

Der Schwefelkreislauf

Bio-Element Schwefel, Assimilatorische Sulftareduktion,
Dissimilatorische Sulfatreduktion,
Hydrothermal Vents

Peter MH Kroneck und Günter Fritz

Universität Konstanz, Fachbereich Biologie

Schwefel, ein essentielles Element

Schwefel in Aminosäuren Methionin und Cystein

Schwefel-Schwefelverbindungen als wichtige Strukturelemente

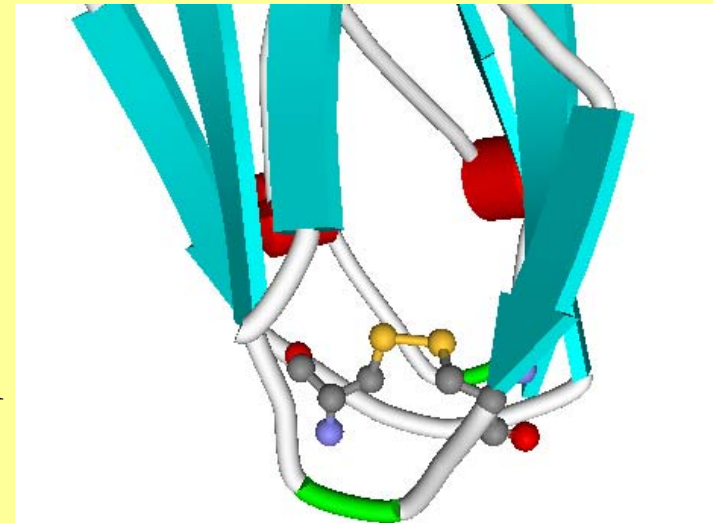
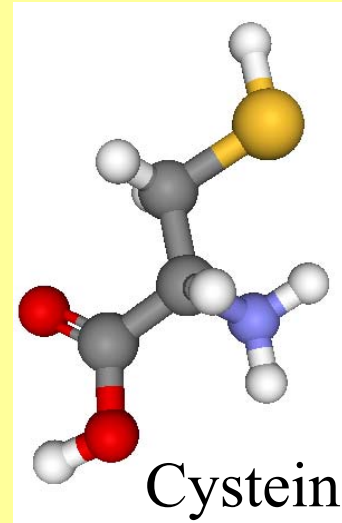
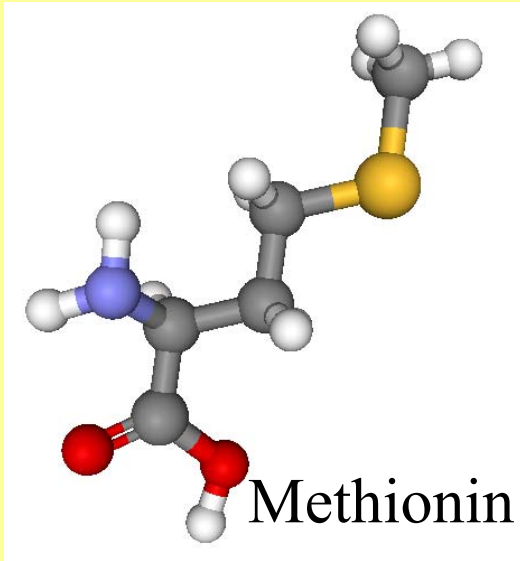
Koordination von Metallionen

Schwefel im Gewebe (Chondroitinsulfat, Heparinsulfat, Keratinsulfat)

Schwefel in Enzymkofaktoren (Biotin, TPP, CoA, Fe-S Zentren)

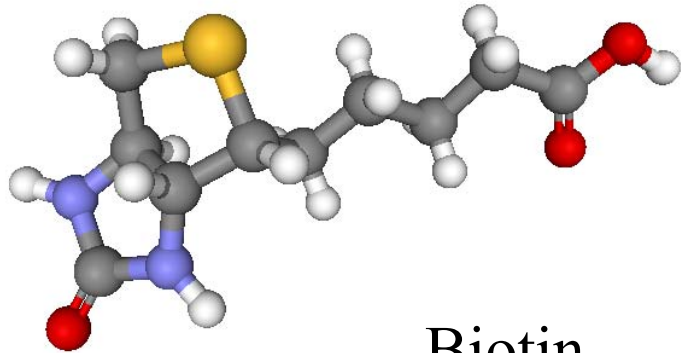
Schwefel in Aminosäuren Methionin und Cystein

Zwei Aminosäuren, (=Proteingrundbausteine) enthalten Schwefel.

