dello zolfo determinano una **acidificazione del terreno di coltura**. La produzione di H₂SO₄ può determinare un notevole abbassamento del pH.



Gli elettroni derivanti da S₂O₃²⁻ ed S⁰ entrano nella catena di trasporto a livello del cyt c.



Brook, Biologia dei microrganismi -vol. 2 - 2007 CEA

Il potere riducente (NADH) per la fissazione della CO₂ viene generato attraverso il **trasporto inverso degli e⁻**.

Alcuni solfobatteri (*Thiobacillus denitrificans*, ...) possono vivere in anaerobiosi utilizzando il **nitrato** come accettore di elettroni.



I composti dello zolfo si trovano nei depositi rocciosi, a seguito di attività vulcanica, e nei fanghi in cui fermenta del materiale organico.

Batteri nitrificanti (ossidazione dell'azoto) ...

Utilizzano la CO₂ (ciclo di Calvin) per produrre materiale organico e massa cellulare

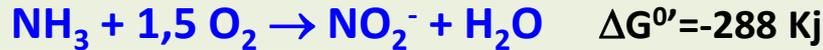
Batteri aerobi stretti, chemiolitoautotrofi obbligati, capaci di ossidare NH₃ e NO₂⁻. Salvo alcune specie del genere *Nitrospira*, i batteri non sono in grado di ossidare direttamente l'ammoniaca a nitrato.



AMMONIO-OSSIDANTI (nitrosificanti, nitrosanti, nitrosobatteri):

Nitrosomonas, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus*.

Ossidano l'ammoniaca (NH₃) a nitrito



S. W. Watson



S. W. Watson

NITRITO-OSSIDANTI (nitrificanti):

Nitrobacter, *Nitrococcus*, *Nitrospira*.



Completivamente



I nitrificanti all'interno delle cellule presentano complessi sistemi di membrane, sede di enzimi chiave per la nitrificazione:

ammoniaca monossigenasi
nitrito ossidoreduttasi.

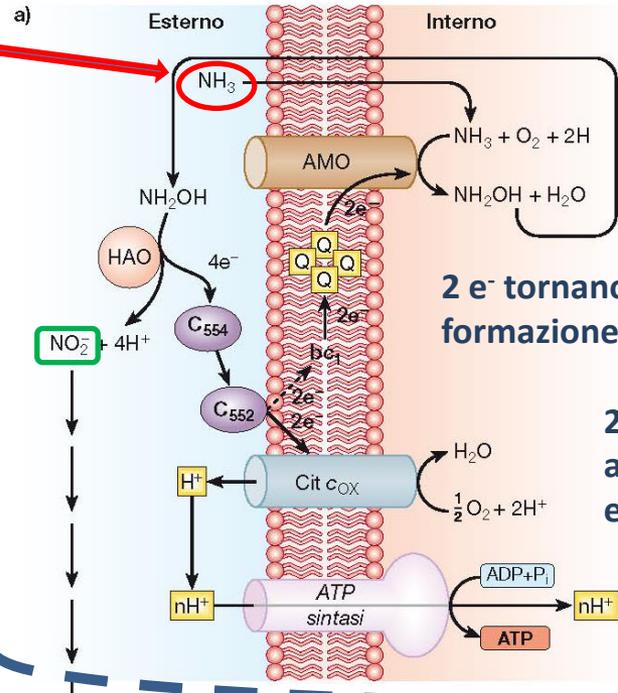
Alcune specie di *Nitrobacter* possono comportarsi da chemiorganotrofi: capaci di utilizzare acetato o piruvato.

... nitrificanti ...



L'idrossilamina viene trasferita nel periplasma ed ossidata a NO_2^- dalla idrossilamina ossido-reduttasi (HAO): 4 e⁻ vengono trasferiti alla catena di trasporto.

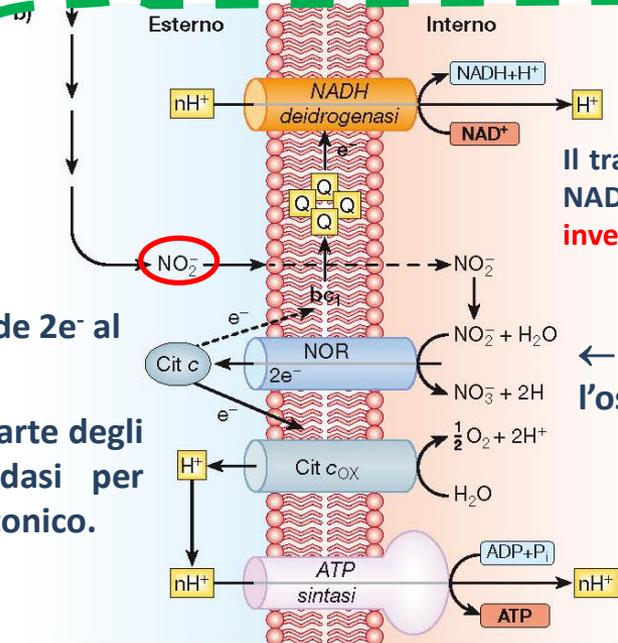
Nitrosomonas



L'enzima ammoniaca mono-ossigenasi consente la incorporazione di un atomo di ossigeno nella molecola di NH_3 .

2 e⁻ tornano all'AMO per la formazione della idrossilamina.

2 e⁻ vengono utilizzati dal citocromo aa₃ (Cyt c_{ox}) per generare il gradiente elettrochimico protonico.



Nitrobacter

La nitrito ossidoreduttasi cede 2e⁻ al citocromo c solubile.

Il citocromo c cede una parte degli e⁻ alla citocromo-c-ossidasi per generare il gradiente protonico.

Il trasferimento degli e⁻ dall'enzima NOR fino alla NADH deidrogenasi avviene mediante il **flusso inverso degli e⁻**.

← La nitrito ossidoreduttasi consente l'ossidazione del nitrito a nitrato.

Durante l'ossidazione completa dell'ammoniaca a nitrato si ha un trasferimento di e^- .
 Gli e^- prodotti entrano nella catena respiratoria a livello dei citocromi e generano un gradiente protonico che porta alla produzione di **ATP**.

Considerando i **potenziali di riduzione** delle coppie $\text{NO}_2^-/\text{NH}_3$ +0,34 volt, $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ +0,43 volt, gli e^- sono immessi negli ultimi stadi del processo respiratorio, pertanto la resa in ATP è relativamente bassa

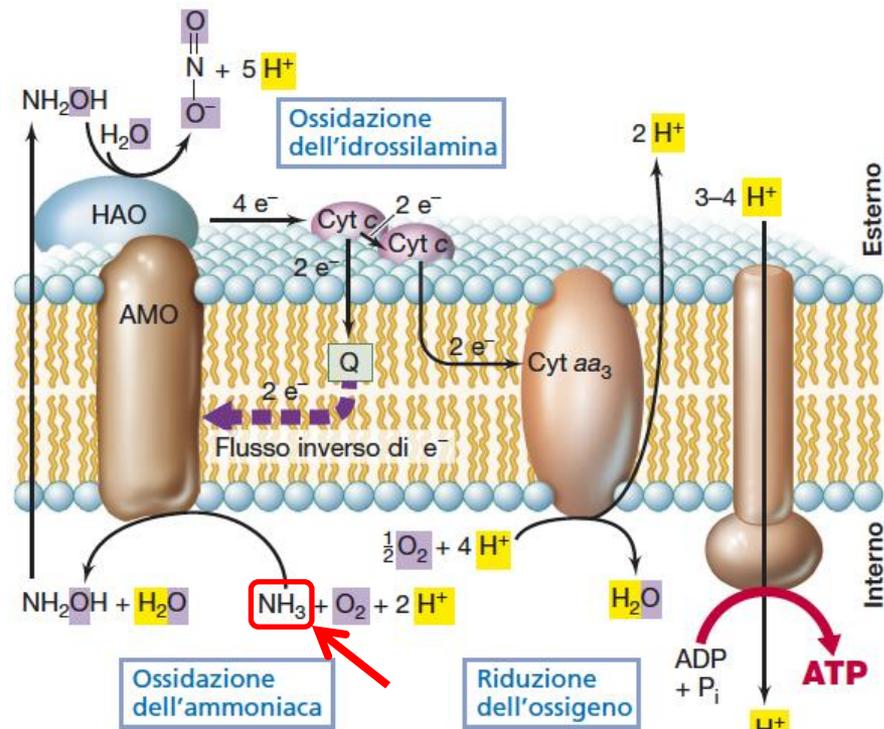


Figura 15.26 Ossidazione di NH_3 e flusso degli elettroni nei batteri ammonio-ossidanti. I reagenti e i prodotti di questa serie di reazioni sono evidenziati. Il citocromo c (Cyt c) presente nel periplasma è una forma diversa del Cyt c presente nella membrana. AMO, ammoniaca monossigenasi; HAO, idrossilamina ossidoreduttasi; Q, ubiquinone.

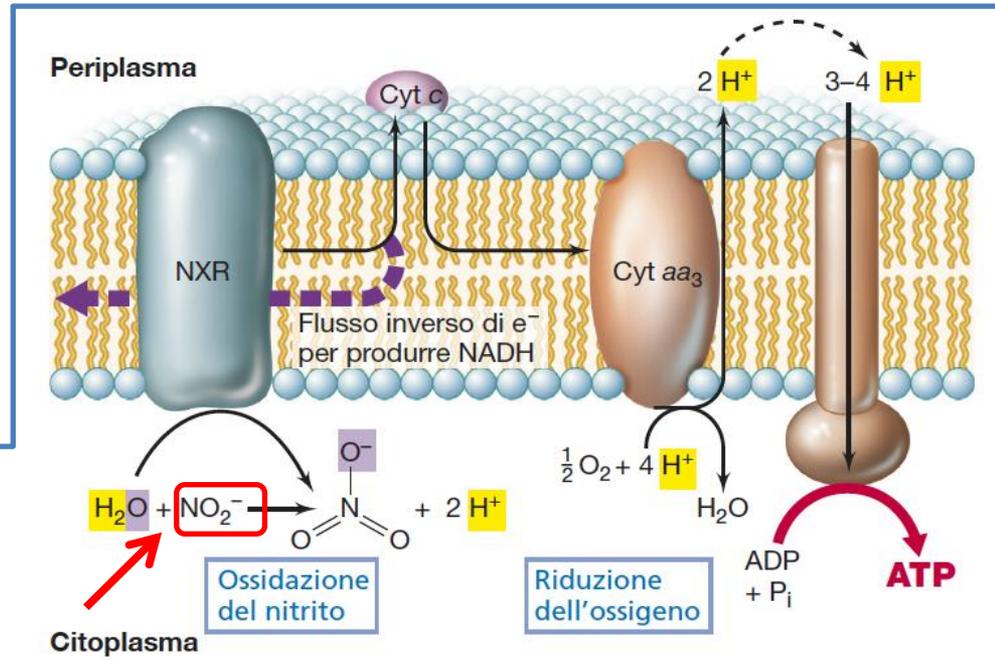
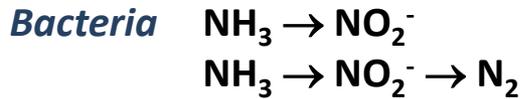


Figura 15.27 Ossidazione di NO_2^- a NO_3^- nei batteri nitrificanti. I reagenti e i prodotti di questa serie di reazioni sono evidenziati per seguire la reazione. NXR, nitrito ossidoreduttasi.

