

THE PARTICIPATION OF PROKARYOTES IN SULFUR TURNOVER

M. Yu. GRABOVICH

The modern approaches to prokaryotes' contribution in the sulfur cycle are presented. The preferences of the prokaryotes relative to eukaryotes in cycle transformations of biogen elements in the environment are discussed. A short description of the basic groups of prokaryotes which are capable of transforming of sulfur compounds is given.

Отражены современные представления об участии прокариот в цикле серы. Обсуждается преимущество прокариот в сравнении с эукариотами в циклических превращениях биогенных элементов в природе. Дано краткое описание основных групп прокариот, способных к трансформации соединений серы.

УЧАСТИЕ ПРОКАРИОТ В КРУГОВОРОТЕ СЕРЫ

М. Ю. ГРАБОВИЧ

Воронежский государственный университет

Прокариоты (бактерии и археи) [2] имеют исключительное значение для жизни на Земле — им принадлежит основополагающая роль в циклических превращениях основных элементов, необходимых для жизни (углерод, кислород, азот, сера, фосфор). Циклические превращения элементов, из которых построены живые организмы, в совокупности представляют круговорот веществ. В настоящее время неоспоримо доказано, что определенные этапы циклов осуществляют исключительно прокариоты, обеспечивая замкнутость циклов основных биогенных элементов в биосфере. По В.И. Вернадскому (один из основоположников учения о биосфере), “биосфера представляет оболочку жизни — область существования живого вещества”.

КРУГОВОРОТ СЕРЫ

Сера — биогенный элемент, необходимый компонент живой материи. Она содержится в белках в составе аминокислот, содержание серы в белках составляет 0,8–2,4%. Сера также входит в состав витаминов, гликозидов, коферментов, имеется в растительных эфирных маслах. Сера в избытке присутствует в земной коре, в углях, сланцах, нефтях, природных газах.

Сера относится к элементам с переменной валентностью. Это обеспечивает ее подвижность. В виде неорганических соединений сера бывает в окисленной форме (сульфаты, полисульфаты), восстановленной форме (сульфиды) и молекулярной, осуществляя активный окислительно-восстановительный цикл. В природе сера претерпевает разнообразные химические и биологические превращения, переходя из неорганических соединений в органические и обратно, меняя валентность в пределах от -2 до $+6$.

Циклические превращения соединений серы называются круговоротом серы (рис. 1). Цикл превращения серы включает окислительные и восстановительные звенья, а также превращения серы без изменения ее валентности. Окислительная часть круговорота серы включает стадии от S^{2-} до SO_4^{2-} , которые могут протекать в зависимости от условий как чисто химически, так и с участием организмов, главным образом микроорганизмов (это организмы, не видимые невооруженным глазом, включающие микроскопические эукариоты: грибы, водоросли, простейшие и все прокариоты). Восстановительная

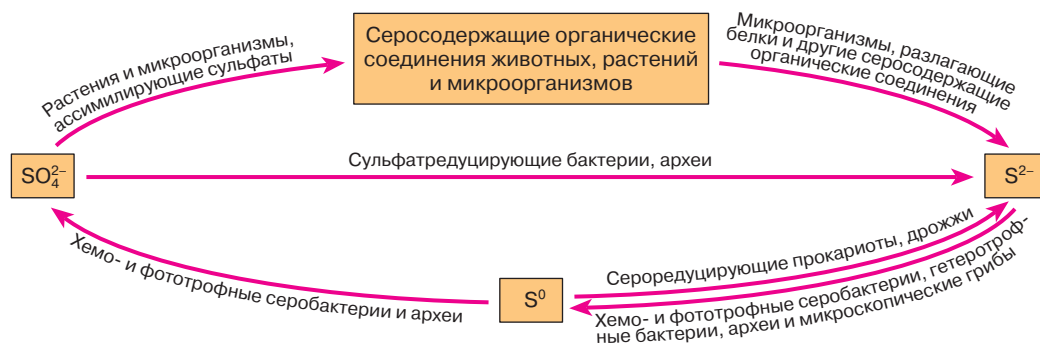


Рис. 1. Круговорот серы в природе

часть круговорота серы осуществляется преимущественно биологическим путем с доминирующей ролью прокариот в этом процессе, при этом осуществляется восстановление атома серы из состояния максимального окисления (+6) до максимального восстановления (-2). Однако не всегда этот процесс происходит до конца, и в среде нередко обнаруживаются не полностью окисленные продукты: элементная сера, полиотионаты, сульфит.