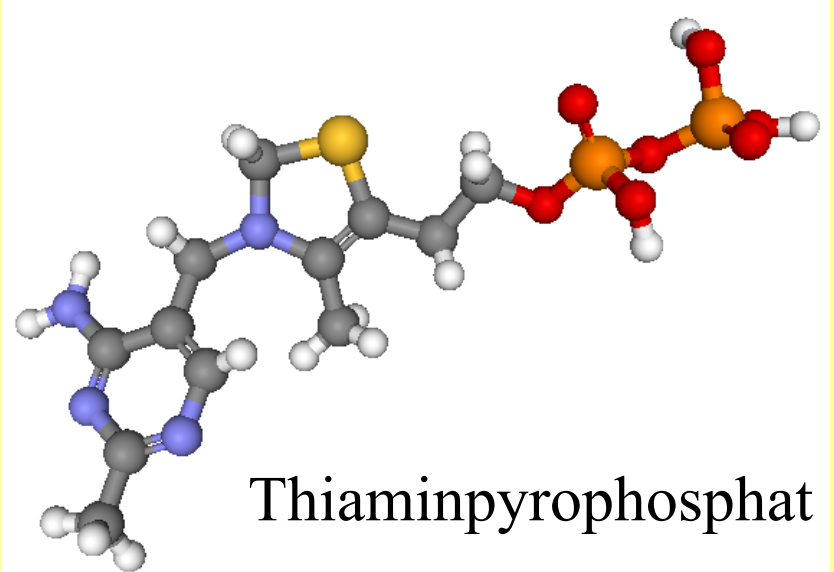


Im Protein bilden 2 Cysteine Disulfidbrücken zur Strukturstabilisierung

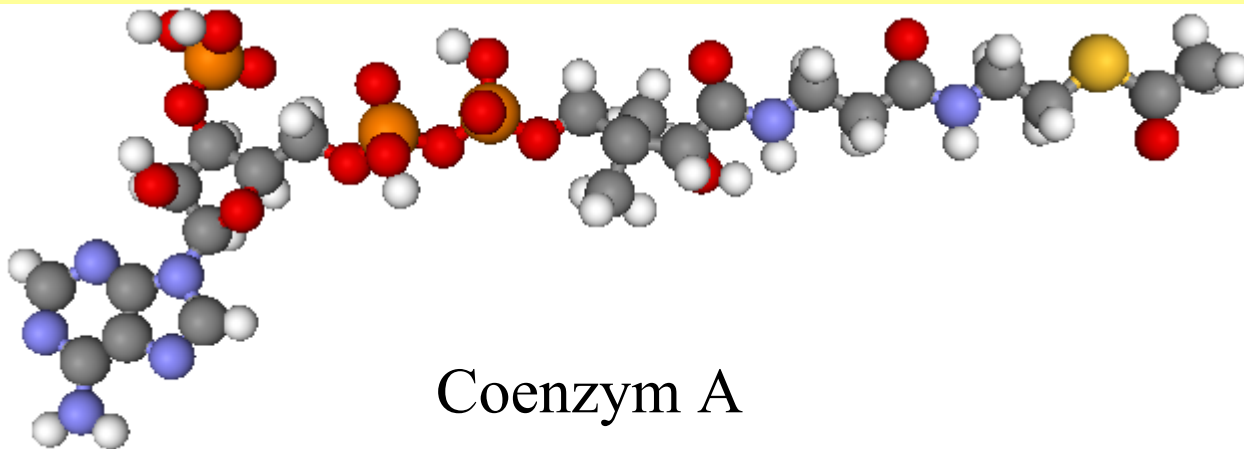
Schwefel in Enzymkofaktoren (Biotin, TPP, CoA)



Biotin

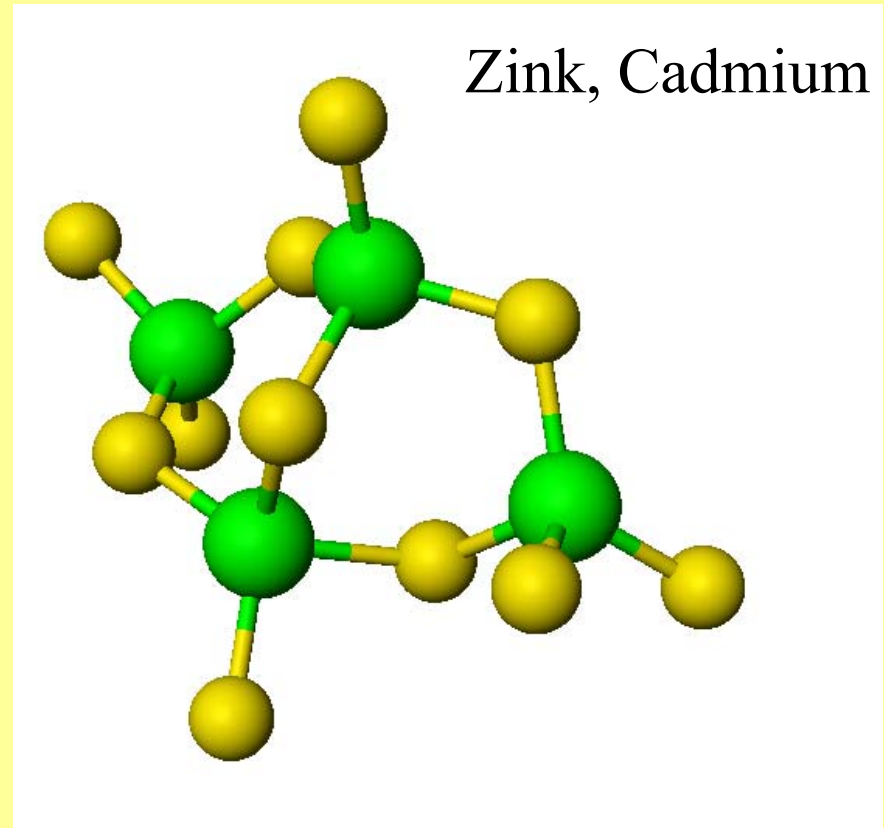
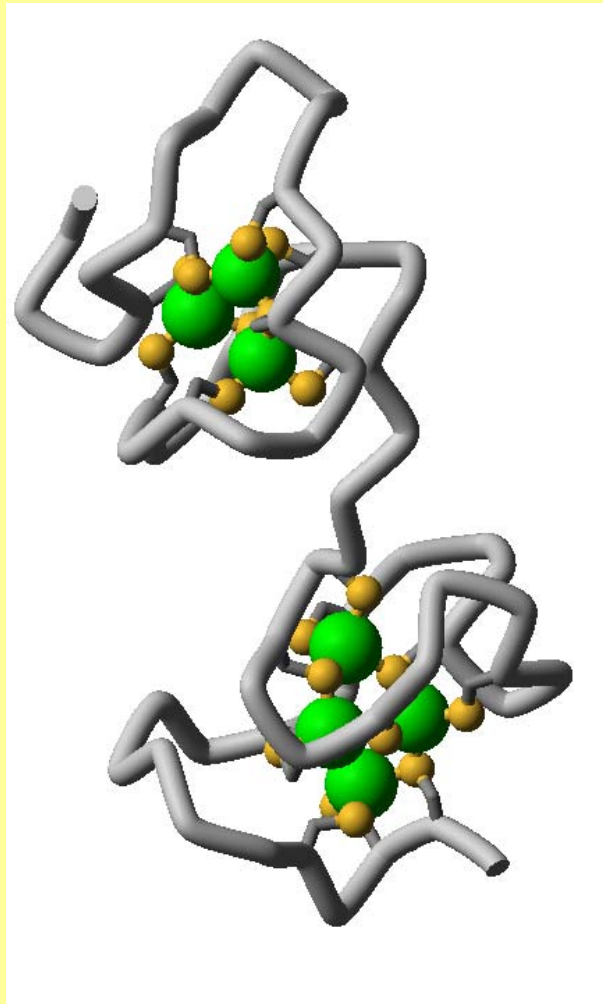