NAD^+/NADH	-32
Cit _c	+0,27
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	+0,43 V

Il trasferimento degli e^- , per la produzione di NADH, avviene mediante il **flusso inverso degli e^-** , sfruttando il potenziale di membrana.

... nitrificanti ...

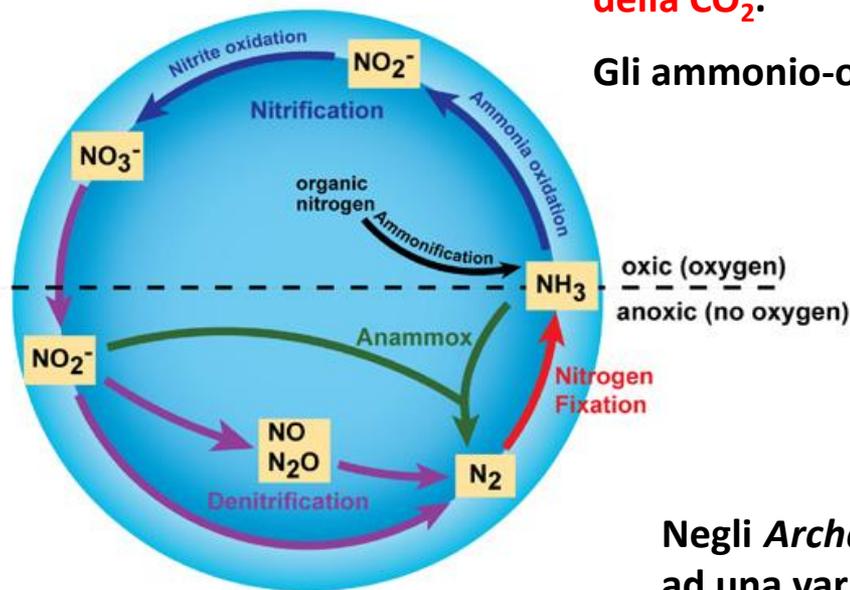


I nitrificanti fissano la CO_2 mediante il ciclo di Calvin
 Nell'ossidazione di NH_3 ed NO_2^- , per la produzione di potere riducente (NADH) necessario alla **fissazione della CO_2** (ciclo di Calvin), le cellule devono ricorrere al flusso inverso degli elettroni, con un notevole dispendio energetico.



Parte dell'energia viene, quindi, utilizzata per ridurre 1 molecola di NAD^+ a NADH (flusso elettronico invertito) per rifornire la cellula del potere riducente necessario per l'**assimilazione riduttiva della CO_2** .

Gli ammonio-ossidanti possono comportarsi anche da **mixotrofi**.



Ciclo dell'azoto

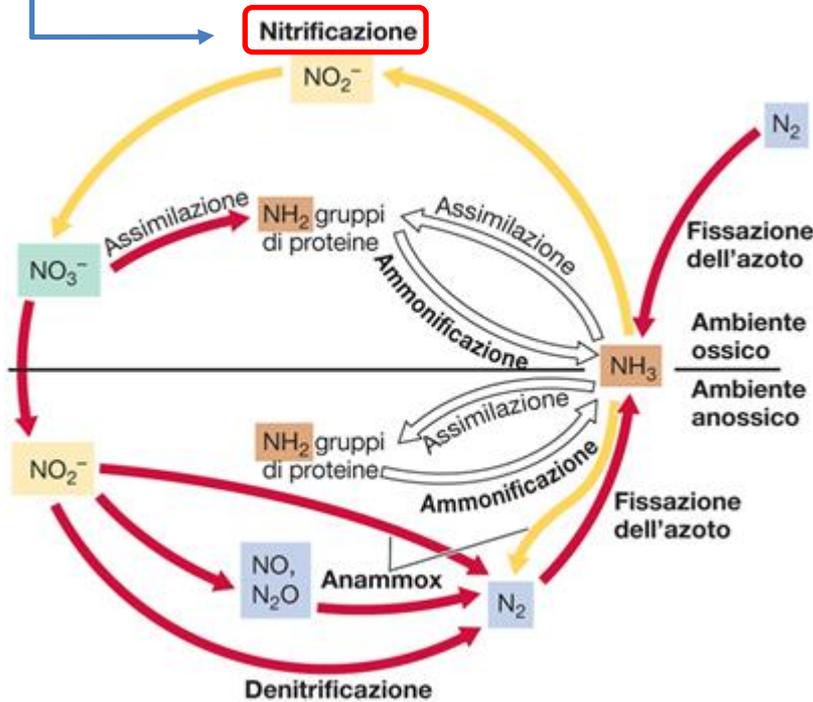
Potenziali di riduzione (E_0')

NAD^+/NADH	-0,32 V
Cyt b	+0,035 V
Cyt c	+0,25 V
$\text{NO}_2^-/\text{NH}_3$	+0,34 V
Cyt a	+0,39 V
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	+0,43 V

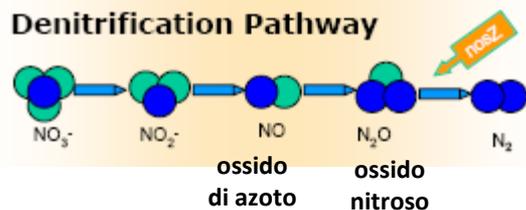
Negli *Archaea* ammonio-ossidanti l'autotrofia è legata ad una variante del ciclo dell'idrossipropionato.

... nitrificanti ...

I nitrificanti sono molto diffusi negli impianti di trattamento dei reflui, nei suoli e nelle acque, soprattutto dove vi è una elevata concentrazione di ammonica, legata alla degradazione delle proteine (**ammonificazione**).



Processi e microrganismi fondamentali nel ciclo dell'azoto	
Processo	Microrganismo
Nitrificazione ($NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$)	
$NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$	<i>Nitrosomonas</i>
$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	<i>Nitrobacter</i>
Denitrificazione ($NO_3^- \rightarrow N_2$)	<i>Bacillus, Paracoccus, Pseudomonas</i>
Azoto-fissazione ($N_2 + 8H \rightarrow NH_3 + H_2$)	
A vita libera	
Aerobi	<i>Azotobacter</i> Cianobatteri
Anaerobi	<i>Clostridium</i> , batteri rossi e verdi
Simbionti	<i>Rhizobium</i> <i>Bradyrhizobium</i> <i>Frankia</i>
Ammonificazione ($N \text{ organico} \rightarrow NH_4^+$)	Molti microrganismi diversi
Anammox ($NO_2^- + NH_3 \rightarrow 2N_2$)	<i>Brocadia</i>



Un gruppo di batteri anaerobi stretti riesce ad ossidare l'ammonica in anaerobiosi, mediante un meccanismo denominato **anammox**.



ANAMMOX

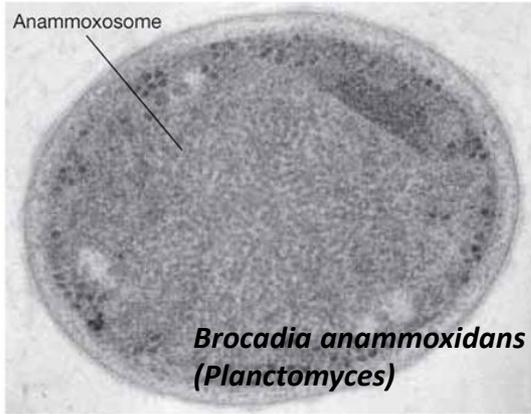
“ANAMMOX”

(ANaerobic AMMonium OXidation)

In passato si riteneva che l'ammoniaca fosse stabile in ambienti anossici. E' stato individuato un gruppo di microrganismi filogeneticamente distinto (anammox) in grado di ossidare l'ammoniaca in ambienti anossici.



NO_2^- deriva dall'attività dei nitrificanti aerobi.



→ *Planctomyces*

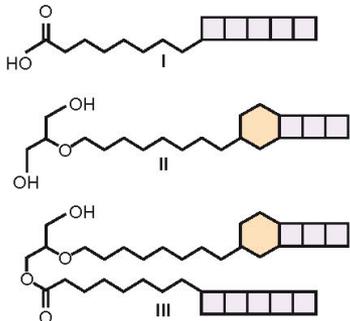
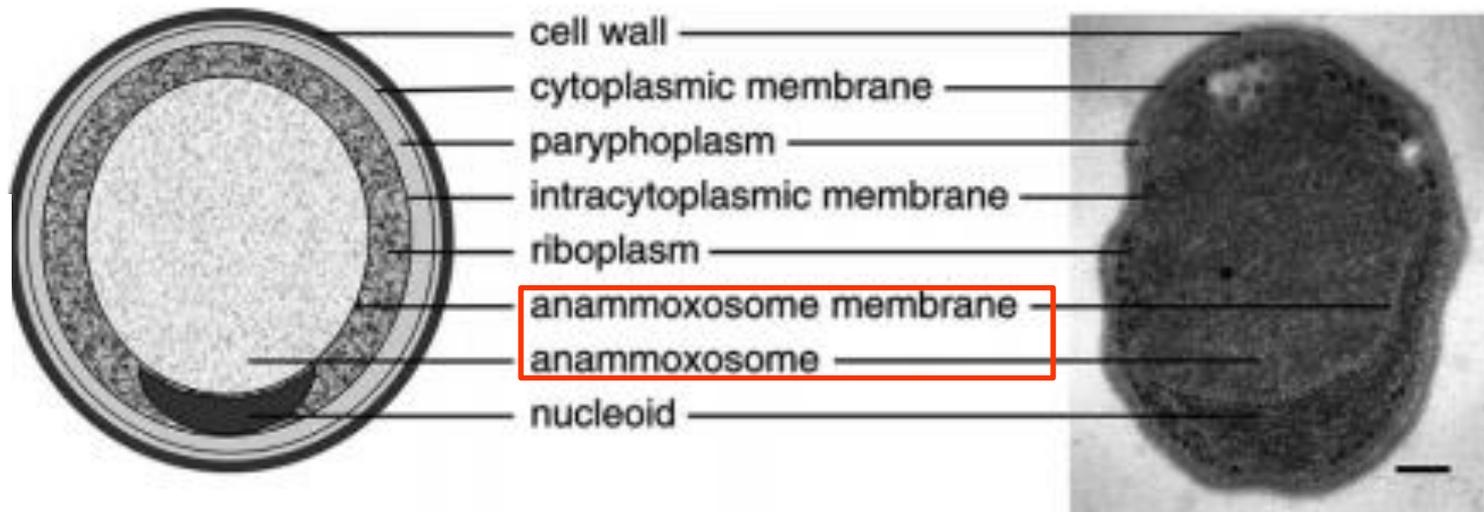
Non possiedono:

- peptidoglicano (sottilissimo strato).

