

Altre vie metaboliche

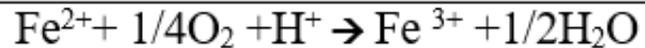
PROF. ROSA ANNA NASTRO

Metabolismo del ferro: i ferro-batteri

numerosi batteri ferrossidanti sono chemiolitotrofi in grado di conservare energia ossidando Fe^{2+} e trasferendo gli elettroni all'ossigeno. Fe^{2+} è presente nelle acque di falda anossiche (o scarsamente ossigenate) ed i batteri ferrossidanti crescono laddove la falda riaffiora e, quindi, entra in contatto con l'ossigeno dell'aria.

Ossidazioni Fe^{2+}

$\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$



Thiobacillus ferrooxidans

$\Delta G_o^\circ = -10,6 \text{ kcal/mole (a pH 2)}$

Phylum:

Proteobacteria

Generi chiave:

Acidithiobacillus e Gallionella

L'energia prodotta dall'ossidazione del Fe^{2+} è molto ridotta, per cui i batteri devono ossidare grandi quantità di minerale ferroso. Tale ossidazione comporta la produzione di ioni H^+ che vengono espulsi nell'ambiente e, per questo, molti batteri ferrossidanti sono acidofili.

I batteri ferrossidanti devono impedire l'ossidazione spontanea del Fe^{2+} che comporta la formazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ per via prettamente chimica. Inoltre, i batteri stessi potrebbero essere intrappolati nello strato di ruggine che si forma in seguito alla precipitazione dell'ossido ferrico.

Nel corso del tempo, i ferrobatteri hanno evoluto degli adattamenti per cedere gli elettroni provenienti dall'ossidazione del Fe^{2+} ad accettori extracellulari diversi dall'ossigeno. Catalizzano la biomineralizzazione del ferro formando guaine e formazioni a stelo che vengono estruse dalla cellule come in *Leptothrix ochracea*. Questi organismi «seguono» i gradienti di ossigeno spostandosi verso zone in cui l' O_2 è disponibile e le cellule sono presenti solo alle estremità di guaine ricche di ossidi di ferro, per cui in qualche modo, le guaine stesse aiutano i batteri a spostarsi verso l'ossigeno. Tali batteri li ritroviamo in tappeti microbici in sorgenti di acque ricche di Fe^{2+} .