Thiaminpyrophosphat

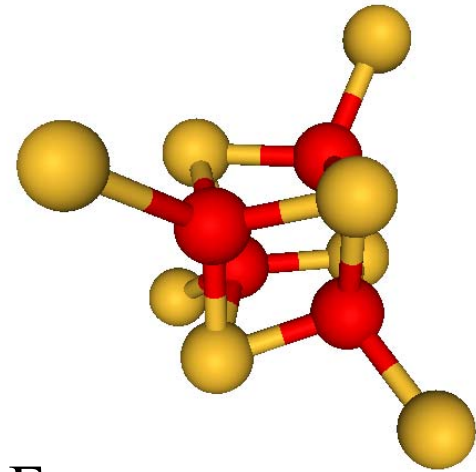


Coenzym A

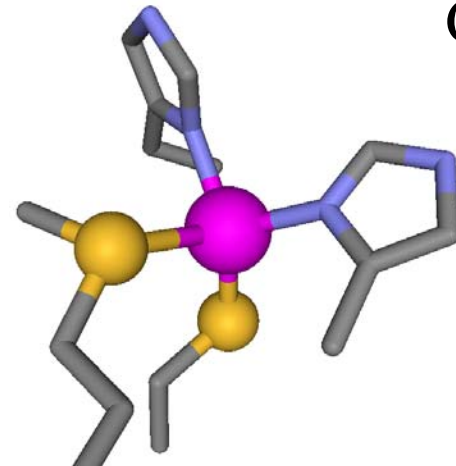
Schwefel zur Koordination von Metallionen in Proteinen



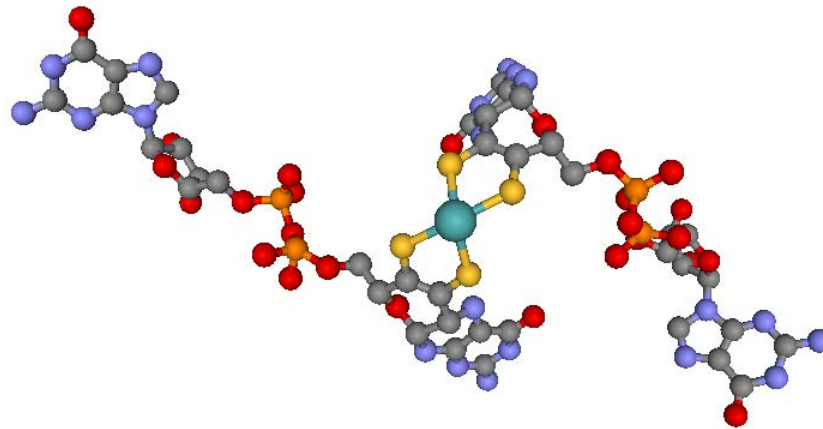
Schwefel zur Koordination von Metallionen in Proteinen



Fe



Cu



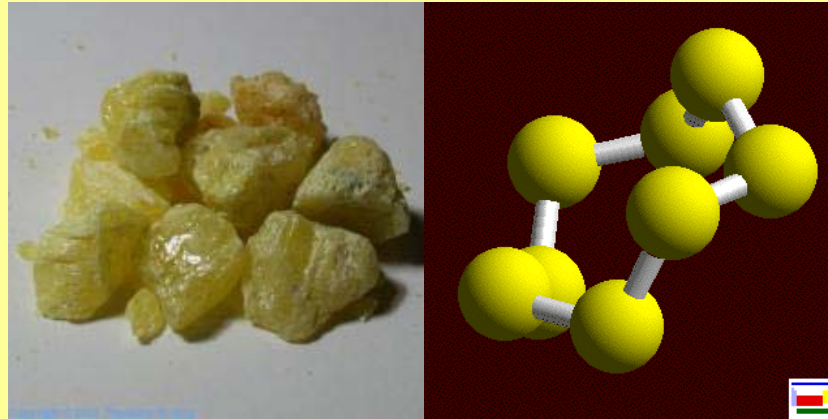
Mo

In welchen Formen liegt Schwefel vor ?

$\text{H}_2\text{S} / \text{S}^{2-}$ Oxidationsstufe **-II** *Gasförmig, Geruch fauler Eier* Sulfid

S

0



Elementarer Schwefel

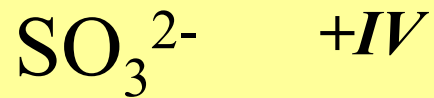
FeS_2



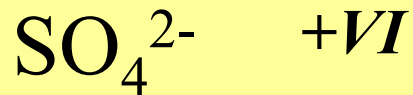
Pyrit
Katzengold /
fool's gold

In welchen Formen liegt Schwefel vor ?

Oxidations-
stufe



Sulfit



Sulfat



Gips / CaSO_4^{2-}

Schwefelkreislauf

Im Schwefelkreislauf werden die einzelnen Formen des Schwefels durch Reduktion und Oxidation in einander übergeführt.

Essentiell ist für die Organismen die Reduktion der Schwefelverbindungen zu Sulfid um diesen in Aminosäuren, Kofaktoren, etc einbauen zu können.