Possiedono:

- strutture membranose interne al citoplasma costituite da **ladderani**,
- struttura analoga ad un nucleo,
- **anammoxosoma** (organello)

I ladderani (ac. grassi legati ad anelli ciclobutano) sono lipidi costituenti le membrane interne (unitarie) degli anammox.



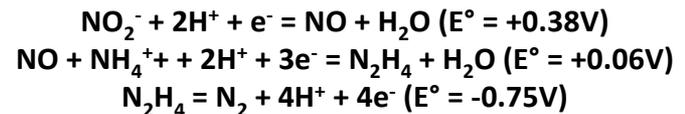
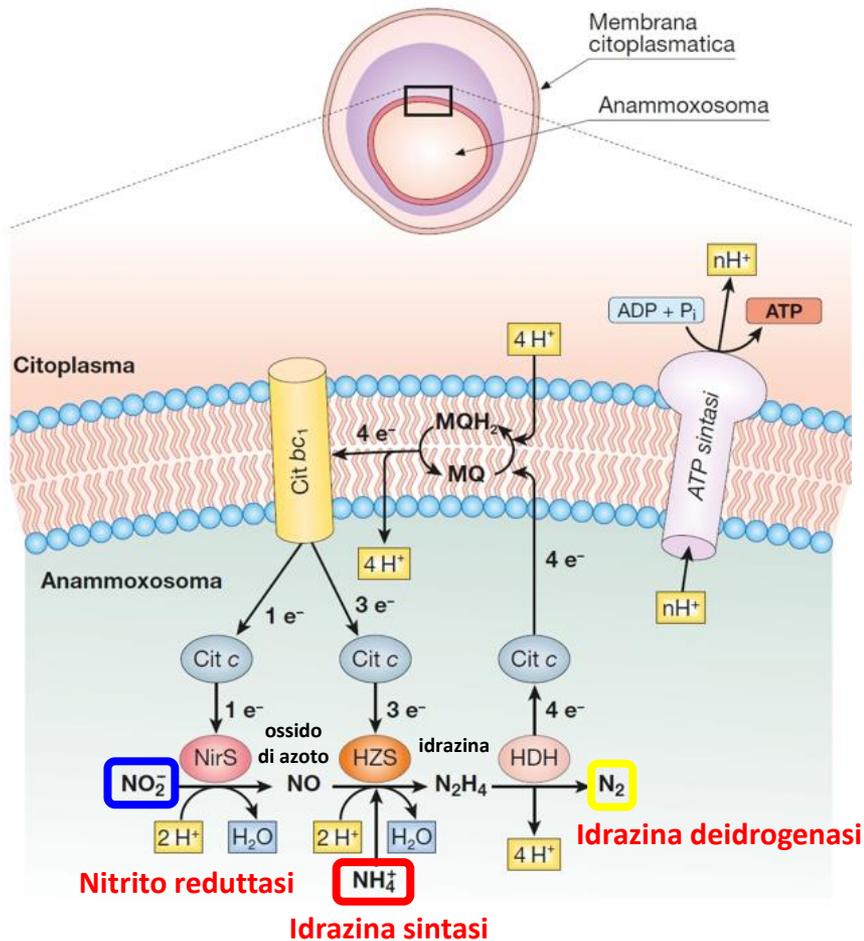
ANAMMOX

Oltre a *Brocadia* (phylum *Planctomyces*) sono stati individuati altri generi di *Bacteria* anammox:

Kuenenia

Anammoxoglobus

..



<https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Anammox>

Si comportano da **autotrofi**



fissano la CO₂ attraverso la **via dell'acetyl-CoA**
(via frequente tra gli anaerobi obbligati)

← **membrana interna (unitaria)**
a base di ladderani

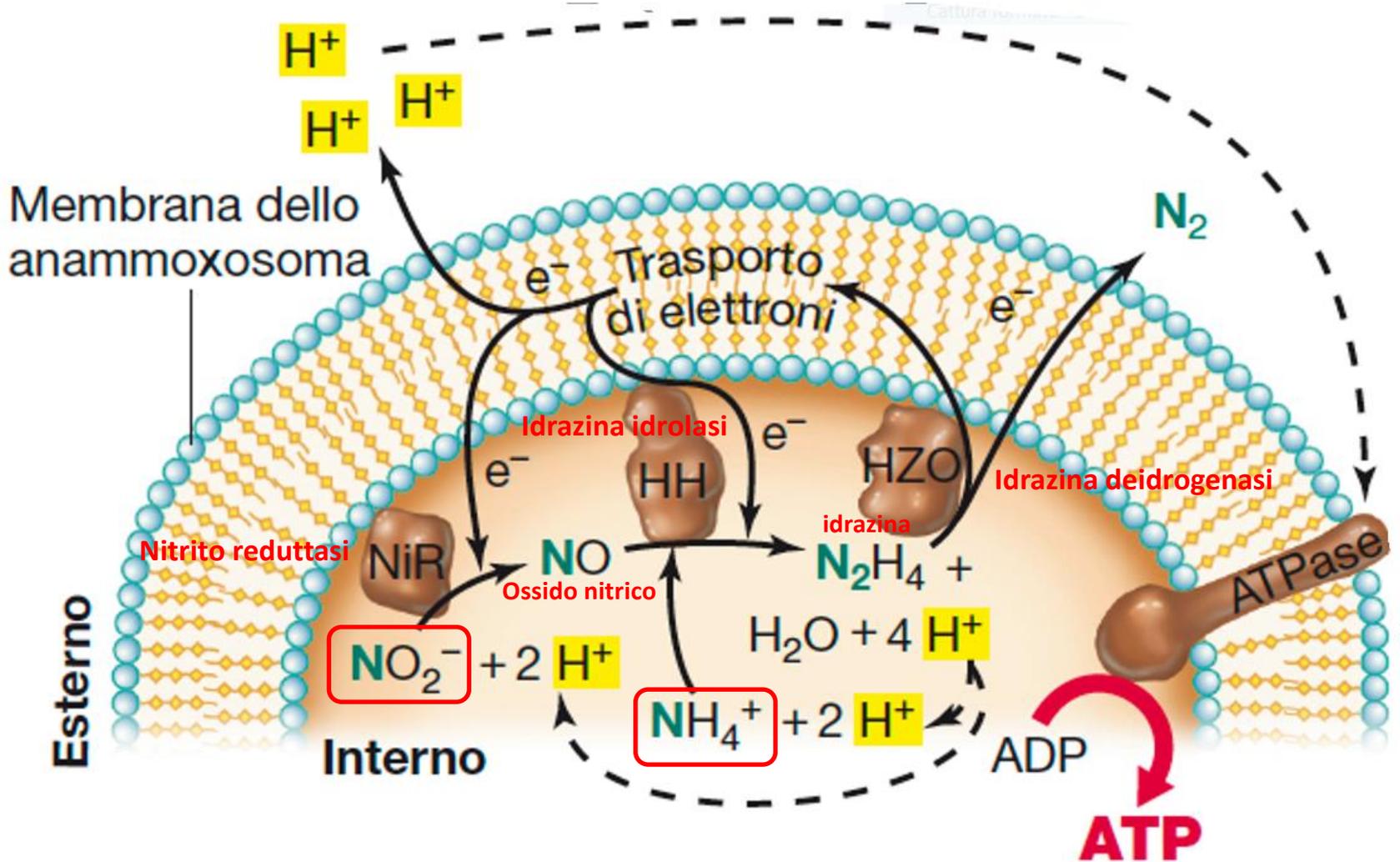


Organello?

Gradiente protonico dal lato interno della membrana dell'anammoxosoma

Elevate concentrazioni di O₂ inibiscono gli anammox (→ favorita la nitrificazione).

Rimuovono NH₃ dagli scarichi e dai fondali di marini.



Gli *anammox* crescono **autotroficamente** (organicano la CO_2) utilizzando

- CO_2 → unica fonte di carbonio
- nitrito → donatore di elettroni.



Non possiedono gli enzimi del ciclo di Calvin

https://www.lescienze.it/news/2019/03/20/news/batterio_consumo_ossido_nitrico-4341815/

Il metabolismo di una specie microbica potrebbe aiutare a catturare e quindi rendere innocuo un **precursore del biossido di azoto (NO₂)**, un gas dal potente effetto serra e con effetti deleteri anche sullo strato di ozono che protegge la vita sulla Terra dalle radiazioni ultraviolette provenienti dallo spazio.

L'ossido nitrico (NO), o monossido di azoto, è una molecola ben conosciuta dagli scienziati che si occupano di inquinamento atmosferico, perché è un precursore del **biossido di azoto**, composto incluso tra i principali gas serra e con un effetto deleterio sullo strato di ozono. Il monossido di azoto è conosciuto dai ricercatori anche perché è una potente tossina ed è coinvolto in sistemi biologici di segnalazione.

Questa molecola, inoltre, è molto reattiva dal punto di vista chimico ed era presente sulla Terra ben prima dell'ossigeno. Per questo motivo, da tempo ormai molti scienziati studiano il suo possibile ruolo nell'inizio della vita sulla Terra, senza però aver ottenuto prove in questo senso.