Таким образом, цикл серы, так же как и круговорот веществ, невозможен без участия прокариот, обеспечивающих замкнутость цикла.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ВЕТВЬ

Ассимиляция сульфата

Сульфат используется в качестве источника серы почти всеми растениями и микроорганизмами. Сульфат при ассимиляции восстанавливается, чтобы сера могла включиться в органические соединения, так как в живых организмах сера встречается почти исключительно в восстановленной форме в виде сульфгидрильных (-SH) или дисульфидных (-S-S-) групп. В обоих случаях ассимилируется ровно столько питательных веществ, содержащих серу, сколько их необходимо для роста организма, поэтому никакие восстановленные продукты метаболизма серы не выделяются в окружающую среду. В результате биосинтеза сера включается в основном в состав серосодержащих аминокислот: цистин, цистеин, метионин. Вовлечение сульфатов в состав серосодержащих органических веществ носит название ассимиляционной сульфатредукции.

Превращение органических соединений серы с образованием H₂S

Для живых организмов сера доступна в основном в форме растворимых сульфатов или восстановленных органических соединений серы.

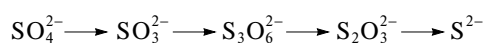
При минерализации органических серосодержащих соединений сера освобождается в неорганической восстановленной форме в виде H₂S. В осво-

бождении серы из органических серосодержащих соединений (продукты метаболизма живых существ, отмершие растительные и животные остатки) принимают участие сапрофитные микроорганизмы, способные к аммонификации. При аммонификации серосодержащие белки и нуклеиновые кислоты разлагаются с образованием CO₂, мочевины, органических кислот, аминов и, что важно для цикла серы, H₂S и меркаптанов (тиоспирты). Меркаптаны в аэробных условиях также окисляются с выделением H₂S.

Разрушение белков микроорганизмами начинается как внеклеточный процесс. При этом белки гидролизуются протеолитическими экзоферментами до более мелких молекул, способных проникать внутрь клетки и расщепляться внутриклеточными протеазами до аминокислот, которые могут подвергаться дальнейшему расщеплению.

Прямое образование H₂S из сульфата и элементной серы

Процессы образования в биосфере сероводорода связывают в основном с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий, имеющих большое значение для глобального круговорота серы. Сульфатредуцирующие бактерии осуществляют диссимиляционную сульфатредукцию, представляющую собой анаэробное дыхание, при котором сульфат служит конечным акцептором электронов (вместо кислорода) при окислении органических веществ или молекулярного водорода. Поэтому энергетический тип обмена у сульфатредуцирующих бактерий часто называют сульфатным дыханием. Схематически процесс восстановления сульфатов при диссимиляционной сульфатредукции можно представить следующим образом:



Ферментативная система, участвующая в восстановлении сульфата, состоит из двух частей: первая восстанавливает сульфат в сульфит в АТФ-зависимом процессе, а вторая восстанавливает сульфит в

сульфид путем шестиэлектронного переноса. Именно последняя реакция, являясь диссимиляторной, снабжает клетку энергией.

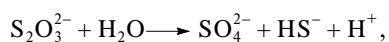
Сульфатредуцирующие бактерии преимущественно облигатные анаэробные бактерии. Геохимическая роль сульфатредуцирующих бактерий чрезвычайно велика, поскольку благодаря их деятельности инертное соединение — сульфат в анаэробной зоне в больших масштабах вовлекается в биологический круговорот серы.

Деятельность сульфатредуцирующих бактерий особенно заметна в иле на дне прудов и ручьев, в болотах и вдоль побережья моря. Так как концентрация сульфата в морской воде относительно высока, восстановление сульфата — важный фактор минерализации органического вещества на морских отмелях. Признаками такой минерализации служит запах H_2S и черный как смоль ил, в котором протекает этот процесс. Черный цвет ила обусловлен присутствием в нем больших количеств сульфида двухвалентного железа. Некоторые береговые области, где накопление органического вещества ведет к особенно интенсивному восстановлению сульфата, практически безжизненны из-за токсического действия H_2S .