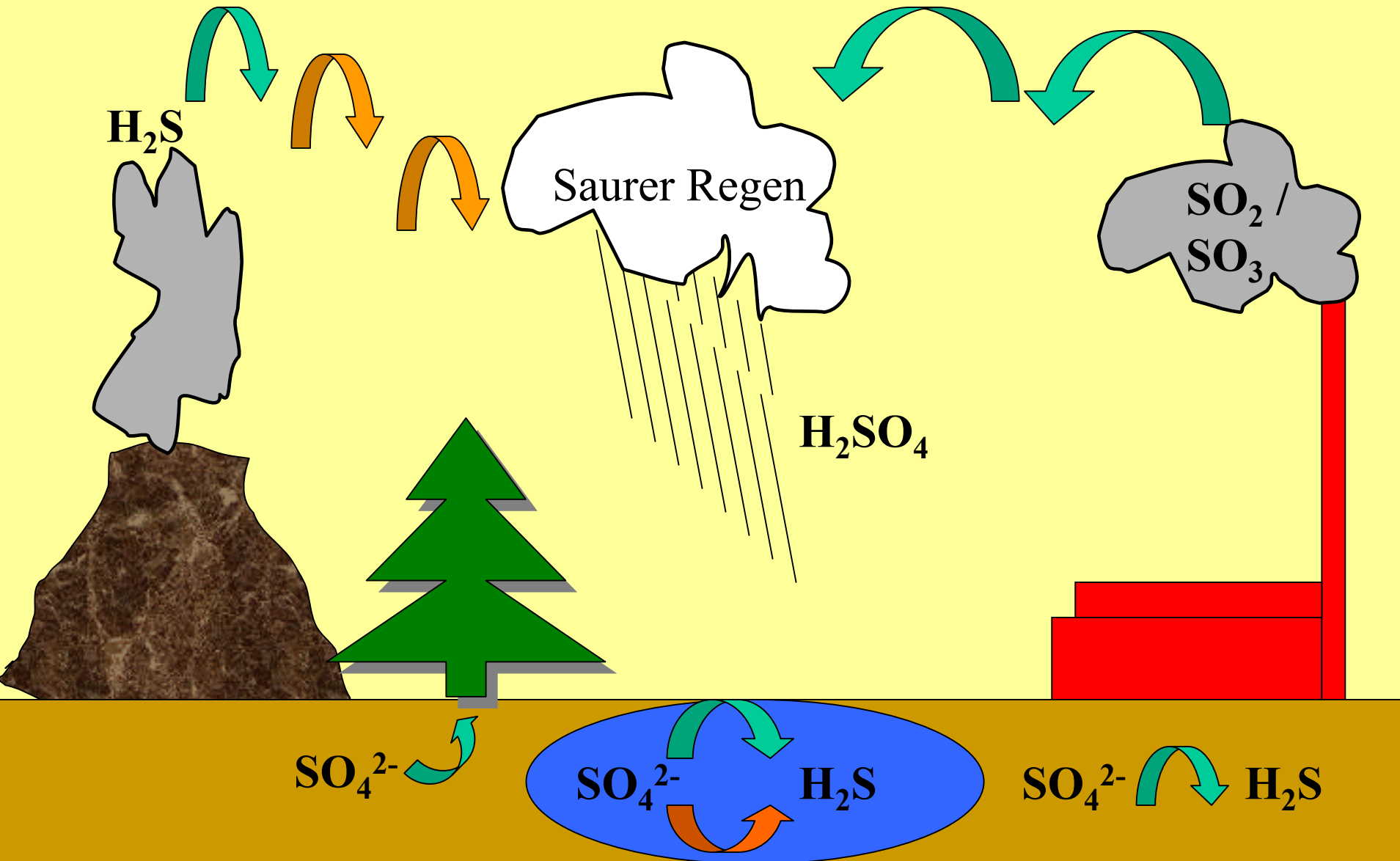
Desweiteren dienen verschiedene Schwefelverbindungen einer Reihe von Mikroben als

Elektronen Donor (Elektronenquelle) oder als

Terminaler Elektronen Akzeptor (Elektronen-„Endlagerstätte“).

Aus diesen Reduktion-Oxidationprozessen gewinnen die Mikroben Energie.

Der Schwefelkreislauf



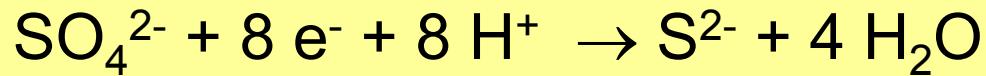
Saurer Regen, Niederschlag von H_2SO_4



Umwandlung von $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$

Assimilatorische Sulfatreduktion in Pflanzen und Bakterien

Reduktion von Sulfat zur Biosynthese von Aminosäuren und Kofaktoren



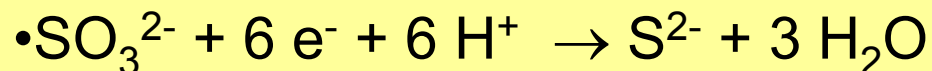
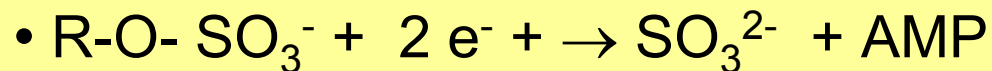
Die Reduktion erfolgt in mehreren Teilschritten.

Aktivierung von inertem Sulfat zur Reduktion



(Adenosinphosphosulfat= APS und PAPS)

Reduktion



Dissimilatorische Sulfatreduktion

Sulfatreduzierenden Bakterien (SRB):

z.B. *Desulfovibrio*

Reduktion von Sulfat zur Energiegewinnung

Die Teil-Reaktionen verlaufen wie bei der assimilatorischen Sulfatreduktion.

Elektronendonoren sind molekularer Wasserstoff H₂ oder organische Verbindungen wie Produkte anderer mikrobieller Prozesse (z.B. Lactat). Einige SRB nutzen sogar Erdöl als Elektronenwelle.

Vorkommen: SRB sind anaerobe Bakterien und leben im sauerstofffreien Grundbereich von Seen und Meeren. Bsp. Schwarzes Meer. Das entstehende Sulfid führt zur Ausfällung von Eisen als Eisensulfid (Schwarz).



Oxidation von Schwefelverbindungen durch Bakterien

- **Sulfidoxidation**

Sulfid ist toxisch für viele

- μM Konzentrationen hemmen die mitochondriale Cytochrom c Oxidase

-Sulfid bindet an Hämoglobin und formt Sulfhämoglobin

Aber einige fühlen sich wohl damit.

- **Sulfid als Elektronendonator** in der **anoxygenen Photosynthese** durch Bakterien
- **Sulfid als Elektronendonator** für **Schwefel / Sulfidoxidierende Bakterien**

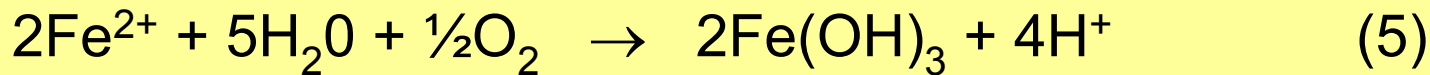
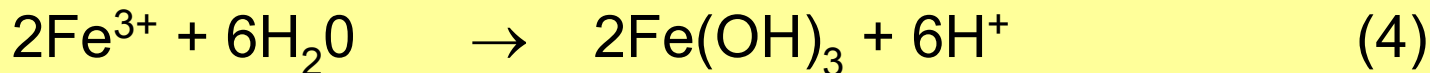
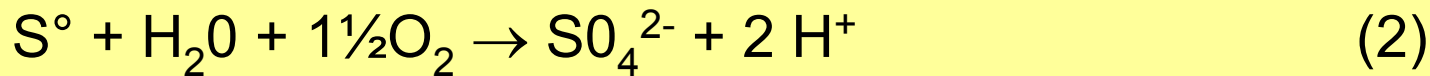
Anoxygene Photosynthese

Anders als bei der oxygenen Photosynthese (z.B. durch Grüne Pflanzen wird bei der anoxygenen Photosynthese kein Sauerstoff frei. Denn hier dient nicht H_2O sondern H_2S als Elektronenquelle.