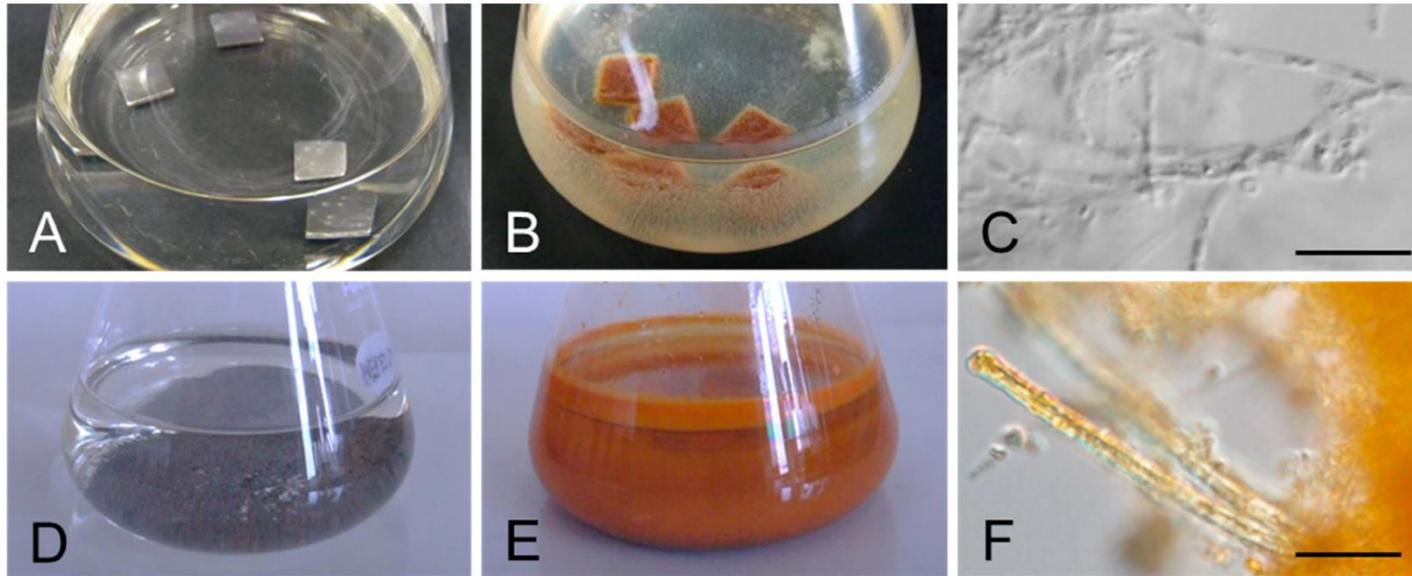
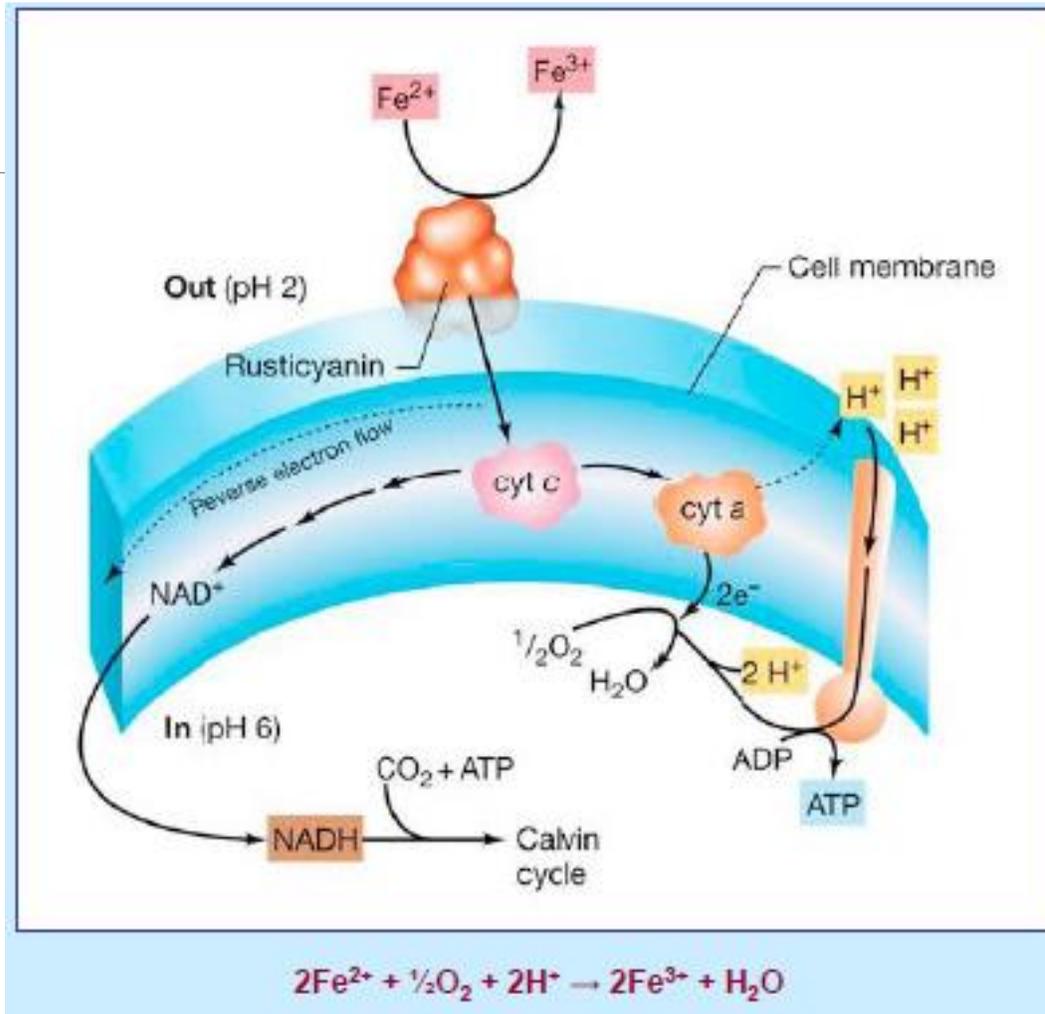
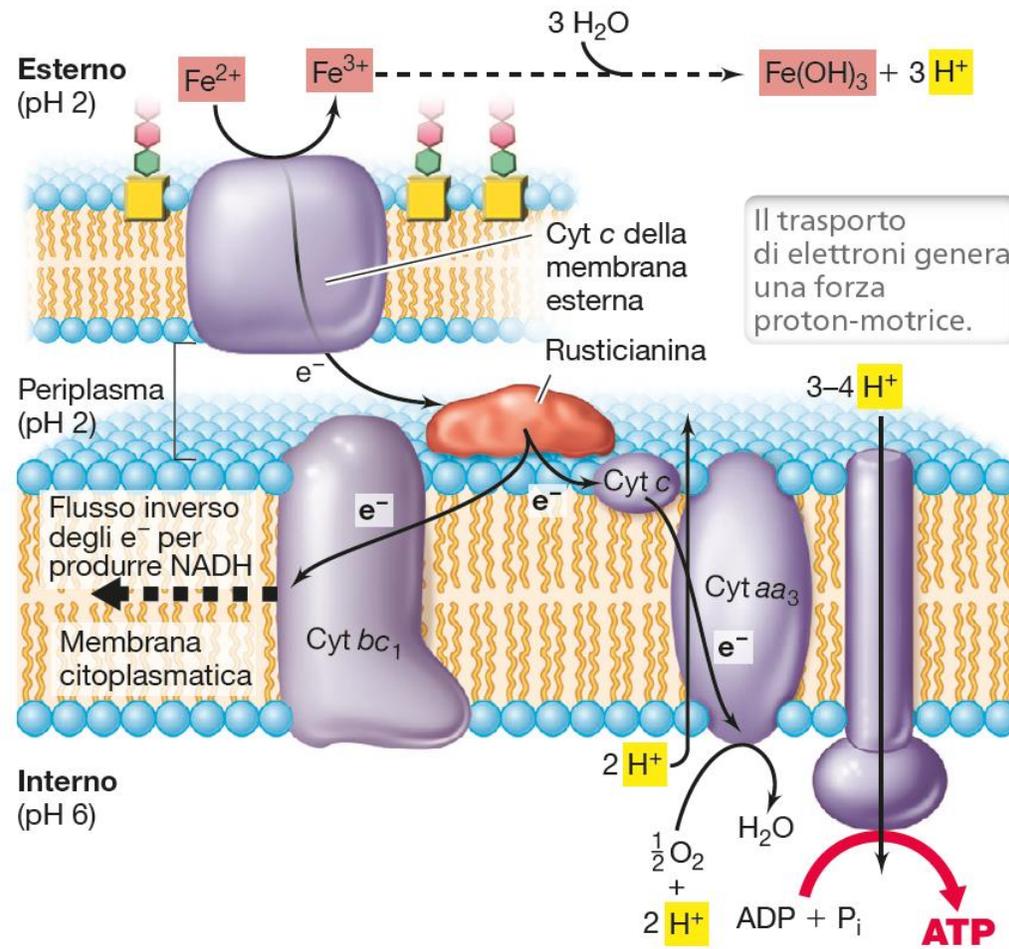