Un batterio contro l'effetto serra

La svolta viene ora da uno studio pubblicato su "Nature Communications": Boran Kartal e colleghi del Max-Planck-Institut hanno studiato *Kuenenia stuttgartiensis*, **batteri cosiddetti anammox** (dall'inglese anaerobic ammonium oxidation), microbi anaerobi che per vivere non hanno bisogno di ossigeno, ma basano il loro metabolismo sull'**ossidazione dell'ammoniaca**. In questo modo, gli autori hanno scoperto che i batteri *K. stuttgartiensis* combinano ioni ammonio (che derivano da molecole di ammoniaca alle quali si lega un protone) e **ossido nitrico** producendo nient'altro che azoto gassoso, una sostanza innocua. Questo dato potrebbe essere particolarmente importante proprio nell'ottica di una riduzione dei gas serra.

"I batteri anammox catturano l'ossido nitrico che altrimenti potrebbe entrare nel ciclo della produzione di biossido di azoto", ha spiegato Kartal. "Il nostro lavoro è interessante perché ci mostra come [i batteri anammox possano regolare le emissioni di monossido e di biossido di azoto](#) provenienti da fonti naturali e dalle attività umane. Per esempio, questi microrganismi potrebbero essere usati negli impianti di trattamento delle acque reflue per contribuire in modo significativo alla produzione di azoto gassoso".

Secondo gli autori, questi risultati cambiano almeno in parte il modello del ciclo dell'azoto sulla Terra.

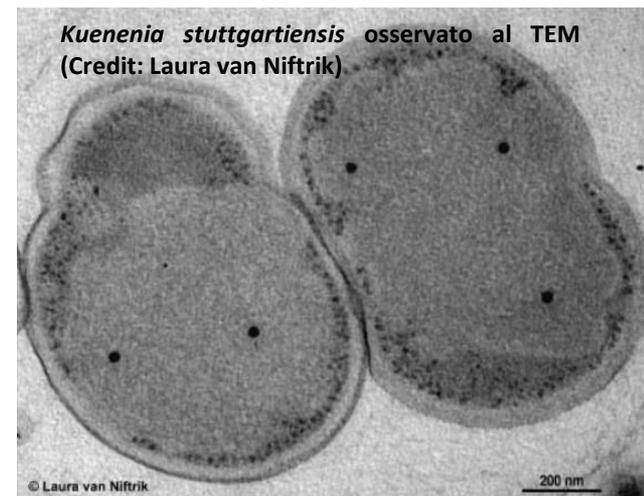
Un batterio contro l'effetto serra

Nell'**effetto serra** il calore del Sole rimane intrappolato in atmosfera a causa della presenza dei cosiddetti gas serra, tra cui il biossido di azoto.

"L'ossido nitrico era considerato principalmente come una sostanza tossica, ma ora sappiamo che i batteri anammox non si comportano come pensavamo", ha continuato Kartal. "Possono vivere convertendo questo composto in azoto gassoso: si tratta di un processo microbico importante a livello globale per la regolazione del clima".

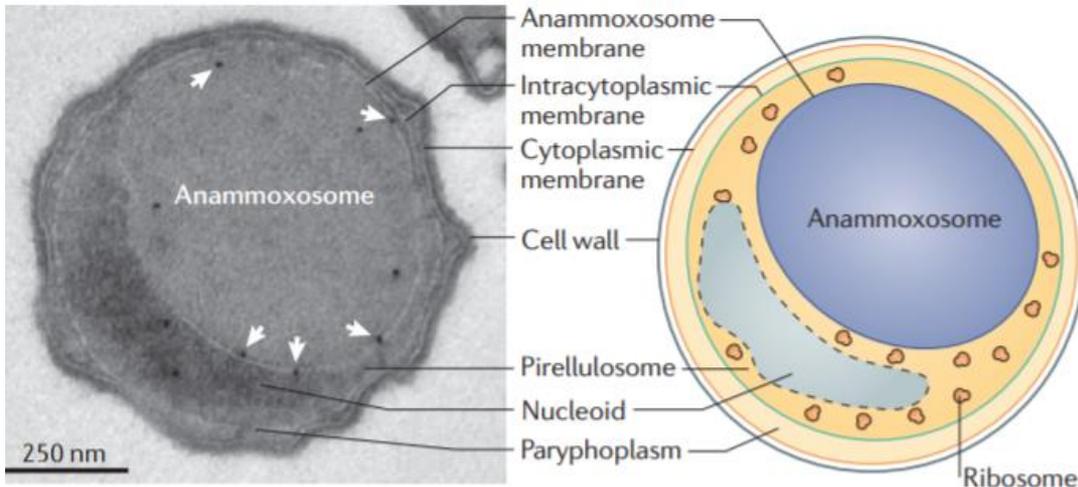
Kartal e colleghi ipotizzano che lo stesso tipo di processo potrebbe riguardare anche altri tipi di batteri anammox.

"Questi batteri si trovano praticamente in tutto il pianeta: quindi quelli che vivono riducendo l'ossido nitrico potrebbero essere ovunque", ha concluso Kartal. "Per questo stiamo già esplorando diversi ecosistemi, andiamo a caccia di questi microbi specializzati. Il risultato potrebbe aprire la strada alla comprensione di come gli organismi possano vivere sfruttando direttamente l'ossido nitrico, e come possano farlo sia in presenza sia in assenza di ossigeno".



Planctomycetes form a distinct phylum of the domain *Bacteria* and possess unusual features such as [intracellular compartmentalization](#) and a [lack of peptidoglycan](#) in their cell walls.

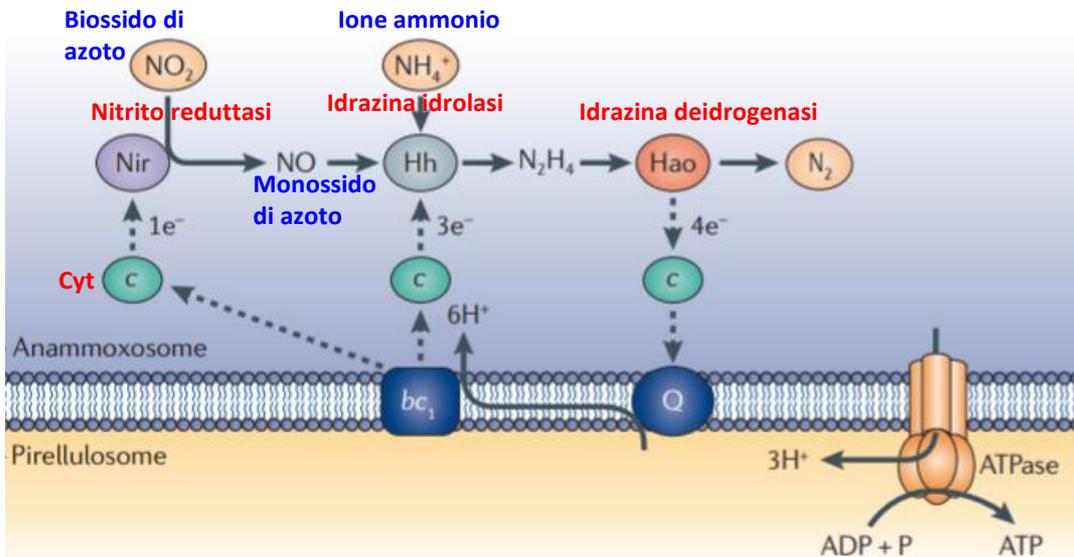
Anammox planctomycetes



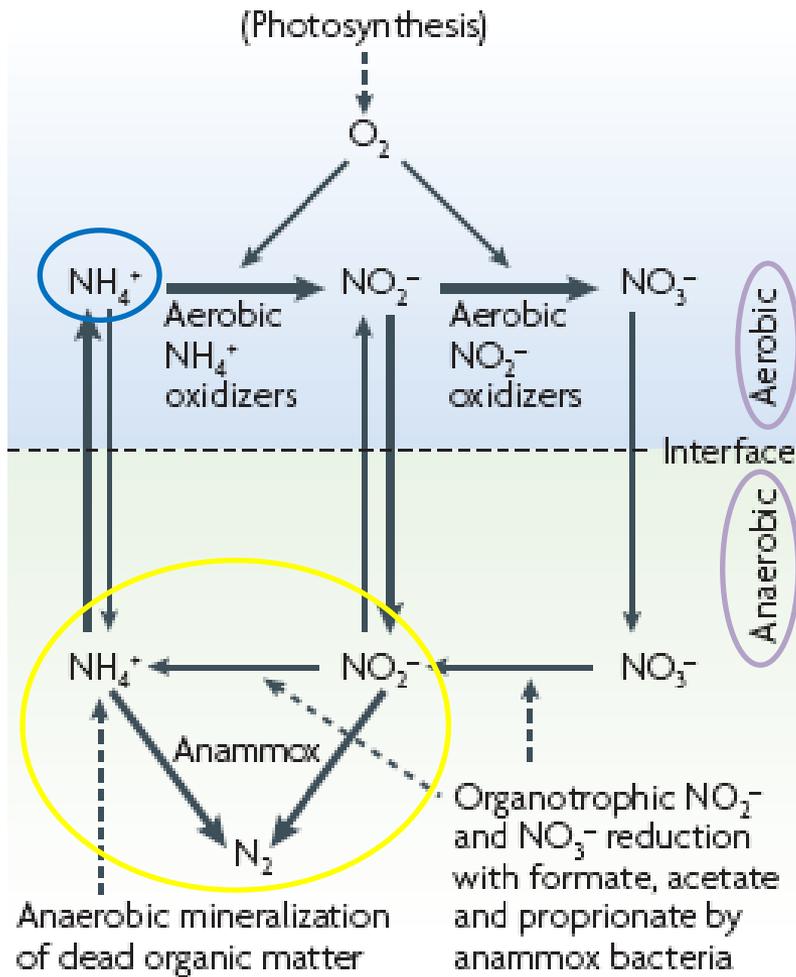
All known planctomycetes have a characteristic distinctive cell plan in which the cell is divided into two major regions: paryphoplasm and pirellulosome.

The **paryphoplasm** is a ribosome-free region between the **cytoplasmic membrane** and an internal membrane called the **intracytoplasmic membrane (ICM)**.

The **pirellulosome** is an inner region that contains the **ribosomes** and the **nucleoid** and is enclosed by the ICM.

