

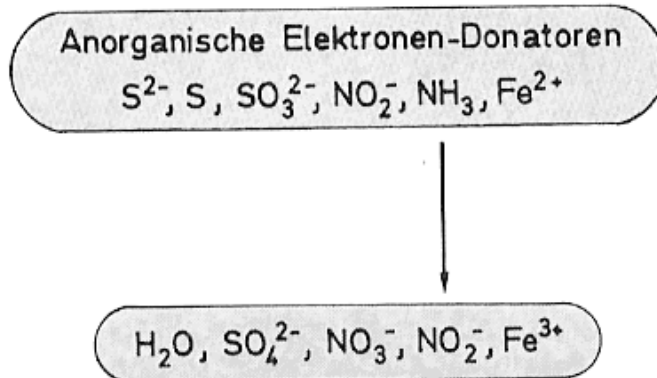


Nitrifikanten – Produzenten – Chemosynthese – Produktion von Biomasse ohne Licht

Wichtige Punkte		
Chemosynthese durch Nitrifikanten	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ oder NO_2^- zu NO_3^- 	<ul style="list-style-type: none"> • Bedeutung für das Ökosystem/ Bezug zum Stickstoffkreislauf, z.B. Abbildung Linder/ Grafik S. 101 herstellen (um welchen Schritt geht es?) • Allgemein: Was sind chemoautotrophe Organismen? • Beispiele Nitrobacter und Nitrosomonas; Steckbrief (Vorkommen, Aussehen, etc.) • Vergleich zur Photosynthese wie z.B. Elektronengewinnung, CO_2-Fixierung, Kreislauf der Reduktionsäquivalente, ATP-Gewinnung,...

Chemoautolithotrophe Produzenten unterscheiden sich von pflanzlichen Produzenten, die Photosynthese betreiben, dadurch, dass sie Elektronen und ATP durch eine andere Reaktion als die Lichtreaktion gewinnen. Die Dunkelreaktion, bei der CO_2 fixiert (eingefangen) und durch das wichtige Enzym RubisCO an einen C5-Körper gebunden wird und dadurch Zucker aufgebaut werden (Synthese), erfolgt wie bei den Pflanzen über den Calvin-Zyklus (siehe Kohlenstoffdioxid-Assimilation). Nitrifikanten betreiben Chemosynthese. Sie beziehen also im Gegensatz zu photosyntheseaktiven Pflanzen ihre Elektronen nicht aus dem Wasser. Sie gewinnen Elektronen und ATP aus anorganischen Elektronendonatoren wie z.B. bei den Nitrifikanten durch die Oxidation von NH_3 zu NO_2^- und weiter zu NO_3^- . Stickstoff wird dabei oxidiert, das heißt, es werden Elektronen entzogen. Vielleicht als Denkhilfe: Es werden irgendwie mehr O-Atome an den Stickstoff (N) gekoppelt (NH_3 ohne Sauerstoff-Atome; NO_2^- mit 2 Sauerstoff-Atomen, NO_3^- mit 3 Sauerstoff-Atomen)

Elektronenliefernde Prozesse verschiedener chemosynthetisch aktiver Bakterien:





10.4 Chemosynthese (Chemolithoautotrophie)

Wie bereits erwähnt (S. 281), gibt es unter den Bakterien einige Gruppen, die CO_2 als Kohlenstoffquelle für die Synthese organischer Verbindungen verwenden, für dessen Reduktion aber nicht die Photosynthese benutzen. Als Energiequelle dienen ihnen chemische Redox-Reaktionen, bei denen anorganische Substrate als Wasserstoffdonatoren genutzt werden. Diese Organismen sind also chemolithoautotroph.

In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß wir unter Oxidation nicht nur eine Aufnahme von Sauerstoff, sondern auch eine Abgabe von Wasserstoff bzw. eine Abgabe von Elektronen verstehen. Deshalb kann man für die in Tab. 10.1

⁴ Der Q_{10} -Wert ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit eines Prozesses und ist definiert durch die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung um 10°C . Temperaturunabhängige Prozesse haben einen Q_{10} von 1, d. h. eine Erhöhung der Temperatur ist auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluß. Chemische Prozesse haben einen Q_{10} von 2 oder mehr, d. h. ihre Reaktionsgeschwindigkeit wird durch 10°C Temperaturerhöhung auf das Doppelte oder sogar mehr gesteigert.