Figure 1. SGP containing Fe plates or powder before and after two week incubation and sheaths encompassing cells of *Leptothrix* sp. strain OUMS1 harvested from media after incubation. (A) Flask of Fe plate medium containing three Fe plates before incubation. (B) Brownish masses of Fe-encrusted sheaths cover the Fe plate surface, and whitish masses of primitive sheaths in the upper periphery of the medium after a 24 h incubation. (C) Light micrograph of primitive sheaths with thin, nearly transparent walls encompassing chained bacterial cells seen in the whitish mass at periphery of medium. (D) Flask of Fe powder medium containing 1.4 g/flask of 150 μm Fe powders before incubation. (E) Brownish masses of Fe-encrusted sheaths on inner surface of flask in contact with shaken medium. (F) Light micrograph of Fe-encrusted sheaths with thick walls in brownish masses (E). Scale bar = 10 μm .



Fe³⁺/Fe²⁺ a pH 2 E°' = +0,77 mV

Fe³⁺ diventa idrato e forma (Fe)OH₃ che precipita

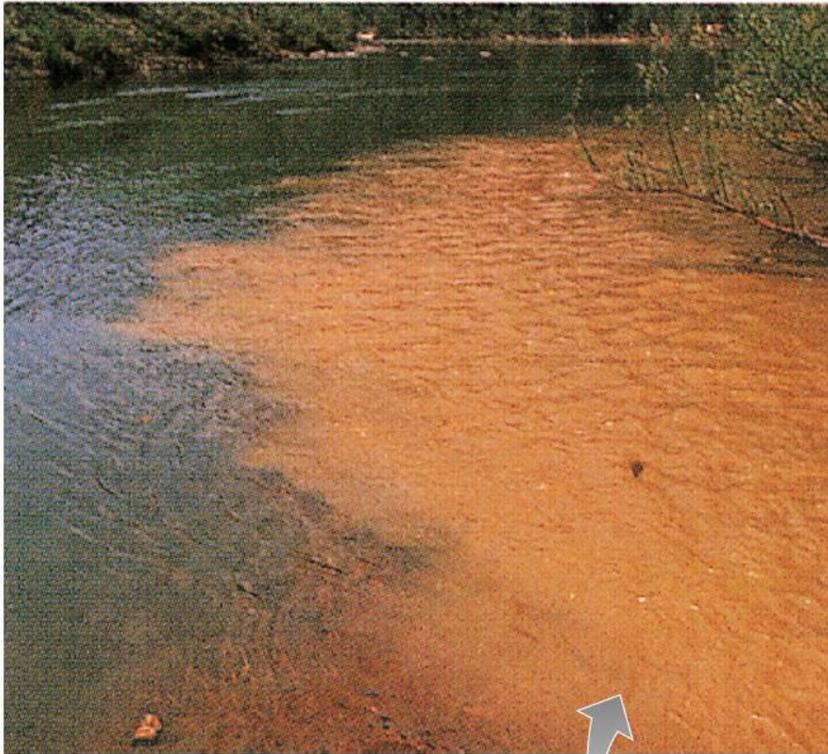


Ferroplasma (Archea) cresce a pH con valori prossimi a 0!