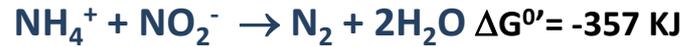


The catabolic anammox reactions coupled over the anammoxosome membrane result in **electron transport** via **cytochrome c** and consequent translocation of protons from the pirellulosome to the anammoxosome



ossidazione ammoniacca

In ambiente anaerobico



In ambiente aerobico



- N_2 non può essere utilizzato dalle piante.
- L'azoto è necessario per la sintesi di proteine ed acidi nucleici.



L'azoto deve essere trasformato sotto forma di ammonio o nitrato!

N transformations

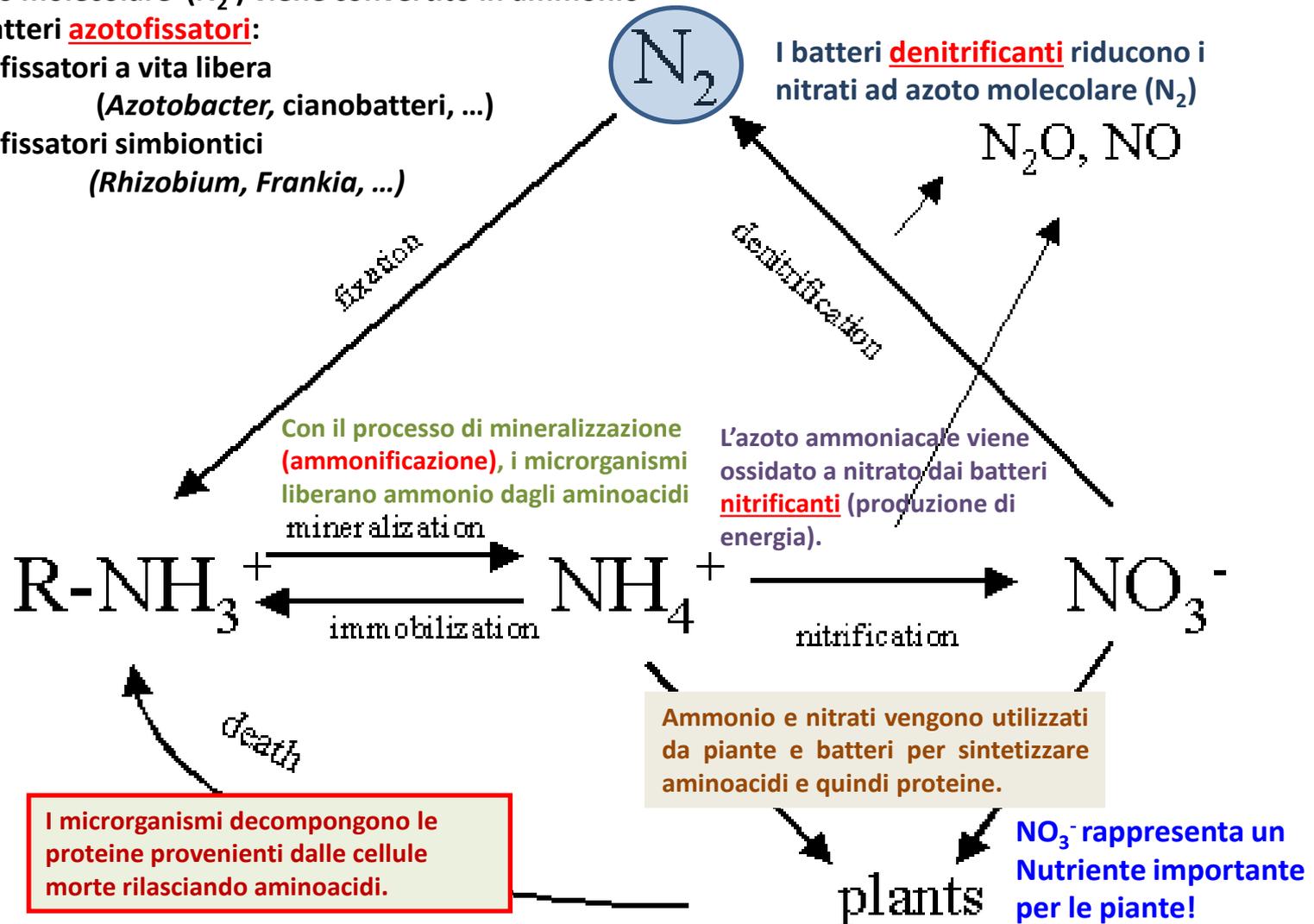
L'azoto molecolare (N_2) viene convertito in ammonio dai batteri **azotofissatori**:

Azotofissatori a vita libera

(*Azotobacter*, cianobatteri, ...)

Azotofissatori simbiotici

(*Rhizobium*, *Frankia*, ...)



I microrganismi decompongono le proteine provenienti dalle cellule morte rilasciando aminoacidi.

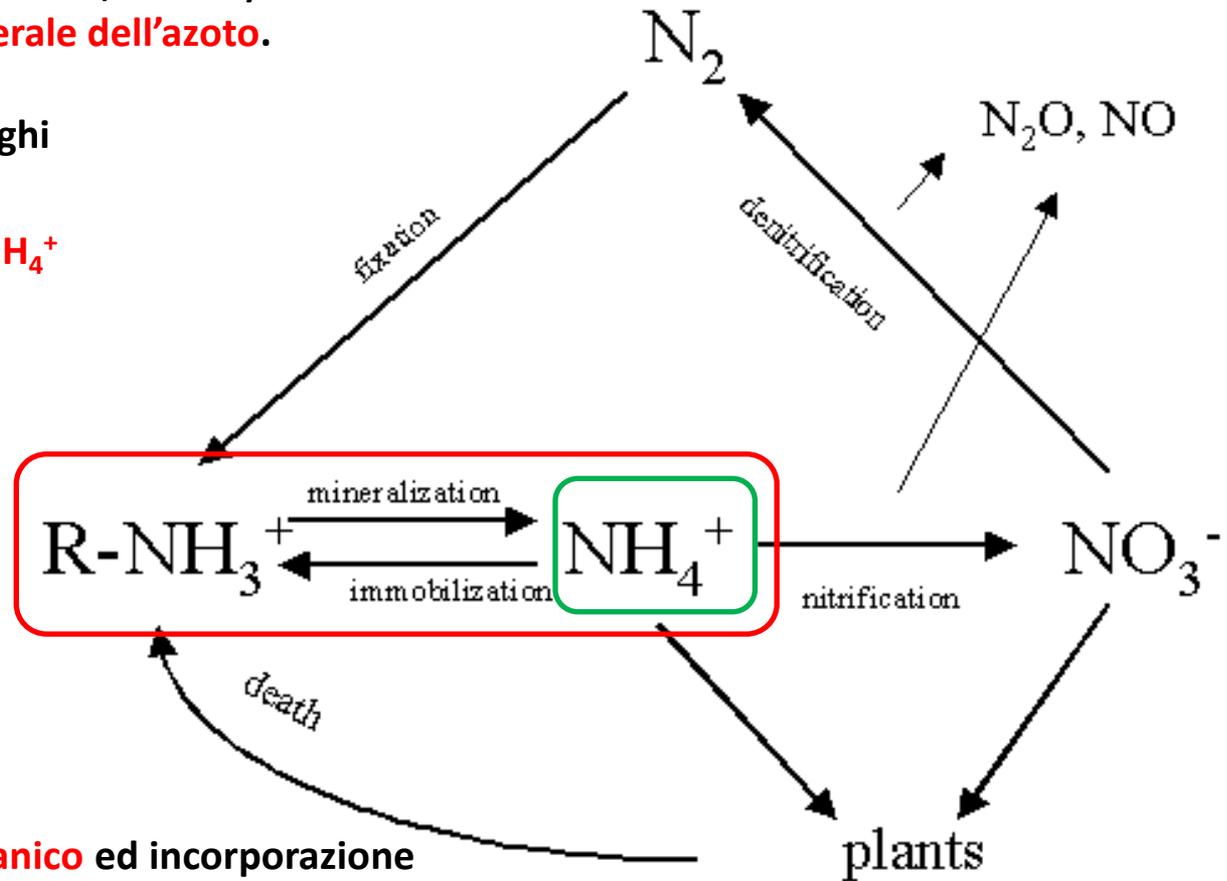
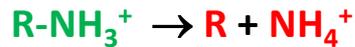
Ammonio e nitrati vengono utilizzati da piante e batteri per sintetizzare aminoacidi e quindi proteine.

NO_3^- rappresenta un Nutriente importante per le piante!

MINERALIZZAZIONE (AMMONIFICAZIONE)

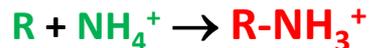
Conversione dell'**azoto organico** (proteine, amminozuccheri, acidi nucleici, chitina) ad ammonio (NH_4^+), una **forma minerale dell'azoto**.

Batteri eterotrofi e funghi



IMMOBILIZZAZIONE

Uptake di **azoto inorganico** ed incorporazione nelle **forme organiche**



FERRO-BATTERI o BATTERI FERRO-OSSIDANTI

(ossidazione del ferro)

Batteri in grado di ossidare $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, in aerobiosi.



Ricavando pochissima energia da questa ossidazione, i ferro-batteri, per sostenere la loro crescita, ossidano grandi quantità di ferro.

Dagli ioni ferrici (Fe^{3+}) prodotti si formano idrossidi insolubili che precipitano.

A pH acido lo ione ferroso (Fe^{2+}) è stabile sia in condizioni di aerobiosi che di anaerobiosi, per cui molti batteri sono acidofili obbligati.

Acidithiobacillus ferroxidans

Leptospirillum ferroxidans

Thiobacillus ferroxidans

...

Ferroplasma (Archaea) può crescere a pH vicino allo 0

A pH neutro lo ione ferroso (Fe^{2+}), reagendo con OH^- , si ossida spontaneamente a ione ferrico (Fe^{3+}), con formazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

L'idrossido di ferro è altamente insolubile (in acqua precipita) e stabile per lungo tempo in condizioni di anaerobiosi.

Gallionella ferruginosa

Sphaerotilus natans

Thiobacillus ferroxidans

...

I ferro-ossidanti **possono crescere autotroficamente** ricavando energia dall'ossidazione di ioni ferrosi (donatori di e^-).
Riescono a crescere a $\text{pH} < 1$ (drenaggi delle miniere di carbone).