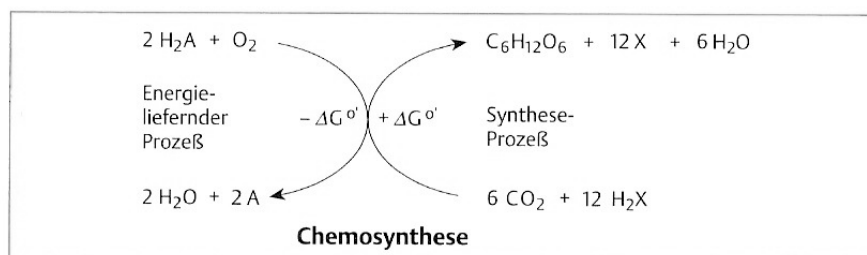
Tab. 10.1 Reaktionsgleichungen der verschiedenen Chemosynthesetypen bei verschiedenen Bakteriengattungen

Gruppe	Gattung	Reaktion	ΔG° (kJ/mol)
schwefeloxidierende Bakterien	<i>Beggiatoa</i>	$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	- 420
	<i>Thiobacillus</i>	$2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$	- 1170
Nitritbakterien	<i>Nitrosomonas</i>	$2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 541
Nitratbakterien	<i>Nitrobacter</i>	$2\text{HNO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3$	- 155
eisenoxidierende Bakterien	<i>Ferrobacillus</i>	$\text{Fe}^{2\oplus} \rightarrow \text{Fe}^{3\oplus} + \text{e}$	- 67
Knallgasbakterien	<i>Hydrogenomonas</i>	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	- 475

zusammengestellten Reaktionsgleichungen der verschiedenen Chemosynthesetypen ebensogut die Elektronenschreibweise benutzen.

Die freie Energie der Oxidationsvorgänge ist, wie Tab. 10.1 zeigt, von Fall zu Fall recht verschieden. Ist sie sehr niedrig, wie z.B. bei den eisenoxidierenden Bakterien, müssen große Mengen des Substrates umgesetzt werden, um den für die Synthese erforderlichen Energiebetrag bereitzustellen. Die nitrifizierenden Bakterien kommen stets miteinander vergesellschaftet vor, da die Nitratbakterien das durch die Nitritbakterien produzierte Nitrit zu Nitrat oxidieren, also das Stoffwechselprodukt eines anderen Organismus direkt weiterverwerten. Sie sind somit ein Musterbeispiel für eine **Parabiose**.

Verallgemeinernd kann man also sagen, daß in dem energieliefernden Prozeß ein in reduzierter Form vorliegendes Substrat der allgemeinen Formel H_2A unter Elektronenzug oxidiert wird. Da elementarer Sauerstoff als Elektronenakzeptor dient, entsteht Wasser. Wie das nachstehende Schema zeigt, ist der energieliefernde Vorgang mit dem Syntheseprozess gekoppelt, bei dem aus CO_2 und Wasserstoff organisches Material aufgebaut wird. Der Wasserstoff wird aus einem Wasserstoffdonator H_2X , der hierbei zu X oxidiert wird, abgespalten und auf NAD^{\oplus} übertragen, das hierdurch in $\text{NADH} + \text{H}^{\oplus}$ übergeht. Dieses schließlich reduziert das CO_2 .



Chemolithotrophe Bakterien, die ihre Zellenergie durch Oxidation anorganischer Substrate gewinnen (Kap. 11), sowie Cyanobakterien, sind autotroph und fixieren CO_2 . Mit wenigen Ausnahmen erfolgt die CO_2 -Fixierung über den Calvinzyklus, wie er auch in grünen Pflanzen verwirklicht ist. Das Schlüsselenzym hierfür ist die Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase („Rubisco“). Dieses Enzym liegt häufig in großen Mengen kristallin und von einer Proteinhülle umgeben als **Carboxysomen** im Cytoplasma der Bakterien vor. Die einschichtige Proteinhülle verleiht den Carboxysomen eine polyedrische Struktur. Carboxysomen sind in *Nitrosomonas*, *Thiobacillus* und vielen Cyanobakterien gefunden worden.