L'ossidazione di Fe^{2+} dona potere riducente per ferrobatteri autotrofi

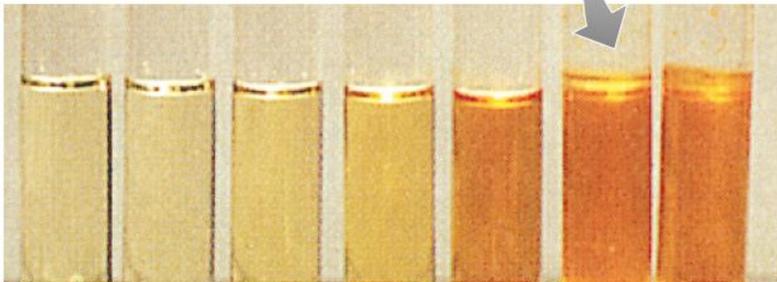
Assimilazione CO_2 attraverso il Ciclo di Calvin

Figura 14.22 Flusso degli elettroni durante l'ossidazione di Fe^{2+} nell'acidifilo *Acidithiobacillus ferrooxidans*. La rusticyanina, 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 degli elettroni 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 citoplasmatica.



Bill Strode

(a)



T.D. Brock

(b)

Figura 14.21 Batteri ferro-ossidanti. (a) Drenaggi acidi di miniera: è mostrata la confluenza di un fiume e di un torrente proveniente da una miniera di carbone. A bassi valori di pH, Fe^{2+} non si ossida spontaneamente all'aria, ma la sua ossidazione è eseguita da *Acidithiobacillus ferrooxidans*; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolubile e sali di complessi ferrici precipitano. (b) Colture di *A. ferrooxidans*. Le provette mostrano diluizioni seriali con crescita assente nella provetta a sinistra e crescita in aumento nelle provette da sinistra verso destra. La crescita è evidenziata dalla produzione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

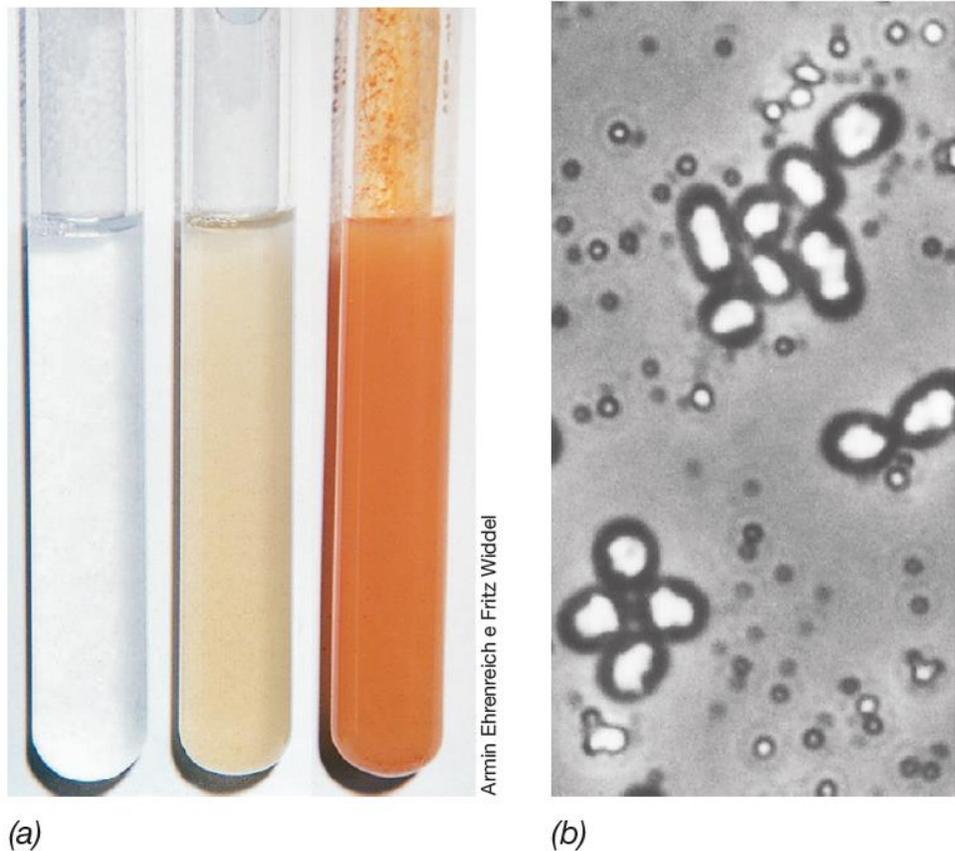


Figura 14.23 Ossidazione di Fe^{2+} nei batteri fototrofi anossigenici. (a) Ossidazione in colture anossiche. Da sinistra a destra: terreno di coltura sterile, terreno inoculato, terreno che mostra crescita data la presenza di $\text{Fe}(\text{OH})_3$. (b) Micrografia a contrasto di fase di un batterio porpora Fe^{2+} -ossidante, ceppo L7. Le zone rifrangenti brillanti all'interno delle cellule sono vescicole gassose (◀ Paragrafo 2.7). I granuli all'esterno delle cellule sono precipitati di ferro. Il ceppo L7 è filogeneticamente correlato al batterio porpora sulfureo *Chromatium*.