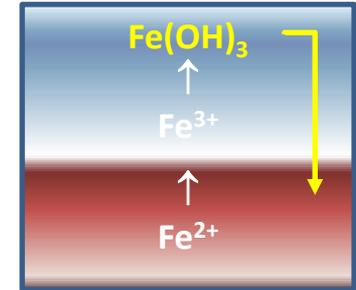


... ferrobatteri

Negli ambienti a pH neutro, la diffusione dello ione ferroso da condizioni anossiche a condizioni ossiche consente lo stabilirsi dei ferrobatteri all'**interfaccia tra la zona ossica-anossica**, l'unico spazio dove i ferrobatteri possono ossidare lo ione ferroso prima che si ossidi spontaneamente a (Fe^{3+}).

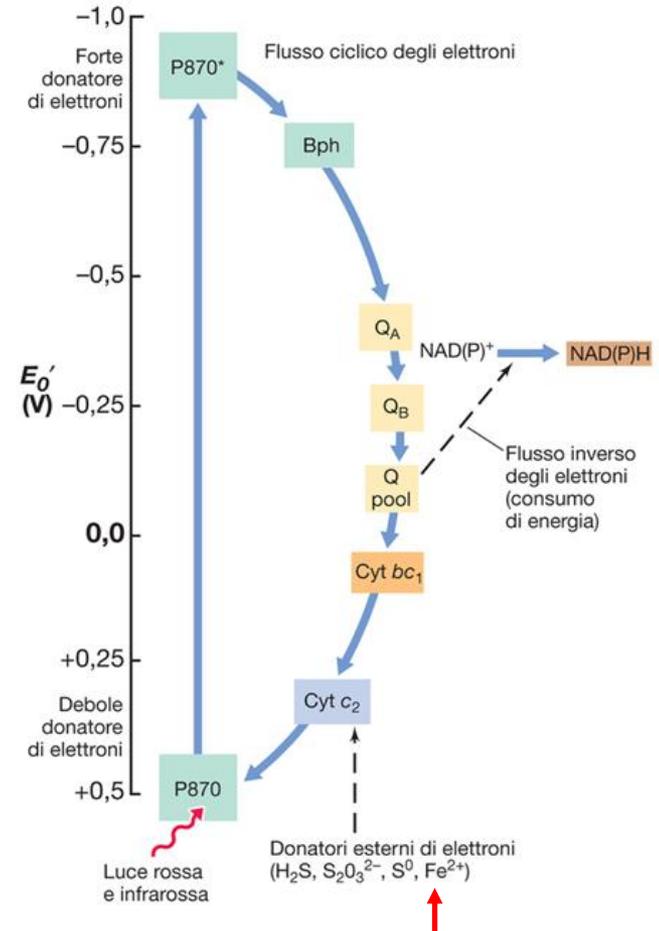
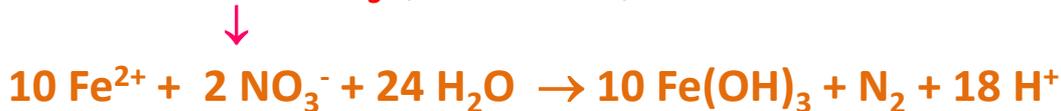


Gallionella ferruginosa *Sphaerotilus natans*



Alcuni microrganismi possono ossidare Fe^{2+} anche in ambienti anaerobici:

- sfruttando l'**attività fotosintetica** (fototrofi anossigenici) →
- utilizzando NO_3^- (accettore e^-)



Review

The iron-oxidizing proteobacteria

Sabrina Hedrich,^{1,2} Michael Schlömann² and D. Barrie Johnson¹

While species of iron-oxidizing bacteria can be found in **many different phyla**, most are affiliated with the **Proteobacteria**.

The latter can be subdivided into **four main physiological groups**:

- (i) acidophilic, aerobic iron oxidizers;**
- (ii) neutrophilic, aerobic iron oxidizers;**
- (iii) neutrophilic, anaerobic (nitrate-dependent) iron oxidizers;**
- (iv) anaerobic photosynthetic iron oxidizers.**

Some species (mostly acidophiles) can reduce ferric iron as well as oxidize ferrous iron, depending on prevailing environmental conditions.

Nei ferro-batteri l'ossidazione di Fe^{2+} inizia nella **membrana esterna**. L'intervento della proteina **rusticianina**, nel periplasma, consente il trasferimento degli e^- al cyt c della **membrana citoplasmatica**.

La catena di trasporto degli e^- è molto breve.



Resa energetica molto bassa.

A pH acido, il potenziale di riduzione della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ è abbastanza alto ($E_0' \rightarrow +0,77 \text{ V}$) (catena di trasporto breve).

Per il forte gradiente protonico a cui è sottoposta la membrana, gli H^+ che entrano nella cellula attraverso l'ATPasi, per non abbassare il pH intracellulare, vengono consumati mediante la riduzione di O_2 , che necessita degli e^- derivanti dal Fe^{2+} .

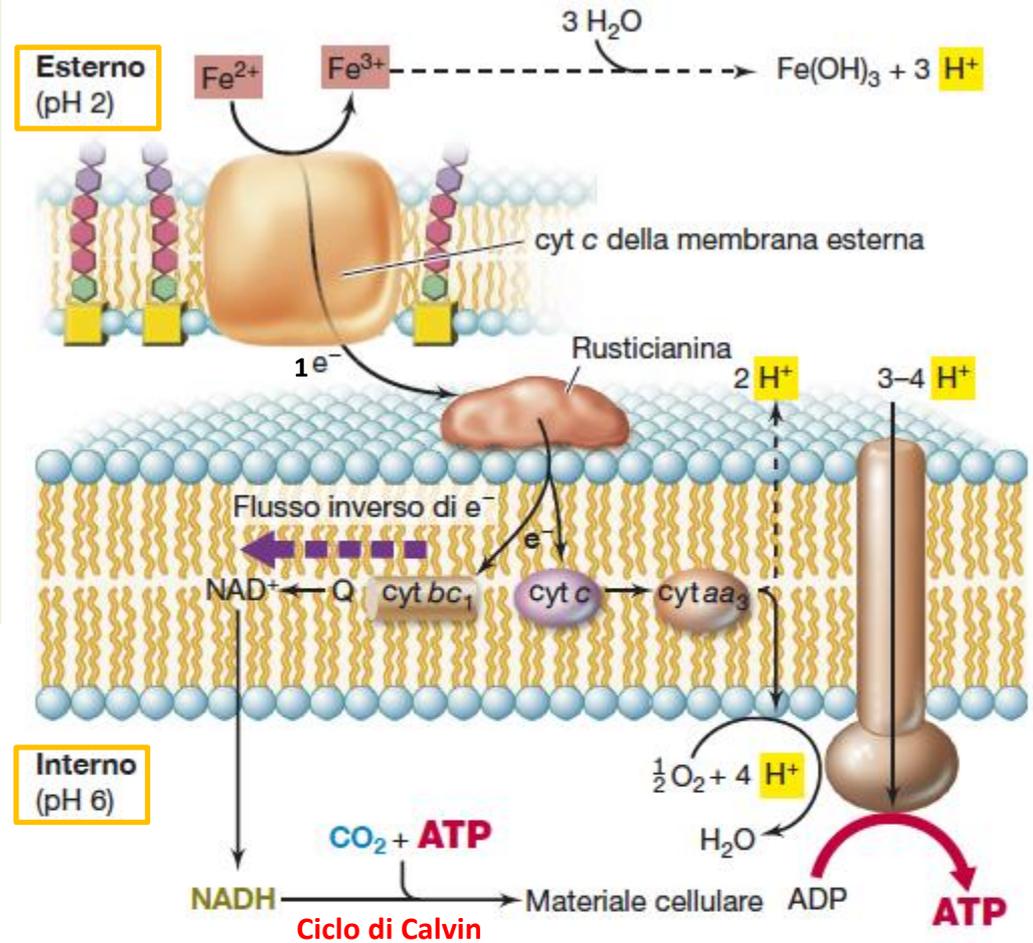
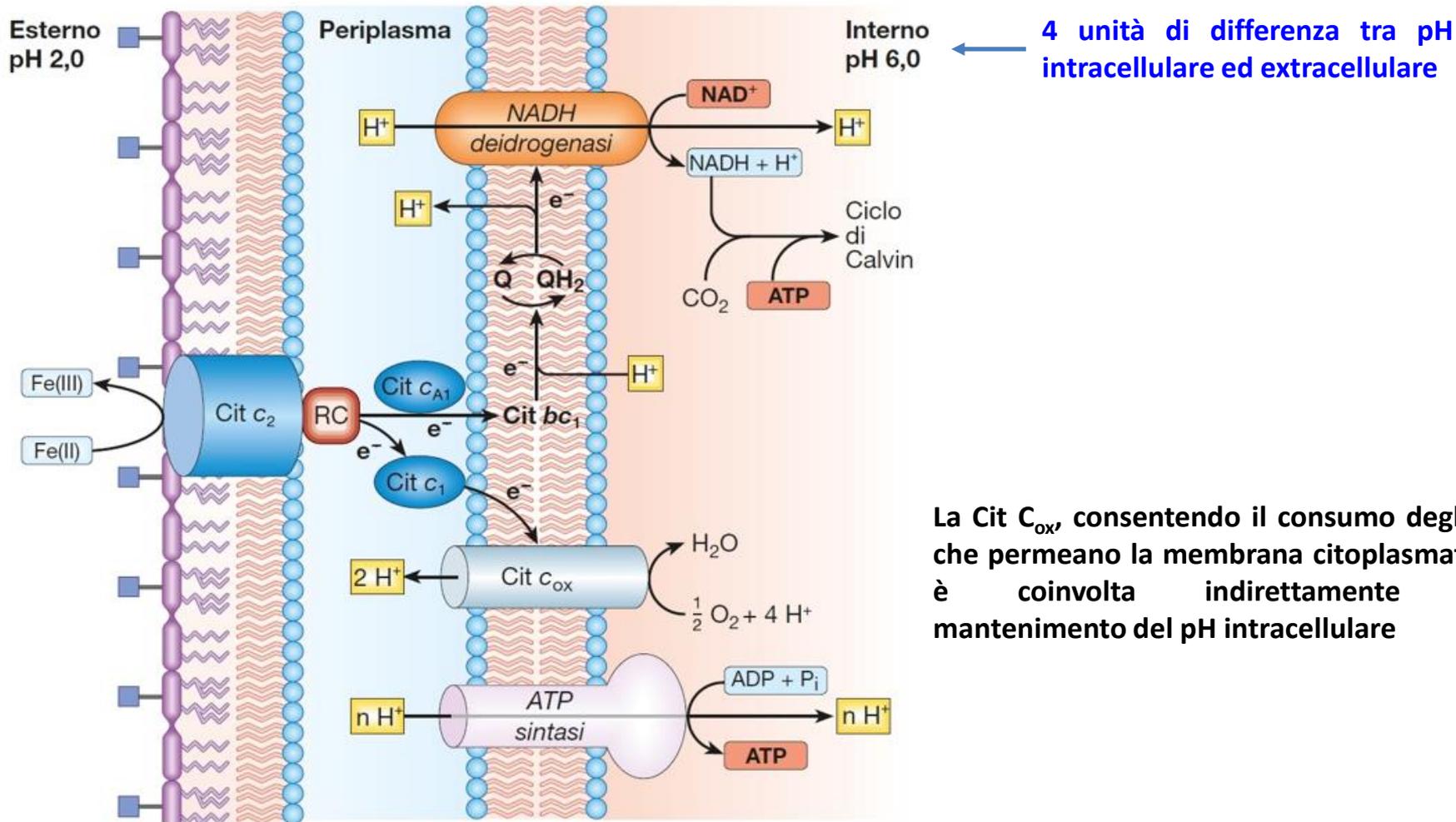