Сульфатредуцирующие бактерии — это физиологическая, а не систематическая группа, так как к ним относятся бактерии из разных таксономических групп, способные осуществлять один физиологический процесс — анаэробное дыхание в присутствии сульфатов, например бактерии родов *Desulfovibrio* (вибрионы), *Desulfotomaculum* (спорообразующие палочки). Среди сульфатредуцирующих организмов обнаружены и археи. Сульфатредуцирующие бактерии могут осуществлять рост за счет не только восстановления сульфатов, но и тиосульфата, сульфита, элементной серы и других соединений серы.

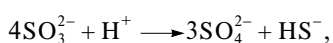
Для некоторых сульфатредуцирующих бактерий был показан преимущественно новый тип метаболизма серы. Эти бактерии способны получать энергию при росте на органических субстратах не только за счет сульфатредукции, но и в результате диспропорционирования тиосульфата, сульфита, дитионита с образованием сульфата и сульфида.

Суммарная реакция диспропорционирования тиосульфата:



$$Go = -21,9 \text{ кДж/моль } S_2O_3^{2-}$$

Суммарная реакция диспропорционирования сульфита:



$$Go = -58,9 \text{ кДж/ моль } SO_3^{2-}$$

Обнаружено, что бактерии, осуществляющие диспропорционирование тиосульфата, широко распространены в морских осадках.

Сероводород может образовываться также при восстановлении элементной серы. На сегодня известны два механизма образования сероводорода из молекулярной серы. В первом случае бактерии и археи используют молекулярную серу как акцептор электронов при анаэробном дыхании (диссимиляционная сероредукция), в ходе которого синтезируется АТФ. Диссимиляционная сероредукция — это ферментативный процесс, который осуществляют как мезофильные, так и термофильные прокариоты. Во втором случае микроорганизмы (дрожжи и прокариоты) используют серу лишь для сброса электронов, освобождающихся при брожении (облегченное брожение). Это футильный (холостой) сброс электронов, который не сопровождается синтезом АТФ.

Большое значение восстановление молекулярной серы в сероводород имеет именно для термофильных микроорганизмов, обитающих в гидротермах, где элементная сера является одной из наиболее значимых форм серы и где соединения серы имеют исходно вулканическое происхождение. Биоценозы гидротерм представляют собой уникальные сообщества живых существ. Развиваясь при высоких температурах (от 45–50 до 100°C), они образуются в основном прокариотами — бактериями и археями. Подавляющее большинство микроорганизмов, входящих в состав микробных сообществ гидротерм, не встречаются в других местах. Микробные сообщества гидротерм относят к наиболее древним биоценозам Земли.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ВЕТВЬ

Эта часть серного цикла может состоять как целиком из реакций неорганических соединений серы: $S^{2-} \longrightarrow nS^{2-} \longrightarrow S^0 \longrightarrow S_2O_3^{2-} \longrightarrow SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, так и включать реакции органических форм. Атом серы органических сульфидов обычно окисляется после отделения в виде S^{2-} по неорганическому пути, хотя возможен и чисто органический путь окисления, когда атом серы окисляется, находясь в составе органических соединений, например цистеин \longrightarrow цистин. Большинство реакций окисления серных соединений может протекать без участия микроорганизмов в присутствии сильных окислителей (H_2O_2 , O_3 , кислородные радикалы), однако микробное окисление гораздо более эффективно, особенно при низких концентрациях реагента.

Среди микроорганизмов, способных к окислению серных соединений, выделяются три основные физиологические группы: анаэробные фототрофные бактерии, аэробные и факультативно анаэробные литотрофные бактерии, археи и различные гетеротрофные микроорганизмы.

Анаэробные фототрофные бактерии

Это специфическая группа бактерий, осуществляющая анаэробный (аноксигенный) фотосинтез, использующая в качестве доноров электронов различные восстановленные серные соединения вместо H_2O , как это происходит при аэробном (оксигенном) фотосинтезе у растений, цианобактерий. Наиболее часто продуктами окисления восстановленных соединений серы являются SO_4^{2-} и S^0 , последняя может накапливаться внутриклеточно у некоторых фототрофных бактерий.