A pH neutro il potenziale redox di $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ è pari a +0,2V e può fornire elettroni per la catena di trasporto elettronica fino all'ossigeno

I chemiolitotrofi utilizzano come accettore composti ossidati dell'azoto (NO_3^-) con formazione di NO_2^- ed N_2

Ossidazioni con composti inorganici di N

L'ossigeno è l'unico accettore di elettroni in grado di ossidare i composti ridotti dell'azoto

NH₄⁺ / O₂



Nitrosomonas, Nitrosospira, Nitrosolobus

$\Delta G_o^\circ = -65.7$ kcal/mole

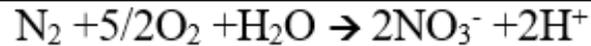
NO₂⁻ / O₂



Nitobacter, Nitrococcus, Nitrospina

$\Delta G_o^\circ = -18.1$ kcal/mole

N₂ / O₂



$\Delta G_o^\circ = -15,6$ kcal/mole

Benché la reazione sia termodinamicamente favorita nessun batterio è in grado di utilizzare questa fonte di energia vista la stabilità della molecola di N₂.

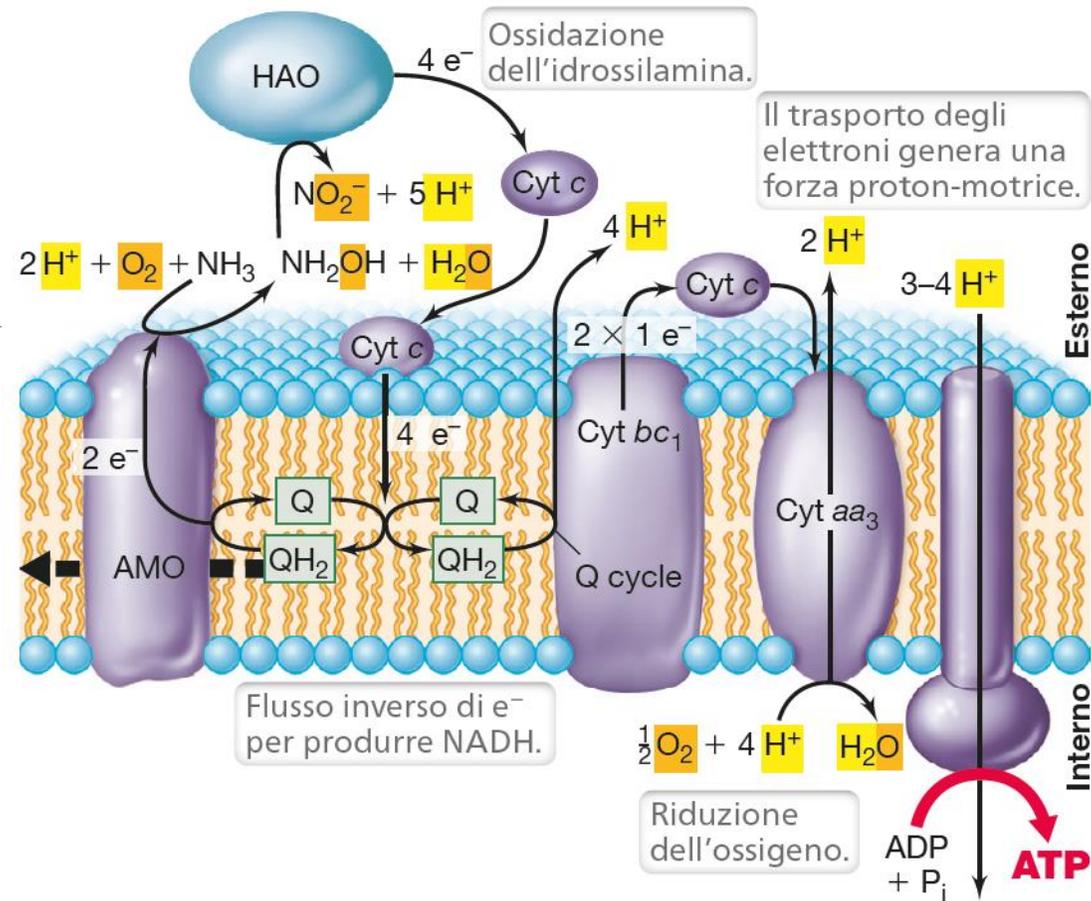


Figura 14.24 Ossidazione di NH_3 e flusso degli elettroni nella membrana citoplasmatica dei batteri ammonio-ossidanti. Sono evidenziati i reagenti e i prodotti di questa serie di reazioni. La superficie superiore della membrana rappresenta l'inizio del periplasma. Il citocromo *c* (Cyt *c*) presente nel periplasma è una forma diversa del Cyt *c* presente nella membrana citoplasmatica. AMO, ammoniaca monossigenasi; HAO, idrossilamina ossidoreduttasi; Q, ubiquinone.