11.1 Ammonium- und Nitritoxidation: Nitrifikation

Im Zuge der aeroben oder anaeroben Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen wird der Stickstoff in Form von Ammonium freigesetzt. Es ist eine alte Erfahrung, daß bei der Kompostierung von Stalldung **Salpeter** gebildet wird; das an den Steinmauern der Dunggruben ausblühende Salz („sal petrae“) ist seit dem Mittelalter zur Herstellung des Schießpulvers verwendet worden. Nach alten Anweisungen wurden aus Erde, Kalkstein und organischen stickstoffhaltigen Substanzen in den Salpeterhütten Beete angelegt, die mit Urin und Blut begossen und gut durchlüftet gehalten wurden. Das beim mikrobiellen Abbau des organischen Materials freigewordene Ammonium diffundierte in die Deckerde und wurde dort in Gegenwart des Luftsauerstoffs zu Nitrat oxidiert. Die Deckerde diente den Salpetersiedern als Ausgangsmaterial; sie wurde mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung wurde zur Gewinnung des Salpeters eingedampft.

Die Umsetzung von Ammonium zu Nitrat, die Nitrifikation, wird sowohl im Boden als auch im Wasser von den nitrifizierenden Bakterien („Salpeterbakterien“) bewirkt. Es ist kein Bakterium bekannt, das Ammonium direkt zu Nitrat umsetzt; vielmehr sind an dieser Oxidation zwei Bakteriengruppen beteiligt. Die Ammoniumoxidierer bilden Nitrit und die Nitritoxidierer bilden Nitrat.

Die bekanntesten Arten sind *Nitrosomonas europaea* und *Nitrobacter winogradskyi* (Tab. 11.1). Nach neuen Untersuchungen sind Arten von *Nitrosolobus* und nicht *Nitrosomonas* die vorherrschenden Nitrifizierer landwirtschaftlich genutzter Böden. Beide Gattungen sind auf die formulierten Oxidationsleistungen streng spezialisiert. Der Ammoniumoxidant bietet dem Nitritoxidanten das Substrat. Da hohe Ammoniumkonzentrationen in alkalischen Böden auf *Nitrobacter* toxisch wirken, verbessert *Nitrosomonas* zugleich die Lebensbedingungen für *Nitrobacter*, indem er Ammonium verbraucht und Säure bildet (ein Kation in ein Anion überführt).

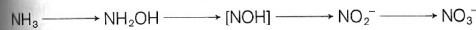
Die **Nitrifikanten** sind Gram-negative Bakterien, die zur Familie der Nitrospiraceae zusammengefaßt werden. *Nitrosomonas europaea* ist ein

Tab. 11.1 Nitrifizierende Bakterien

Ammoniumoxidierer (Nitroso-)	Nitritoxidierer (Nitro-)
$\text{NH}_4^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_3^-$
<i>Nitrosomonas europaea</i>	<i>Nitrobacter winogradskyi</i>
<i>Nitrosococcus oceanus</i>	<i>Nitrobacter agilis</i>
<i>Nitrospira briensis</i>	<i>Nitrospina gracilis</i>
<i>Nitrosolobus multiformis</i>	<i>Nitrococcus mobilis</i>

ovales, polar begeißeltes Bacterium. An marinen Standorten ist anscheinend *Nitrosococcus oceanus* (Abb. 2.22) für die Ammoniumoxidation verantwortlich. Die nitrifizierenden Bakterien lassen sich in rein mineralischen Nährlösungen heranzüchten, wachsen jedoch langsam mit Generationszeiten von 10–20 Stunden. Die Nitrifikanten galten bisher als obligat chemolithoautotroph und vermochten dem Nährboden zugesetzte organische Substrate nicht zu verwerten. Die strikte Abstinenz wird zunehmend in Zweifel gestellt und eingehend untersucht. Beispielsweise vermochte *N. winogradskyi* der mineralischen Nährlösung zugesetztes Acetat in die Zellsubstanz (Protein, Poly-β-hydroxybuttersäure) einzubauen.