Figura 15.24 Flusso degli elettroni durante l'ossidazione di Fe^{2+} nell'acidofilo *Acidithiobacillus ferrooxidans*. La rusticianina, proteina periplasmatica contenente rame, riceve gli elettroni provenienti da Fe^{2+} ossidato da un citocromo di tipo c localizzato nella membrana esterna. Da qui gli elettroni attraversano una breve catena di trasporto fino alla riduzione di O_2 a H_2O . Il potere riducente proviene dal flusso inverso degli elettroni. Si noti il ripido gradiente di pH attraverso la membrana.



La Cit C_{ox}, consentendo il consumo degli H⁺ che permeano la membrana citoplasmatica, è coinvolta indirettamente nel mantenimento del pH intracellulare

Acidithiobacillus ferrooxidans
(batterio acidofilo ferro-ossidante)

Carbossidobatteri (batteri idrogenogenici carbossidotrofi)

Alcaligenes, Pseudomonas, Azotobacter, Carboxydotherrmus hydrogenoformans

Alcuni idrogenobatteri possono crescere, aerobicamente, utilizzando **monossido di carbonio (CO)** come donatore di e⁻.

Tutti i carbossidobatteri si comportano anche come chemiorganotrofi.

Per gli organismi viventi
CO → veleno!



carbon monoxide
dehydrogenase

Generazione FPM
(presenza catena di trasporto degli e⁻)

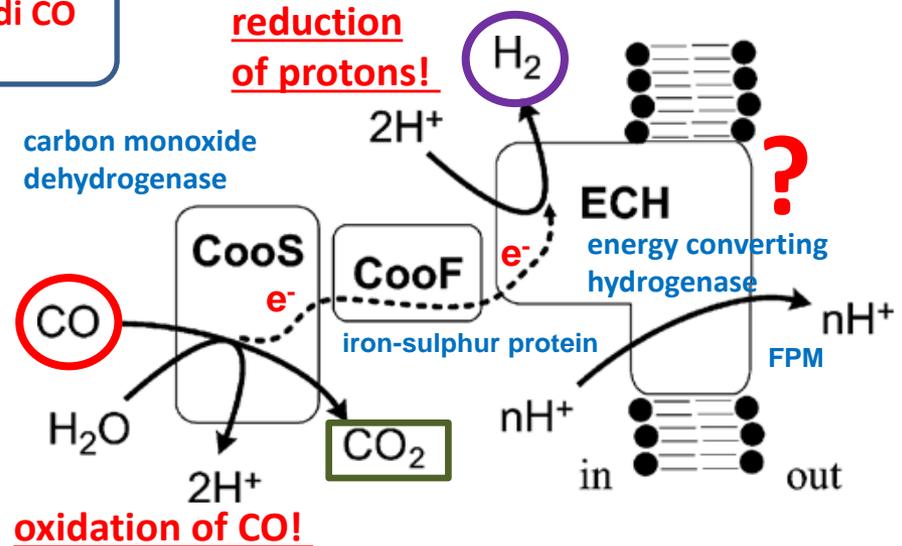
I batteri carbossidotrofi si comportano da autotrofi.

Fissano la CO₂ prodotta durante l'ossidazione di CO (ciclo di Calvin).

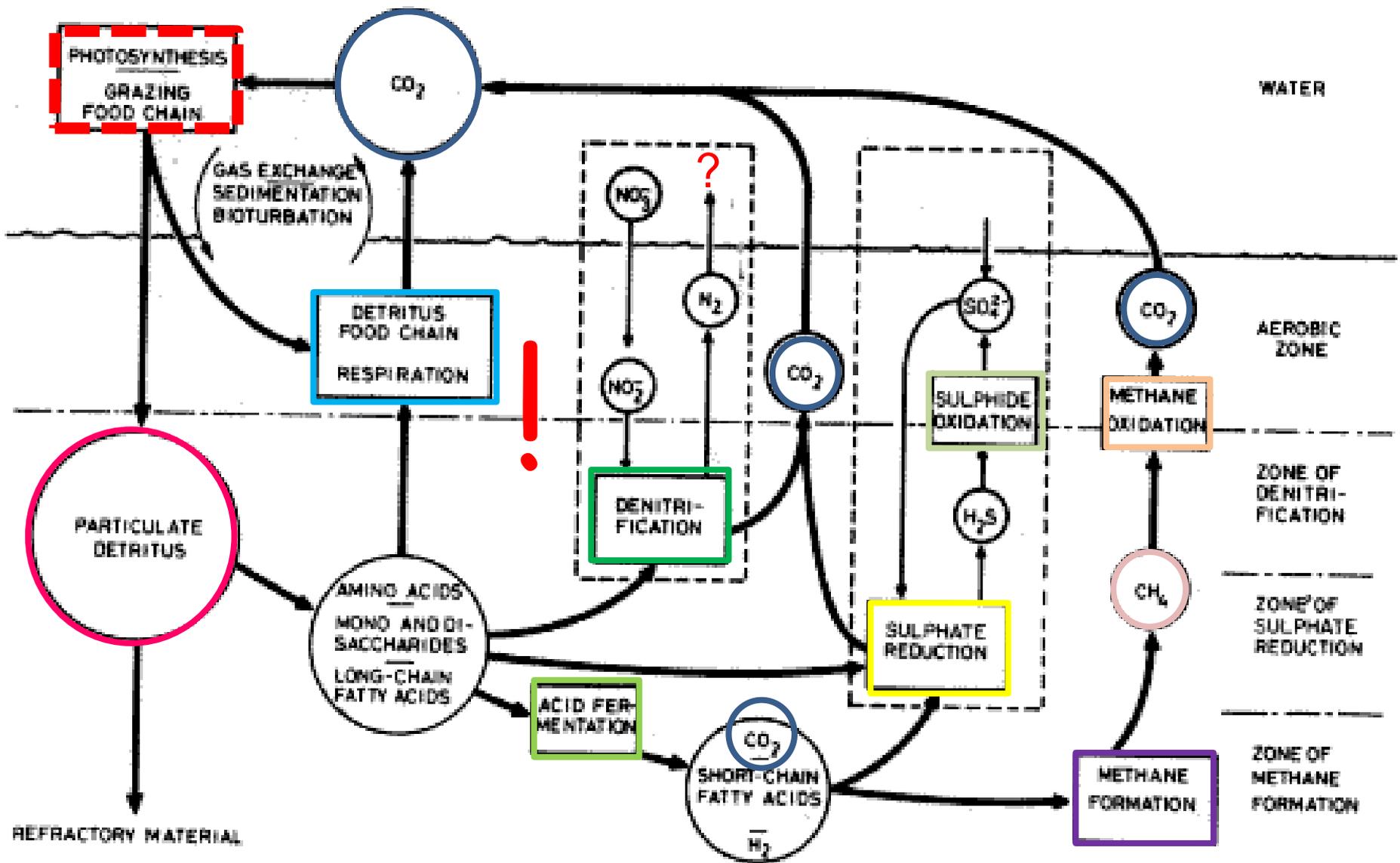
Model of energy conservation by **hydrogenogenic carboxydrotrophic bacteria.**

Monofunctional **CODHs** catalyze the **oxidation of CO** coupled to the **reduction of protons** by an **energy converting hydrogenase (ECH)**. The catalytic subunit **CooS** of CODH is involved in H₂ evolution associated with an iron-sulphur protein **CooF**. **CooF** mediates electron transfer from **CooS** to **ECH**, which **produces H₂** and is somehow coupled to energy conservation, by for example creating a **proton motive force** (Hedderich, 2004).