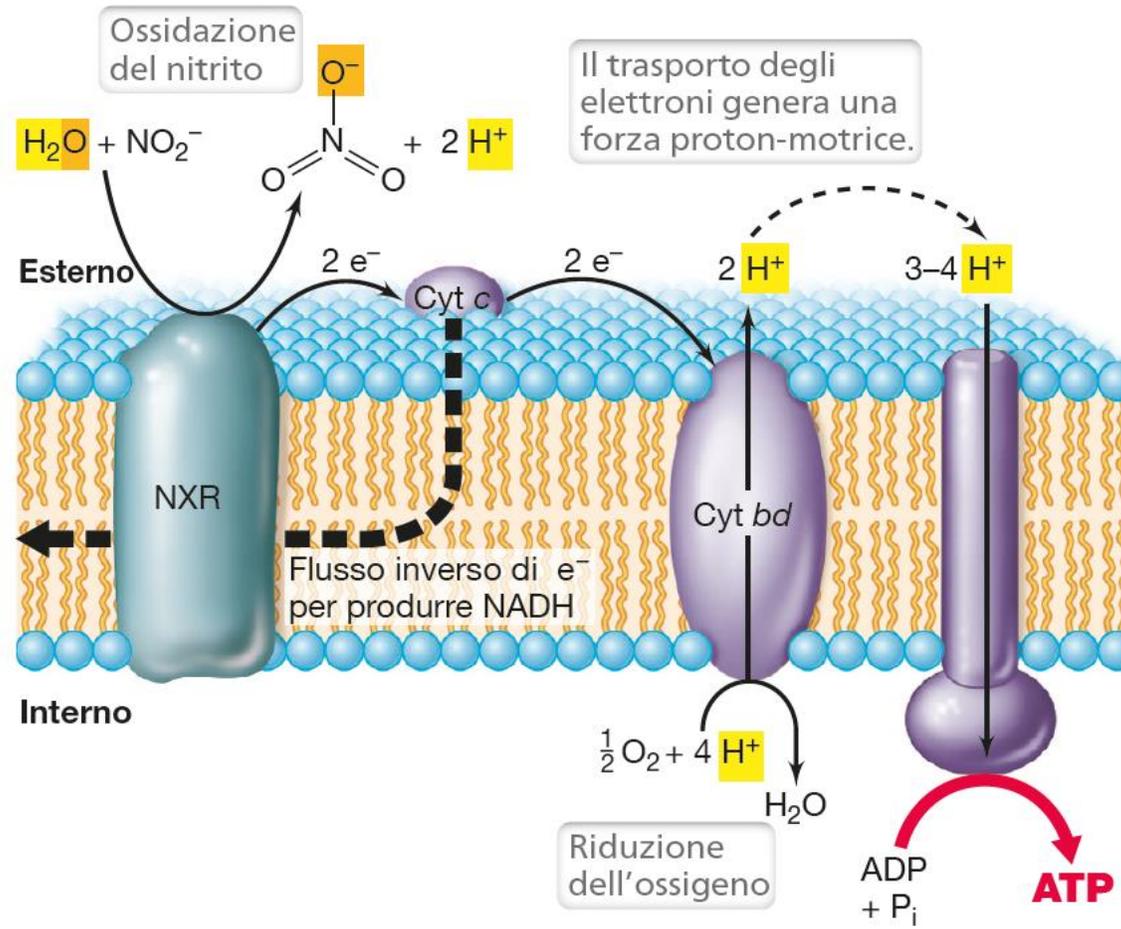
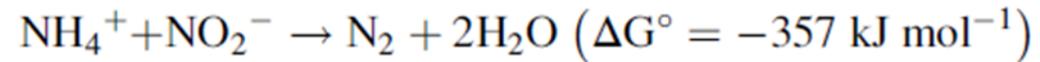


Figura 14.25 Ossidazione di NO_2^- a NO_3^- nei batteri nitrificanti. Per mostrare chiaramente la reazione sono evidenziati i reagenti e i prodotti di questa serie di reazioni. NXR, nitrito-ossidoreduttasi; Cyt, citocromo.

