

IV- oxydation aérobie des composés inorganiques

Les organismes qui obtiennent l'énergie en oxydant des composés inorganiques sont appelés chimiolithotrophes. La plupart des bactéries chimiolithotrophes obtiennent également leur carbone du CO₂ et sont donc des autotrophes. Certains chimiolithotrophes sont mésotrophes c'est-à-dire que bien qu'ils obtiennent de l'énergie de l'oxydation de composés inorganiques, ils requièrent un composé organique comme source de carbone.

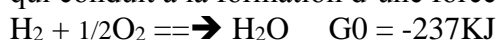
Chez les chimiolithotrophes, la génération d'ATP est en principe identique à celle des chimio-organotrophes à la différence près que le donneur d'électron est inorganique et non organique. La synthèse d'ATP est couplée à l'oxydation du donneur d'électron. Chez les chimiolithotrophes, le pouvoir réducteur provient soit directement du composé inorganique, si son potentiel de réduction est suffisamment bas, ou des réactions du transport inverse d'électron comme l'on peut trouver chez les bactéries pourpre (sens des électrons allant du pool de Quinone pour réduire le NAD en NADH et qui consomme de l'énergie provenant de la force proton motrice).

Les chimiolithotrophes utilisent plusieurs sources de donneurs d'électrons inorganiques de nature géologique, biologique ou anthropogénique. L'activité volcanique représente la source principale des composés soufrés réduits (H₂S) essentiellement. L'agriculture et les activités minières apportent dans l'environnement des donneurs d'électron inorganiques (composés contenant de l'azote et le fer) via la combustion des carburants fossiles et les rejets industriels. Un grand nombre de composés inorganiques peuvent produire assez d'énergie pour la synthèse de l'ATP lors de leur oxydation par l'O₂. Plus les deux demi-réactions des couples d'oxydoréduction présentent une grande différence de potentiel, plus l'énergie produite est grande. Par exemple, la différence de potentiel entre le couple H⁺/H₂ et le couple 1/2O₂/H₂O est égale à -1,23V, ce qui correspond à une quantité d'énergie libre de -237 KJ/mole. D'autre part, la différence de potentiel entre le couple H⁺/H₂ et NO₃⁻/NO₂⁻ est inférieur à -0,84V soit une énergie libre de -163KJ/mole, encore suffisant pour la production d'ATP. L'oxydation de H₂S par CO₂ (ici accepteur d'électrons) ne produira pas assez d'énergie pour la production d'ATP. De tels calculs permettent de prévoir quels types de chimiolithotrophes peuvent exister dans la nature. Les organismes devant obéir aux lois de la thermodynamique, seules les réactions thermodynamiquement favorables sont des réactions potentiellement génératrices d'énergie.

IV-1 Oxydation de l'Hydrogène

L'Hydrogène est un produit courant du métabolisme microbien et de nombreux chimiolithotrophes sont capables de l'utiliser comme donneur d'électron au cours du métabolisme énergétique. Il existe de nombreuses Bactérie et Archaea oxydant l'hydrogène et se différenciant par l'accepteur d'électron utilisé (O₂, nitrate, sulfate, fer ferrique ou autre). Seul le catabolisme aérobie sera étudié dans cette partie.

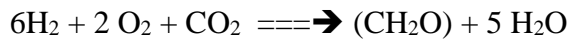
La génération de l'ATP au cours de l'oxydation de H₂ résulte de l'oxydation de H₂ par O₂, ce qui conduit à la formation d'une force proton-motrice. La réaction s'écrit :



Cette réaction est très exergonique et permet la synthèse d'au moins un ATP. Elle est catalysée par l'hydrogénase. Les électrons libérés par H₂ sont transférés à une quinone qui passe par une série de cytoquinones pour finalement réduire O₂ en H₂O. Quelques hydrogénobactéries ont

deux hydrogénases, l'une soluble qui réduit NAD⁺ en NADH et l'autre membranaire impliqué dans le processus énergétique.

Bien que la plupart des hydrogénobactéries puissent aussi croître en chimioorganotrophie, en chimiolithotrophie, elles fixent le CO₂ via le cycle de Calvin selon la réaction globale



Dans cette réaction, (CH₂O) représente le matériel cellulaire. Cependant lorsque les composés organiques utilisables sont présents, la synthèse des enzymes du cycle de Calvin et de l'hydrogénase est réprimée chez les hydrogénobactéries aérobies typiques. Ces microorganismes passent de chimioorganotrophie, à chimiolithotrophie en fonction de la concentration disponible en composés organiques ou en hydrogène dans leur habitat.