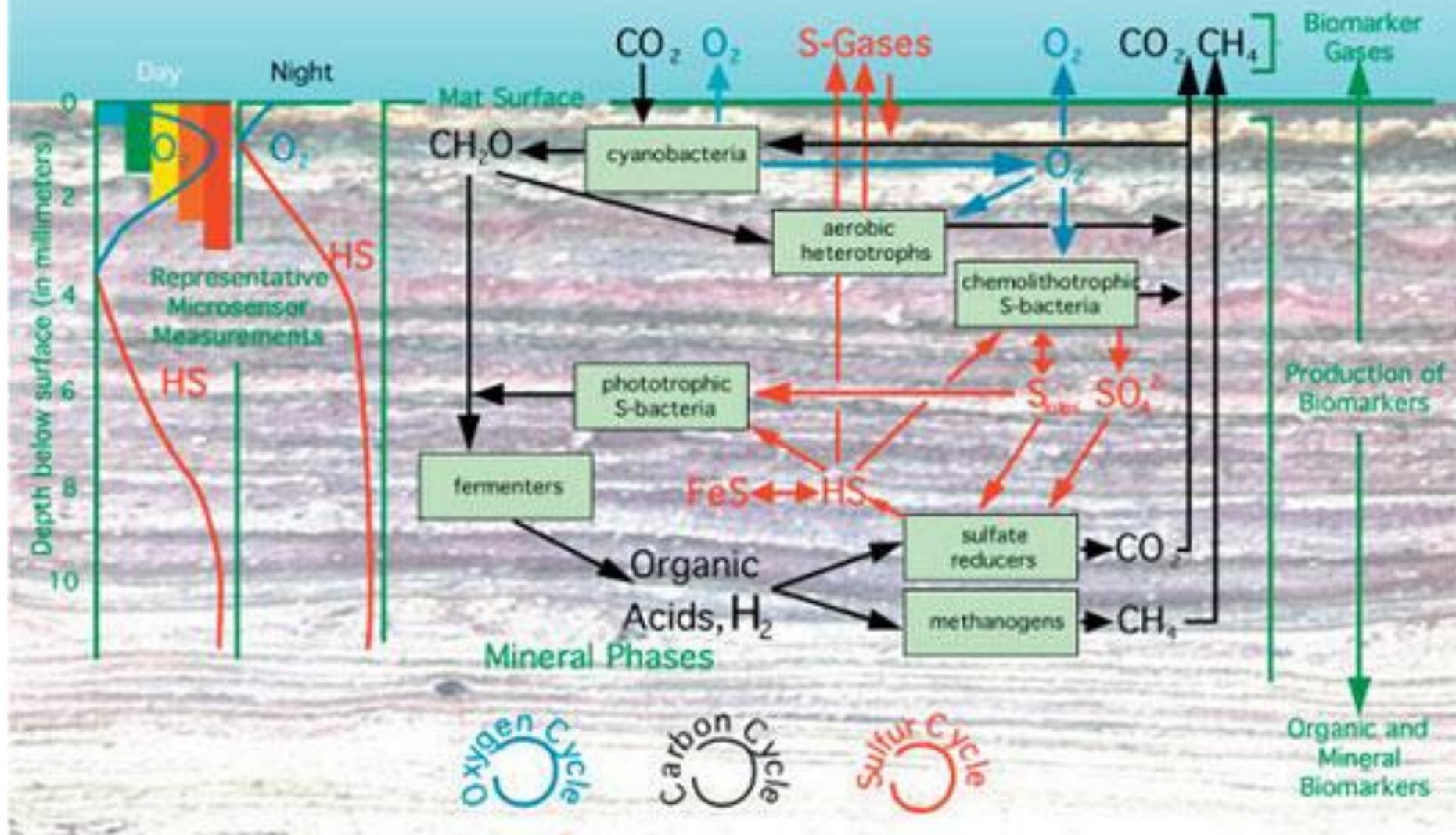
Dal punto di vista ecologico costituiscono la via più importante per la rimozione di CO.



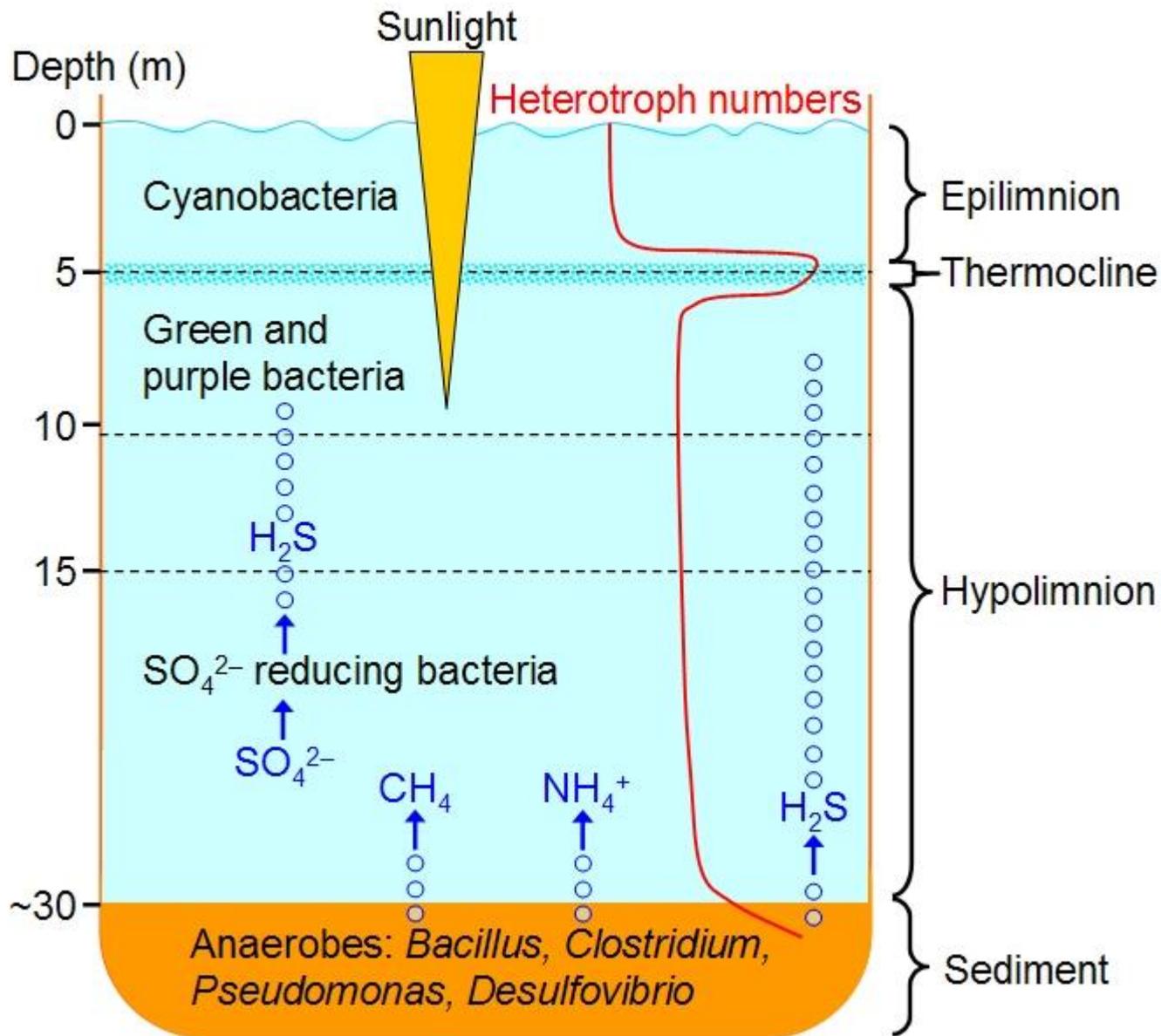
I carbossidobatteri sintetizzano **citocromi CO-resistenti!**

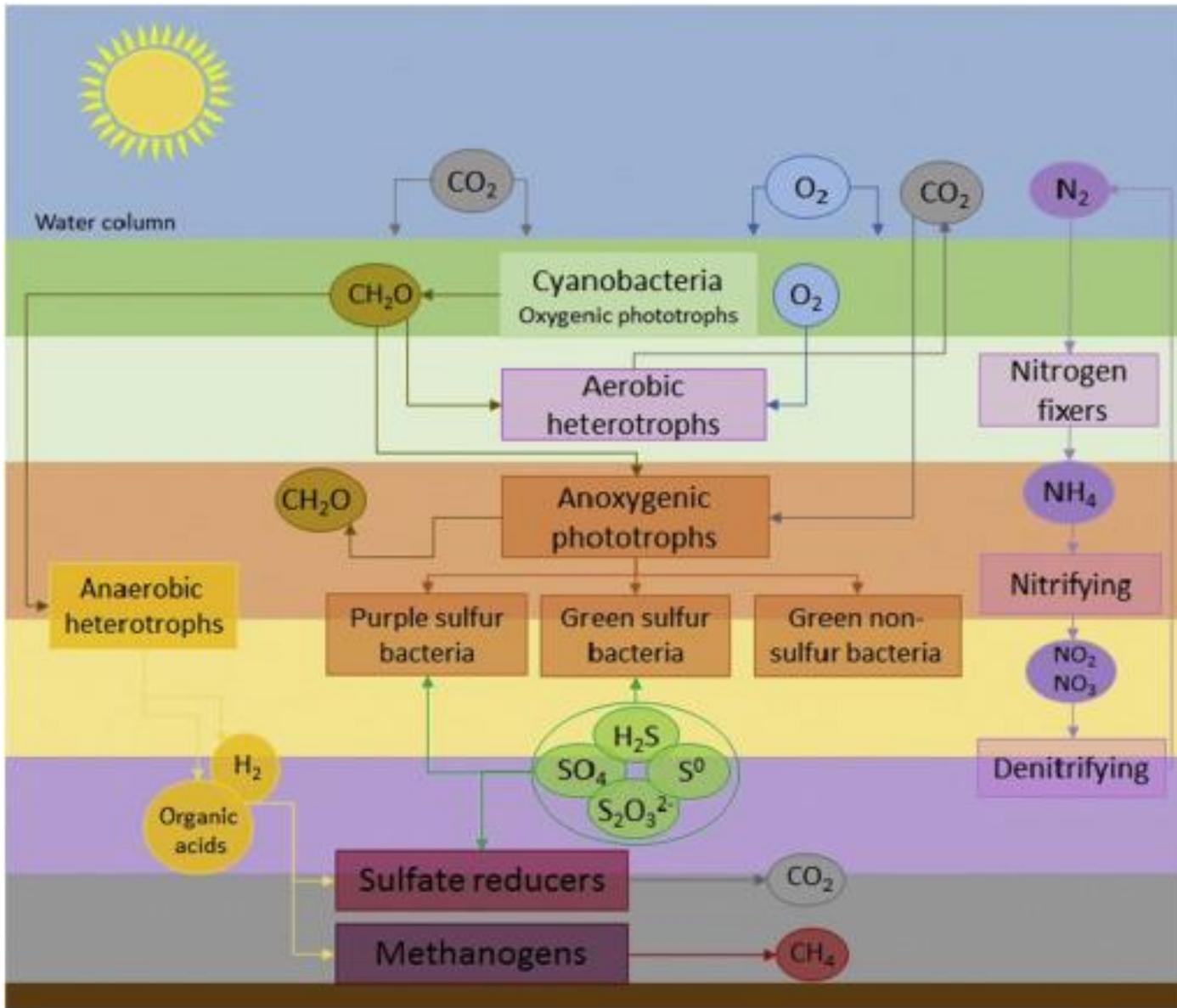


Microbial Mat Biogeochemical Cycling



Distribution of Bacteria in a Lake





Prieto-Barajas et al. (2018). Microbial mat ecosystems: structure types, functional diversity, and biotechnological application. *Electron. J. Biotechnol.* 31:48–56