Schwefel / Sulfidoxidierende Bakterien

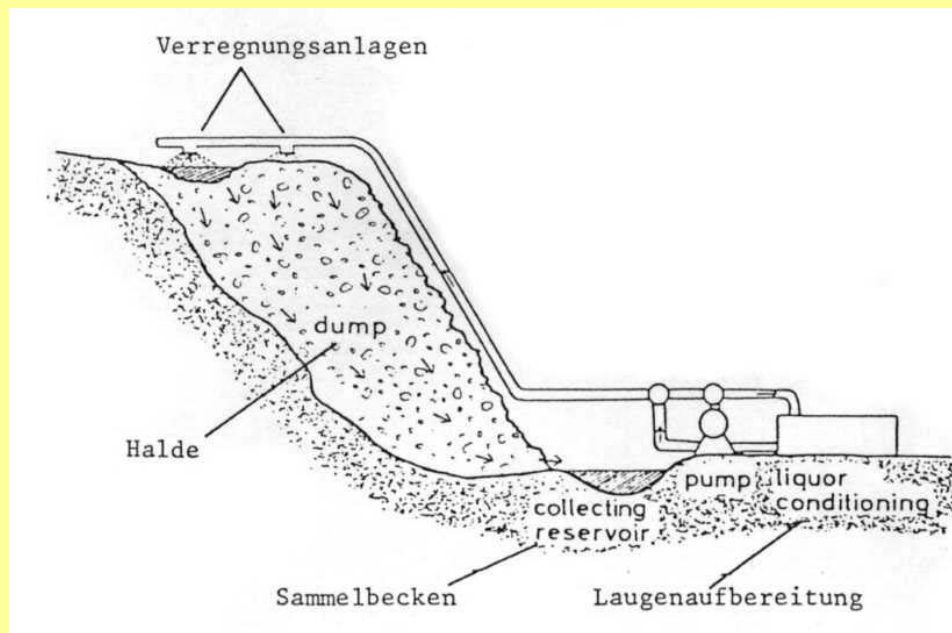
Am Beispiel des *Thiobacillus*

Thiobacillen können Schwefel/ Sulfid, einige auch Fe^{2+} oxidieren. Bei diesen Reaktionen wird die Umgebung bis zu pH 2 angesäuert.



Leaching / Erzlaugung mit *Thiobacillen*

Die *Thiobacillus* Stoffwechselreaktionen werden industriell beim sog. Metal-leaching genutzt. Gesteine mit Metallsulfiderzen werden zerkleinert, mit Wasser besprüht und die herausfließende Metallionenlösung aufgefangen, und die Metallionen abgetrennt.



Schwefeloxidation in der Tiefsee

Hydrothermal Vents

Ein Lebensraum gespeist von Energie aus dem Erdinneren.

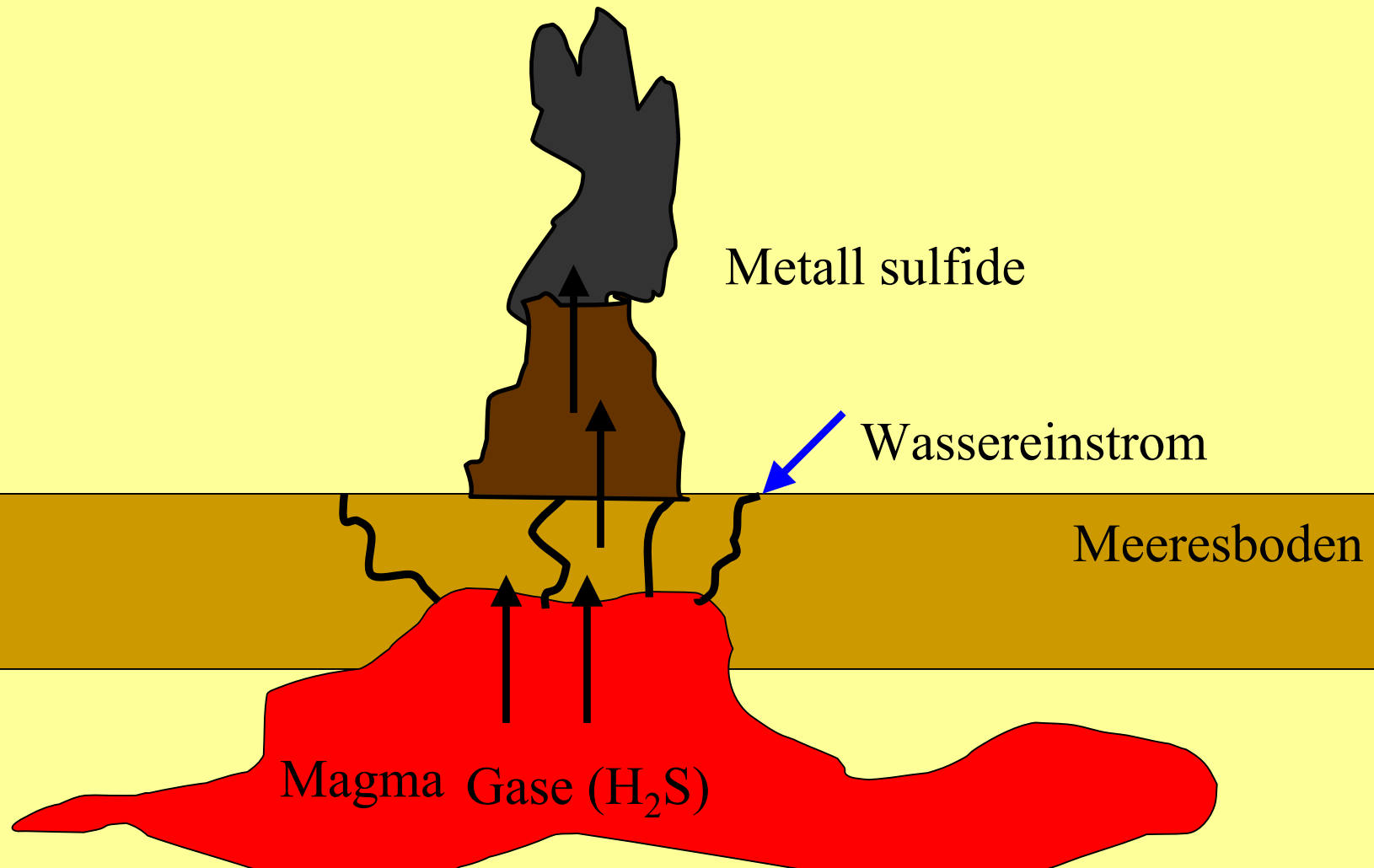
Bis vor ca. 20 Jahren galt:

Einzigste Energiequelle für Leben ist Sonnenlicht. Photosynthetische Organismen nutzen Sonnenlicht für Biomasseaufbau, andere Organismen ernähren sich von ersteren. Schlussfolgerung: Wo kein Licht ist, ist kein komplexes Leben möglich.

Entdeckung von komplexen Ökosystemen in der Tiefsee in der Umgebung heißer Tiefseequellen: **Schwefel / Sulfid als primäre Energiequelle. Schwefeloxidierende Bakterien**, welche den Schwefel mit Sauerstoff oxidieren bilden die **Basis einer Nahrungskette**.

Hydrothermal Vents

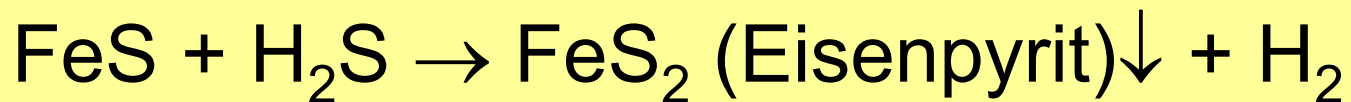
Black Smokers: Heisses Wasser tritt aus. Metallionen fallen als MetallSulfide aus=> bilden „schwarzen Rauch“



Schwefeliger Ursprung des Lebens