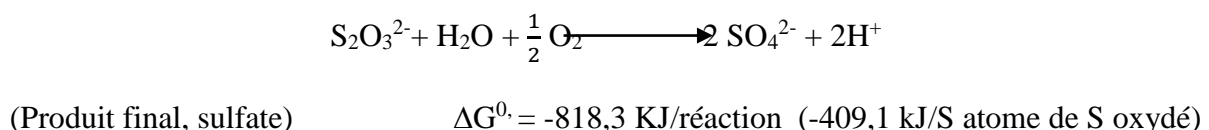
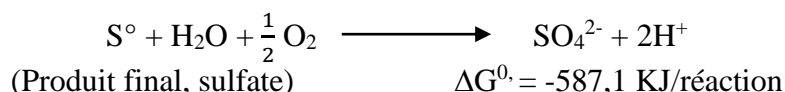
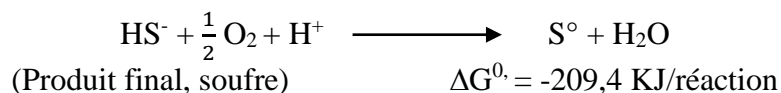
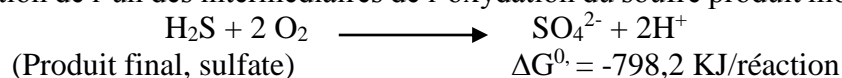
IV-2 OXYDATION DES COMPOSES SOUFRES REDUITS

De nombreux composés soufrés réduits peuvent être utilisés comme donneurs d'électrons par diverses bactéries sulfoxydantes, nommées parfois *incolores* pour les distinguer des bactéries sulfureuses vertes et pourpres contenant de la bactériochlorophylle (pigment).

Les bactéries chimiolithotrophes sulfoxydantes sont des organismes hautement spécialisés, n'entrant pas en compétition avec les bactéries hétérotrophes car ne dépendant pas d'une source de carbone organique. Il existe beaucoup de bactéries oxydant le soufre dans le groupe b des protéobactéries, dont un genre principal : *Thiobacillus*. *Thiobacillus* est un petit bacille Gram négatif, pouvant supporter des pH extrêmement acides. On retiendra surtout *Thiobacillus denitrificans*, qui est une bactérie anaérobie facultative, pouvant vivre en présence ou absence d'O₂

- **L'énergétique de l'oxydation du soufre**

Les composés soufrés les plus couramment utilisés comme donneurs d'électrons sont l'hydrogène sulfuré (H₂S), le soufre élémentaire (S⁰) et le thiosulfate (S₂O₃²⁻). Le produit final de l'oxydation des composés soufrés est le plus souvent l'ion sulfate (SO₄²⁻), et le nombre total d'électrons impliqués entre H₂S (degré d'oxydation -2) et le sulfate (degré d'oxydation +6) est de 8. L'utilisation de l'un des intermédiaires de l'oxydation du soufre produit moins d'énergie :



L'oxydation du composé soufré le plus fréquemment réduit (H₂S) se déroule en plusieurs étapes et la première donne du soufre élémentaire S⁰. Quelques bactéries oxydant H₂S

déposent le S° à l'intérieur de la cellule. Le soufre ainsi déposé constitue une réserve d'énergie. Lorsque H₂S aura été épuisé, de l'énergie supplémentaire sera obtenue de l'oxydation du soufre en sulfate.

L'un des produits des réactions d'oxydation du soufre est H⁺. La production de protons diminue le pH. En conséquence, l'un des résultats de l'oxydation du soufre est l'acidification du milieu. L'acide ainsi formé est un acide fort, l'acide sulfurique H₂SO₄, et les bactéries sulfoxydantes sont souvent capables d'entraîner une réduction du pH du milieu.

IV-3 OXYDATION DU FER

L'oxydation aérobie du fer de l'état ferreux (Fe²⁺) à l'état ferrique (Fe³⁺) est une réaction génératrice d'énergie pour certains procaryotes ; cette oxydation libère seulement une faible quantité d'énergie, et pour cette raison les ferrobactéries doivent oxyder de grandes quantités de fer afin d'assurer leur croissance. Le fer ferrique produit forme des précipités insolubles d'hydroxydes ferriques [Fe(OH)₃] dans l'eau. Ceci est dû en partie au fait qu'à pH neutre, le fer ferreux est rapidement oxydé en fer ferrique par des processus abiotiques. Il est ainsi stable pour de longues périodes seulement en conditions anoxiques. Cependant, à pH acide, le fer ferreux est stable en conditions oxygénées. Cela explique pourquoi la plupart des bactéries ferro-oxydantes sont des acidophiles obligatoires.