В систематическом отношении фототрофные бактерии делятся на несколько групп: серные и несерные пурпурные и зеленые бактерии, гелиобактерии, эритробактерии (рис. 2). Фототрофные бактерии пигментированы и могут быть окрашены в коричневый, зеленый, пурпурный цвета. Фототрофные бактерии, осуществляющие анакисогенный фотосинтез, содержат бактериохлорофилл и кароти-

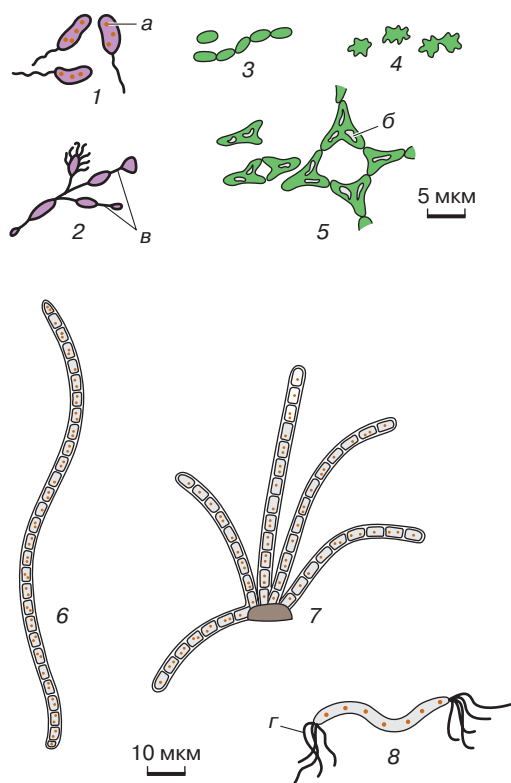


Рис. 2. Некоторые морфологические формы прокариот, участвующих в превращении соединений серы.

Фототрофные бактерии: пурпурные серные – *Chromatium* (1), пурпурные несерные – *Rhodospirillum* (2), зеленые серные – *Chlorobium* (3), *Prostecochloris* (4), *Pelodictyon* (5)

Бесцветные серобактерии: *Beggiatoa* (6); *Thioploca* (7); *Thioploca* (8)

а – включения серы, б – газовые вакуоли, в – жгутики, г – жгутики

ноиды, которые и придают им соответствующую окраску. Данные бактерии доминируют в окислении сульфида в анаэробной водной толще неглубоких водоемов, таких, как озера, пруды, лагуны, минеральные источники, куда проникает достаточно света. Исключение оставляют эритробактерии, которые являются облигатными аэробами и осуществляют анакисогенный тип фотосинтеза в аэробных условиях.

Литотрофные сероокисляющие бактерии и археи

Некоторые прокариоты в присутствии восстановленных соединений серы способны к литотрофному росту. При литотрофном росте восстановленные соединения серы или другие восстановленные неорганические соединения (NH_3 , H_2 , CO , Fe^{2+}) являются донорами электронов в энергетическом метаболизме, то есть при их окислении в электрон-транспортной цепи синтезируется АТФ. К литотрофному росту способны только прокариоты. У литотрофных серозависимых прокариот реакции окисления восстановленных соединений серы служат источником энергии. Окислительные реакции осуществляются при участии специфических ферментных систем. Окисление литотрофными прокариотами разных соединений серы и самой серы обычно ведет к образованию сульфатов. Однако не всегда этот процесс происходит до конца, и в среде нередко обнаруживаются не полностью окисленные продукты (S^0 , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$). Группа литотрофных серозависимых прокариот в основном включает представителей тионовых бактерий, экстремально термоацидофильных серозависимых архей, водородных бактерий, бесцветных серобактерий, а также некоторых представителей пурпурных бактерий, способных к литотрофному росту за счет окисления серных соединений в темноте.

Большинство тионовых бактерий – это типичные автотрофы, которые осуществляют хемосинтез, то есть способны ассимилировать CO_2 за счет энергии, получаемой при окислении восстановленных соединений серы, они не нуждаются в готовых органических соединениях. Однако для развития некоторых видов тионовых бактерий одновременно с неорганическим донором электронов требуются органические источники углерода. По отношению к pH тионовые бактерии разделяют на виды, хорошо растущие в кислой среде (pH 0,5–5,8) – ацидофильные, и виды, предпочитающие нейтральную или щелочную среду (pH 7–9). Некоторые тионовые бактерии являются термофильными: они могут развиваться при температуре 40–50°C. Тионовые бактерии широко распространены в природе, но доминирующая роль тионовых бактерий в окислении соединений серы проявляется в местообитаниях, где восстановленные соединения серы представляют основной источник электронов (в среде

мало органических веществ или они отсутствуют), таких, как градиентные зоны водоемов, поры выветривания сульфидных руд, вулканические сульфидные источники, например район “черных курильщиков” в океане. В настоящее время широко обсуждается симбиоз тионовых бактерий с вестиментиферами [5], моллюсками.