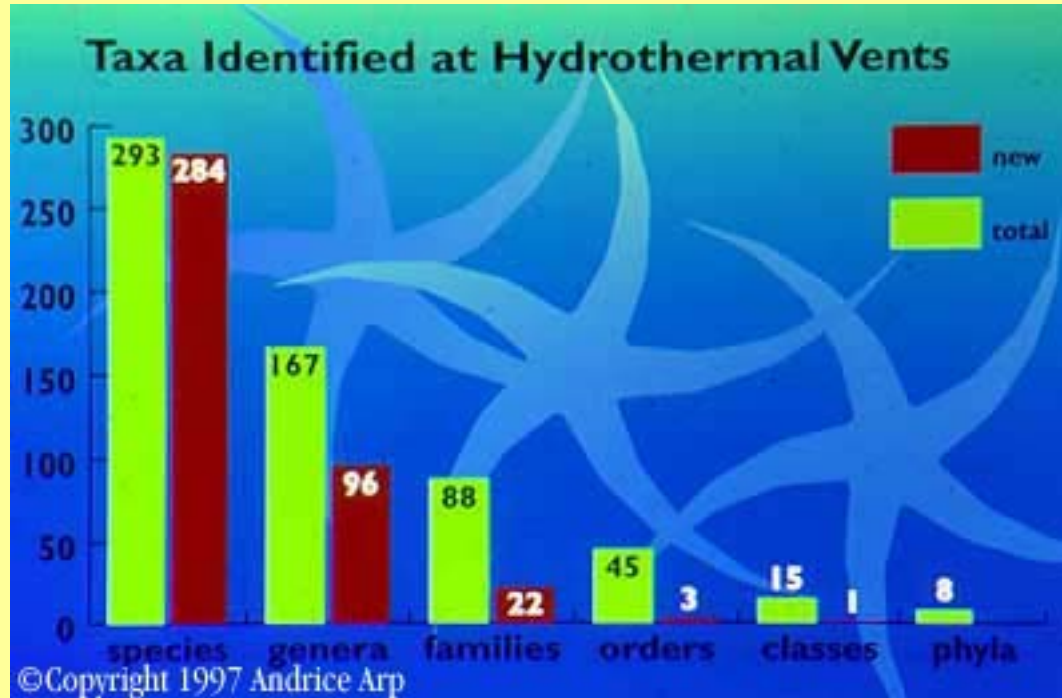
Hypothese von Günter Wächtershäuser

Energiequelle des ersten Lebens

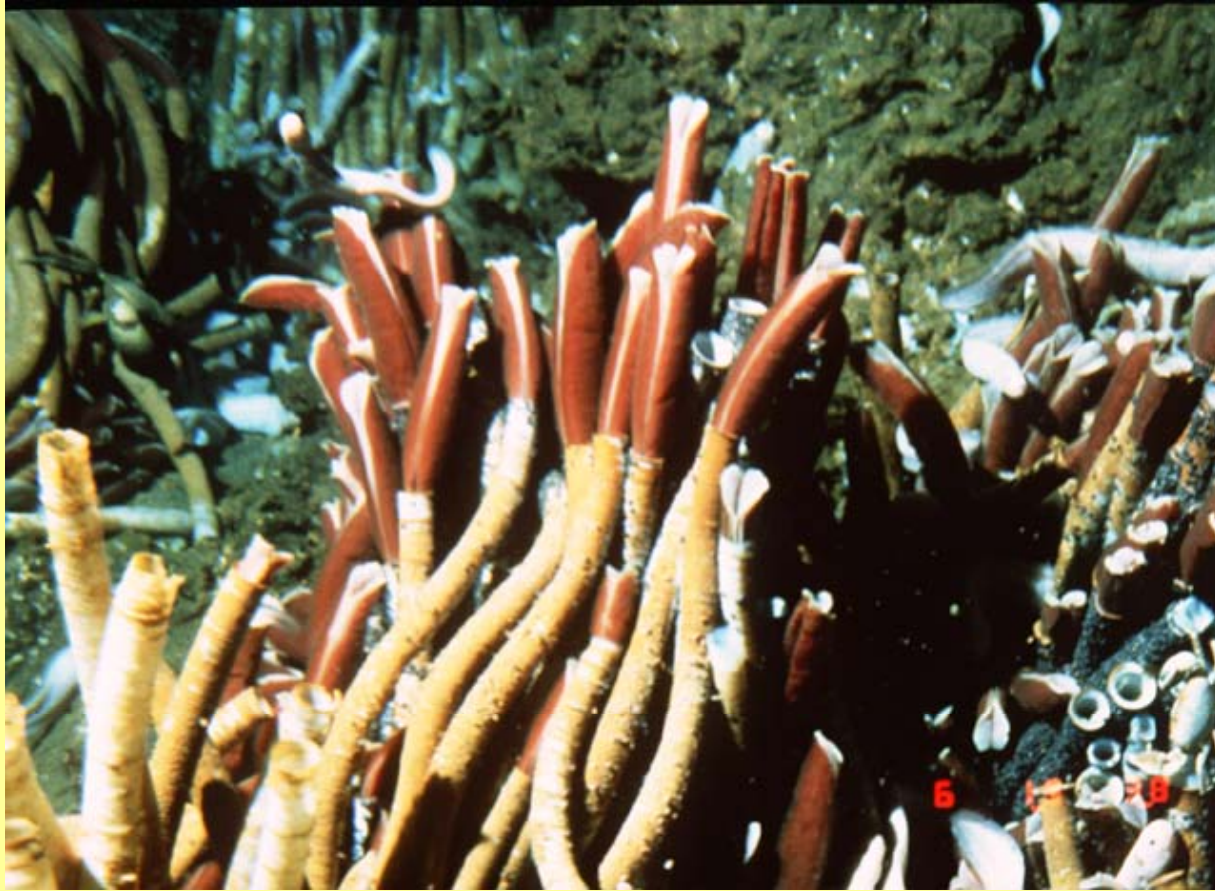


$$\Delta G^{\circ'} = -38 \text{ kJ/mol}$$

Hydrothermal Vents



Hydrothermal Vents

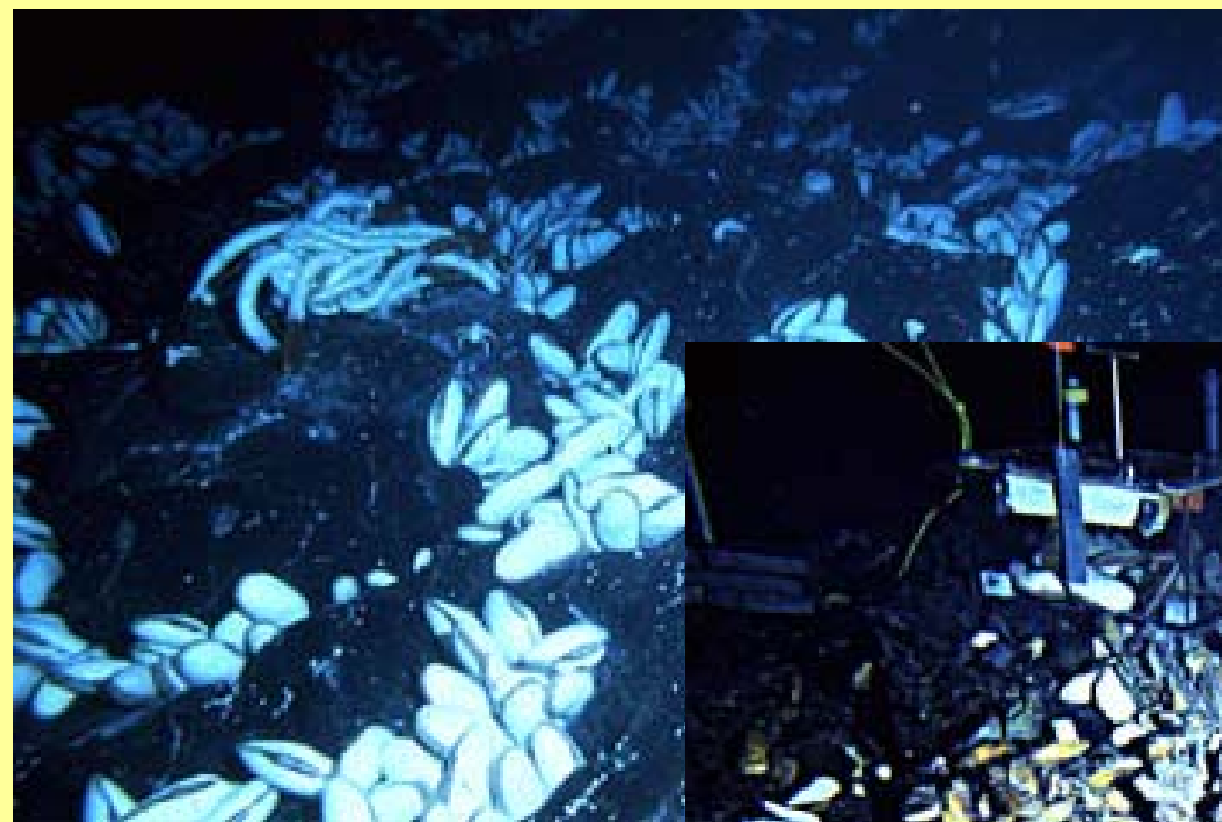


Riftia pachyptila

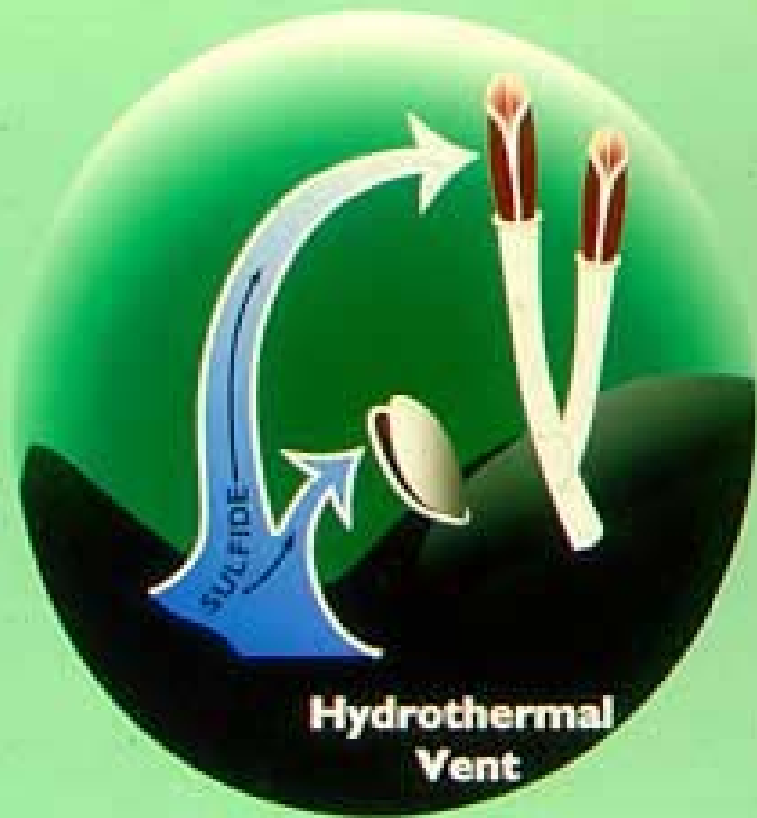
Hydrothermal Vents



Hydrothermal Vents Animals



Hydrothermal Vents



The diagram illustrates a hydrothermal vent system. A blue arrow labeled 'SULFIDE' shows the flow of sulfide from the seafloor towards two white, chimney-like structures with red, mineral-rich tips. A white arrow shows the flow of fluid away from these structures. The entire scene is set against a green background representing the ocean.