NH₄/NO₂



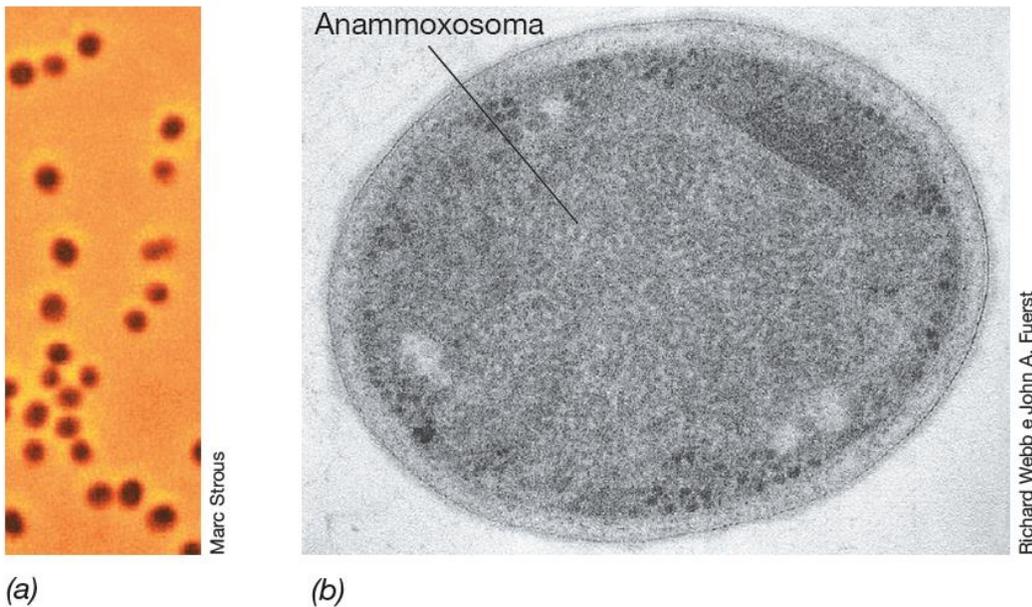
Anammox è un processo biologico in cui viene prodotta energia, in cui il nitrito e l'ammonio vengono convertiti direttamente in azoto molecolare (l'ammonio è il donatore di elettroni e il nitrito l'accettore di elettroni)

Processo metabolico di anaerobi obbligati → *Brocardia anammoxidans* (*Planctomycetes*)

Generi tipo:

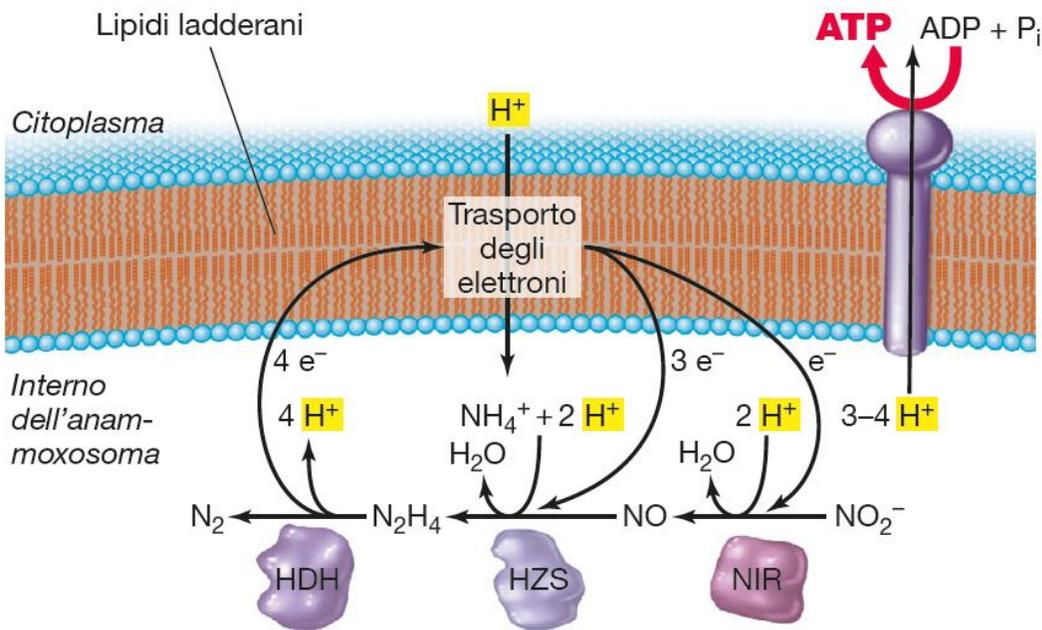
- *Brocardia*, *Kuenenia*, *Annamoxoglobus*, *Jettenia*, *Scalindua*

Gli annamoxbacteria possono essere autotrofi ma fissano la CO₂ attraverso la via riduttiva dell'acetil-CoA.



(a)

(b)



(c)

Figura 14.26 Anammox. (a) Micrografia a contrasto di fase di cellule di *Brocadia anammoxidans*. Una singola cellula ha un diametro di circa $1 \mu\text{m}$. (b) Micrografia elettronica a trasmissione di una cellula di *Brocadia*; si notino i compartimenti membranosi che racchiudono l'anammoxosoma con fibrille di grandi dimensioni. (c) Reazioni che si svolgono nell'anammoxosoma. NIR, nitrito reductasi; HZS, idrazina sintasi; HDH, idrazina deidrogenasi.