Бесцветные серобактерии в отличие от других серобактерий могут откладывая элементарную серу в периплазме при окислении сульфида и тиосульфата. Это крупные бактерии от 2 до 250 мкм в диаметре (см. рис. 2). Некоторые бесцветные серобактерии способны к литотрофному росту в присутствии восстановленных соединений серы (*Beggiatoa*, *Thiothrix*). Бесцветные серобактерии доминируют в местообитаниях с относительно низким содержанием сульфида и богатых органическим веществом, например в сульфидоокисляющих сообществах систем очистки бытовых сточных вод, в приливно-отливных зонах морей и океанов.

Экстремально термоацидофильные серозависимые археи также способны к литотрофному росту в присутствии элементарной серы и могут развиваться при 40–100°C и pH 1–6, это обитатели гидротерм, кальдер вулканов [2, 3].

Гетеротрофные сероокисляющие микроорганизмы (организмы, использующие для питания органические вещества)

О способности некоторых облигатно-гетеротрофных бактерий, дрожжей и микромицетов окислять различные неорганические соединения серы известно довольно давно, хотя значение этих реакций в метаболизме гетеротрофов до сих пор до конца не выяснено. Среди гетеротрофных сероокисляющих бактерий преобладают виды группы псевдомонад, осуществляющие неполное окисление тиосульфата до тетрагидратона.

Некоторые гетеротрофные бесцветные серобактерии способны окислять соединения серы перекисью водорода, супероксидным радикалом, образующимся в клетках при окислении органических веществ: $H_2O_2 + H_2S \longrightarrow S^0 + 2H_2O$. Физиологический смысл этого процесса – детоксикация токсичных продуктов неполного восстановления кислорода (H_2O_2 , O_2^-).

Полное окисление серных соединений до сульфата более характерно для микромицетов, обитающих в почвах, обогащенных элементарной серой. Для некоторых видов родов микроскопических грибов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Fusarium*, *Mucor* и *Auerobasidium* показана способность к окислению элементарной серы, тиосульфата и даже сульфидов металлов в сульфат, однако скорость такого окисления на один-два порядка ниже, чем у литотрофных бактерий.

В последние десятилетия природный цикл серы подвергается усиливающемуся антропогенному воз-

действию, приводя к накоплению токсических соединений серы и нарушению баланса природного цикла серы. В частности, в результате крупномасштабных выбросов серных соединений образуются двуокись серы, выделяемая ТЭЦ при сжигании органического топлива, сероводород и летучие органические сульфиды, выделяемые целлюлозно-бумажными и металлургическими предприятиями, а также при разложении муниципальных и сельскохозяйственных стоков. Эти соединения токсичны уже в микрограммовых концентрациях. Они способны отравлять воздух, влиять на атмосферную химию, вызывать дефицит растворенного в воде кислорода.

Поэтому использование прокариот, участвующих в превращении соединений серы, детоксикации токсичных соединений серы, представляется весьма актуальным. Кроме того, чрезвычайно высокая каталитическая активность микроорганизмов является причиной того, что они играют главную роль в химических превращениях, происходящих на поверхности Земли. Благодаря небольшим размерам микроорганизмы обладают по сравнению с животными и высшими растениями высоким соотношением поверхности и объема, что и приводит к быстрому обмену субстратов и продуктов выделения между клеткой и окружающей средой.

Важными факторами являются также высокая скорость их размножения в благоприятных условиях и широкая распространенность по всей биосфере. Однако, несмотря на исключительное значение прокариот в трансформации биогенных элементов, до сих пор масштабы деятельности прокариот в круговороте веществ, и в частности в цикле серы, до конца не оценены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов Б.В., Павленко Г.В. Экология бактерий. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. 248 с.
2. Громов Б.В. Удивительный мир архей // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 4. С. 23–26.
3. Кальдерные микроорганизмы / Под ред. Г.А. Заварзина. М.: Наука, 1989. 120 с.
4. Кондратьева Е.Н. Хемолитотрофы и метилотрофы. М.: Изд-во МГУ, 1983. 172 с.
5. Малахов В.В. Вестиментиферы – автотрофные животные // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 9. С. 18–26.

* * *

Маргарита Юрьевна Грабович, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии и биохимии растений Воронежского государственного университета. Область научных интересов – таксономия, физиология и экология бесцветных серобактерий и железобактерий. Автор 40 публикаций.