Hydrothermal Vent

$$\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ + \\ 4 \text{H}_2\text{S} \\ | \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{CO}_2 \quad \quad [\text{CH}_2\text{O}] + 4\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Bacterial Chemosynthesis

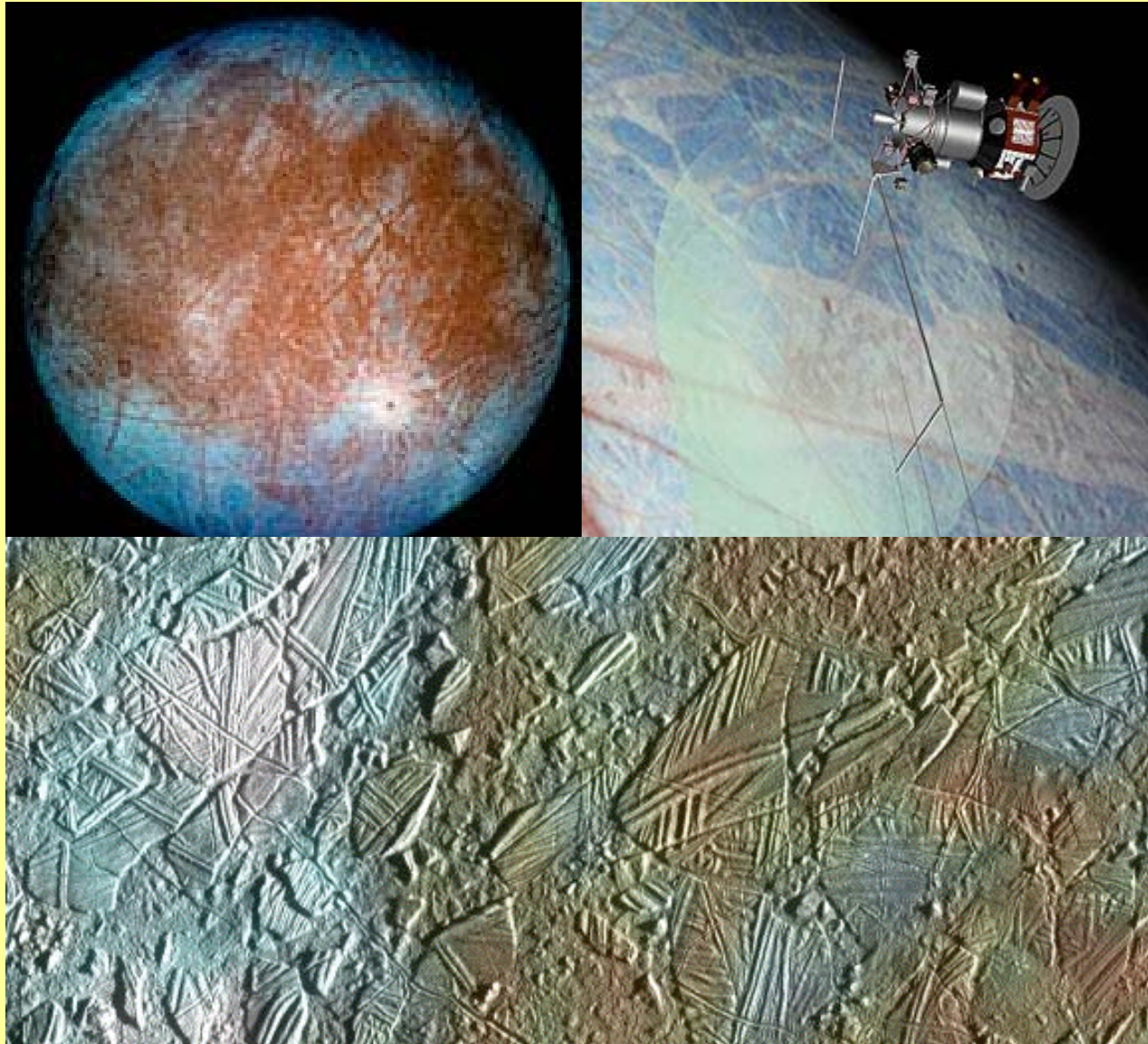
Free living Bacteria

Symbiotic Bacteria Living Within:

1. *Calyptogena* gill tissue
2. *Symbiodinium* gill tissue
3. *Riftia* trophosome

©Copyright 1997 Andrice Arp

Hydrothermal Vents in Space ?



Jupitermond
Europa

Eisbedeckt,
Risse im Eis,
Vulkanismus ?
Hydrothermal
Vents?