Idrazina: N_2H_4

Ruolo ecologico dei batteri annamox

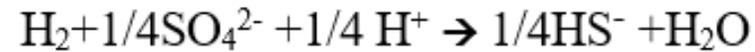
I batteri annamox coesistono con gli aerobi ammonio-ossidanti in acque ricche di ammoniaca come le acque fognarie. I particolati in sospensione in questi ambienti contengono sia zone aerobie che zone anossiche in cui ammonio-ossidanti con metabolismo aerobio ed anaerobico convivono.

Questi organismi sono particolarmente interessanti ai fini del trattamento delle acque reflue in quanto aiuta a diminuire l'immissione di nitrati e nitriti nell'ambiente.

E' probabile che gli annamox marini siano responsabili della rimozione di una frazione significativa di NH_3 che scompare nei sedimenti marini anossici.

Anche i sedimenti lacustri possono sostenere il metabolismo annamox per cui si pensa che in qualsiasi ambiente anossico laddove possano coesistere NH_3 e NO^2 -possa ospitare tale microrganismi

H₂/SO₄²⁻



Desulfovibrio

$$\Delta G_o' = -9.1 \text{ kcal/mole}$$

Questa ossidazione produce maggiore energia di quella con CO₂ e probabilmente avviene preferenzialmente quando ambedue gli ossidanti sono presenti .

H₂/NO₃⁻



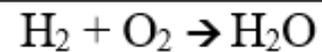
Paracoccus denitrificans

Alcaligenes eutrophus

$$\Delta G_o' = -53,6 \text{ kcal/mole}$$

Questo processo rilascia un considerevole quantitativo di energia. È improbabile che nitrato ed idrogeno raggiungano concentrazioni significative nello stesso ambiente

H₂/O₂



molti batteri chemioautotrofi

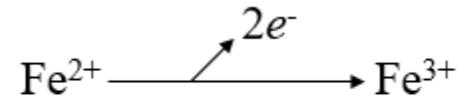
$$\Delta G_o' = -56,7 \text{ kcal/mole}$$

Benché molti chemioautotrofi possano vivere ossidando l'idrogeno con ossigeno è molto improbabile che questi due composti raggiungano concentrazioni significative nello stesso ambiente

Batteri ferro-ossidanti (usano il ciclo di Calvin per organizzare la CO₂)

Galionella (pH neutro)

Thiobacillus ferroxidans (pH 2)

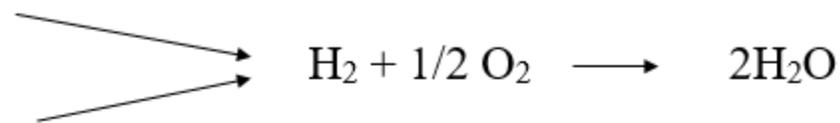


Batteri idrogeno-ossidanti (usano il ciclo di Calvin per organizzare la CO₂, tranne
a) *Hydrogenobacter* che usa il ciclo di Krebs, b) *Methanobacterium* e *Acetobacterium*
che usano l'*Acetyl-CoA pathway*)

(aerobi)

Molti batteri possono vivere

chemioautotroficamente
utilizzando H₂ e O₂



(anaerobi)

Methanobacterium \longrightarrow 4H₂ + CO₂ \longrightarrow CH₄ + 2H₂O (metanobatteri)

Acetobacterium \longrightarrow 4H₂ + CO₂ \longrightarrow CH₃COOH + 2H₂O (acetobatteri)

Hydrogenobacter thermophilus is an extremely [thermophilic](#), straight rod ([bacillus](#)) bacterium.^[2] TK-6 is the [type strain](#) for this species.^[2] It is a [Gram negative](#), non-motile, [obligate chemolithoautotroph](#).^[2] It belongs to one of the earliest branching order of Bacteria.^[3] *H. thermophilus* TK-6 lives in soil that contains hot water.^[2] It was one of the first [hydrogen oxidizing bacteria](#) described leading to the discovery, and subsequent examination of many unique proteins involved in its metabolism.^[2] Its discovery contradicted the idea that no obligate hydrogen oxidizing bacteria existed, leading to a new understanding of this [physiological](#) group.^[2] Additionally, *H. thermophilus* contains a [fatty acid](#) composition that had not been observed before.^[2]

Hydrogenobacter thermophilus is an obligate [chemolithoautotroph](#).^[2] *H. thermophilus* undergoes [aerobic respiration](#) or [anaerobic respiration](#) via [denitrification](#).^[5] The [electron donor](#) is the molecular form of hydrogen, thiosulfate, or elemental sulfur.^[5] Nitrogen sources are [Ammonium](#) and [Nitrate](#) salts.^[2] This bacterium utilizes a special form of the reductive [tricyclic acid cycle](#) ([Reverse Krebs cycle](#)) to fix CO₂.^[5] Various metabolic processes were examined on a 1.5% Bacto-Agar with various organic compounds, [incubated](#) at 50-70 degrees C.^[2]