Les bactéries ferro-oxydantes les mieux connues, *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans* peuvent toutes deux croître en autotrophie en utilisant le fer ferreux comme donneur d'électrons. Les deux espèces peuvent croître à des pH inférieurs à 1. Ces organismes sont très communs dans des environnements soumis à des pollutions acides comme les déchets de mines de charbon. *Ferroplasma*, du domaine des *Archaea*, est un organisme ferro-oxydant extrêmement acidophile, qui est même capable de croître à des valeurs de pH inférieurs à 0.

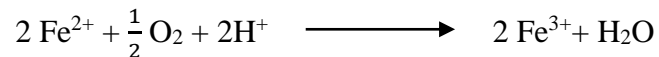
Malgré l'instabilité de Fe²⁺ à pH neutre, il existe de nombreuses bactéries ferro-oxydantes qui vivent dans de tels environnements, mais en fait, il s'agit de zones dans lesquelles le fer ferreux passe de conditions anoxiques à des conditions oxygénées. Aux interfaces entre ces zones, les ferrobactéries peuvent oxyder Fe²⁺ lorsqu'il vient d'une zone anaérobie, avant qu'il ne s'oxyde spontanément. *Gallionella ferruginea* et *Sphaerotilus natans* sont de bons exemples de ces organismes vivant aux interfaces. On les rencontre typiquement mélangés aux dépôts caractéristiques qu'ils forment.

- **L'oxydation du fer et énergie**

La bioénergétique de l'oxydation du fer par *Acidithiobacillus ferrooxidans* est intéressante en raison de la valeur très positive du potentiel de réduction du couple Fe³⁺/Fe²⁺ (+0,77 V à pH 2). La chaîne respiratoire d'*A. Ferrooxidans* contient des cytochromes de types c et a, ainsi qu'une protéine périplasmique contenant du cuivre, la rusticyanine. Le potentiel de réduction du couple Fe³⁺/Fe²⁺ étant très élevé, le chemin parcouru par les électrons jusqu'à l'oxygène ($\frac{1}{2}$ O₂/H₂O, E₀' = + 0,82 V) est forcément très court. L'oxydation du fer commence dans le périplasma où la rusticyanine oxyde Fe²⁺ en Fe³⁺, une transition qui implique un électron. Cette protéine réduit alors le cytochrome c, qui réduit ensuite le cytochrome a. Ce dernier interagit directement avec O₂ pour former H₂O. L'ATP est alors synthétisé par les ATPases membranaires. Les quantités d'ATP produites sont faibles en raison du potentiel élevé du donneur d'électrons. + (La synthèse d'énergie liée au potentiel électrochimique des transporteurs d'électrons sera expliquée ultérieurement).

En raison du fort gradient de protons naturels de part et d'autre de la membrane d'*A. Ferrooxidans* (le périplasma est à pH 1-2, le cytoplasme à pH 5.5-6), les protons entrant dans le cytoplasme via les ATPases doivent être consommés afin de maintenir le pH interne dans des

limites acceptables. Les protons sont consommés durant la production de H₂O, mais cette réaction nécessite aussi des électrons. Ils proviennent du fer selon la réaction :



Ainsi, tant que *A. ferrooxidans* dispose de Fe²⁺, la synthèse d'ATP peut se produire aux dépens de la force proton-motrice existant de part et d'autre de la membrane.

L'autotrophie chez *A. ferrooxidans* s'effectue via le cycle de Calvin. En raison de la forte valeur du potentiel de réduction du donneur d'électrons, une grande quantité d'énergie est consommée dans les réactions **de flux inverse d'électrons** pour l'obtention du pouvoir réducteur (NADH) nécessaire à la fixation du CO₂. Aussi, la production d'une faible quantité d'énergie couplée à une grande demande pour la biosynthèse fait que *A. ferrooxidans* doit oxyder de grandes quantités de Fe²⁺ pour produire une faible quantité de matériel cellulaire. Pour cette raison, dans les environnements où vivent les bactéries ferro-oxydantes acidophiles, leur présence n'est pas indiquée par la formation de matériel cellulaire abondant, mais par la présence de grandes quantités de précipités de fer ferrique.

IV-4 OXYDATION AEROBIE DES COMPOSES AZOTES

Les composés inorganiques azotés utilisés le plus communément comme donneur d'électrons sont l'ammoniac (NH₃) et le nitrite (NO₂⁻). Ces composés sont oxydés en aérobiose par les bactéries nitrifiantes chimiolithotrophes, au cours du processus de nitrification. Les bactéries nitrifiantes sont largement distribuées dans les sols et les eaux. Un groupe de bactéries, les *nitrosantes* (dont le genre *Nitrosomonas*), oxyde l'ammoniac en nitrite, et un autre groupe, les *nitratantes* (dont le genre *Nitrobacter*), oxyde les nitrites en nitrate. L'oxydation complète de l'ammoniac en nitrate, ce qui implique huit électrons, est ainsi effectuée par deux groupes d'organismes fonctionnant de concert.

- **Energétique de la nitrification**

Les électrons venant des composés azotés entrent dans la chaîne de transport d'électrons, et un flux d'électrons établit une force proton-motrice couplée à la synthèse d'ATP. Cependant, en raison du potentiel de réduction de leur donneur d'électrons, les bactéries nitrifiantes sont confrontées à des problèmes de bioénergétiques semblables à ceux des chimiolithotrophes sulfo-oxydants. Le E₀' du couple NO₂⁻/NH₃ (première étape dans l'oxydation du NH₃) est + 0,34 V. Le E₀' du couple NO₃⁻/NO₂⁻ est même plus élevé, environ + 0,43 V. Ces potentiels relativement élevés signifient que les bactéries nitrifiantes doivent donner des électrons aux chaînes de transport d'électrons, à des étapes relativement tardives du processus. Ceci limite effectivement l'énergie libérée et la quantité d'ATP qui peut être produite par chaque paire d'électrons.

Les bactéries oxydant les nitrites emploient l'enzyme nitrite oxydoréductase pour oxyder les nitrites en nitrate, les électrons parcourant une très courte partie de la chaîne de transport d'électrons (en raison du potentiel élevé du couple NO₃⁻/NO₂⁻) vers l'oxydase terminale. Les cytochromes de type a et C sont présents dans la chaîne de transport d'électrons des nitrites oxydants, et la formation d'une force proton-motrice (qui permet la synthèse d'ATP) se produit grâce à l'activité des cytochromes aa₃. Comme dans le cas de l'oxydation du fer, seulement une petite quantité d'énergie est produite par cette réaction et le rendement de croissance des bactéries nitrifiantes est faible.

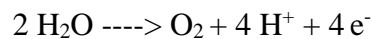
- **Le métabolisme du carbone chez les bactéries nitrifiantes**

Comme les chimolithotrophes sulfo et ferro-oxydants, les bactéries nitrifiantes aérobies emploient le cycle de Calvin pour la fixation du CO₂. Les besoins en ATP et en pouvoir réducteur de cette voie contraignent encore davantage un processus faiblement générateur d'énergie (NADH nécessaire au cycle de Calvin est formé via le chemin inverse d'électrons). Les contraintes énergétiques sont particulièrement sévères pour les nitrite-oxydants, et c'est peut être pour cette raison que la plupart des nitrite-oxydants peuvent aussi croître en chimioorganotrophie en utilisant du glucose et d'autres substrats organiques.

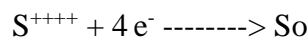
IV-4 OXYDATION DE L'EAU.

Les microorganismes qui oxydent l'eau pour obtenir de l'énergie sont les micro algues et les bactéries du groupe des cyanobactéries. Ces catégories de microorganismes possèdent les deux photosystèmes plus particulièrement le PSII qui est directement impliqués dans l'oxydation de l'eau en présence de la lumière. Tous les autres microorganismes photosynthétiques notamment les bactéries photosynthétiques ne possèdent que le PSI. Pour produire de l'énergie ces organismes ont besoin d'un donneur d'électrons différents de l'eau.

- L'émission d'une molécule d'O₂ demande l'oxydation de 2 molécules de H₂O ; il y a 4 électrons transférés.



- Il faut donc un corps S susceptible de les récupérer. Le corps S accepte donc 4 électrons à la fois.



- Or la capture d'un photon libère un électron de la chlorophylle et fait apparaître une seule charge positive à la fois ; donc le corps S (qui a récupéré les électrons de l'eau et les cède aux chlorophylles) doit donc accumuler successivement 4 charges positives correspondant à l'absorption successive de 4 photons (chaque électron cédé par le corps S sert à régénérer une molécule de chlorophylle)