Reaktionsschritte der Oxidation von Ammonium. Ammonium wird wahrscheinlich über folgende Zwischenstufen oxidiert:



Der erste Schritt ist endergon und wird durch eine *Ammonium-Monooxygenase* katalysiert; das O-Atom des NH_2OH stammt aus molekularem Sauerstoff. Der zweite Schritt wird durch eine *Hydroxylamin-Oxidoreductase* katalysiert. Bei der Nitritoxidation werden die Elektronen auf ein Cytochrom a_1 übertragen. Nur die Oxidationsschritte von Hydroxylamin zu Nitrit und von Nitrit zu Nitrat sind energetisch nutzbar.

Die Rolle der Nitrifikation im Boden. In gut durchlüfteten Böden werden die bei der Mineralisation stickstoffhaltiger Substanzen freiwerdenden Ammonium-Ionen rasch oxidiert; die Überführung eines Kations in ein Anion bewirkt eine Ansäuerung des Bodens und damit eine Steigerung der Löslichkeit von Mineralien (Kalium, Magnesium, Calcium und Phosphat). In der nitrifizierenden Mikroflora sah man daher einen wesentlichen Faktor für die Fruchtbarkeit der Böden. Diese Vorstellung hat sich gewandelt. Ammonium-Ionen werden im Boden ungleich besser festgehalten als Nitrat, insbesondere durch Adsorption an Tonmineralien und mehr oder weniger feste Bindung an und in Humusbestandteilen; Nitrat wird leicht ausgewaschen. Es wurde daher bereits versucht, die Nitrifikation auf landwirtschaftlichen Nutzflächen zu unterdrücken, und man ist auf der Suche nach Agenzien, die spezifisch das Wachstum der Nitrifikanten hemmen und sich als Stickstoff-Erhalter („N-serve“ = 2-Chlor-6-(trichlormethyl)-pyridin) auch in der Praxis anwenden lassen.

Allerdings sind Wachstum und Stoffwechsel der autotrophen nitrifizierenden Bakterien nur im Bereich zwischen pH 7 und 8 optimal. Der pH-Bereich der vollständigen Nitrifikation von Ammonium zu Nitrat ist dadurch sehr eng, weil freies Ammonium (im alkalischen Bereich) und salpetrige Säure (im sauren Bereich) auf *Nitrobacter* toxisch wirken. Die Konzentrationen an freiem NH_3 und freier NH_2O_2 sind bekanntermaßen pH-abhängig.

Nitrifikation, Nitrifizierung (Aus <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/n/nitrifikation.htm>)

(lat. nitrogénium = Stickstoff; lat. fácere = machen, tun) Die Nitrifikation ist die Umsetzung von Ammoniak bzw. Ammonium zu Nitrat. Sie wird im natürlichen Gewässer und bei der biologischen Abwasserreinigung von Nitrifikanten durchgeführt. Bisher wurde noch kein Bakterium identifiziert, das Ammonium direkt bis hin zum Nitrat oxidieren könnte; vielmehr sind an der Oxidation zwei Arten beteiligt:

Die Ammoniumoxidierer (Nitrosomonas) wandeln durch biochemische Oxidation (pH-Wert abhängig) über diverse Zwischenprodukte zu Nitrit.

Die Nitritoxidierer (Nitrobacter) oxidieren das entstandene Nitrit weiter zum Endprodukt Nitrat.

Ammonium und Nitrit wirken hierbei als Elektronendonatoren.

Die Nitrifikation ist eine Reaktion mit sehr hohem Sauerstoffbedarf, der extern zugeführt werden muss, da die Nitrifikanten zu den aeroben Bakterien gehören, weil sie Sauerstoff als Elektronenakzeptor benötigen. Als Kohlenstoffquelle nutzen sie organisches Kohlendioxid. Eine schnell Umwandlung der Nitritsalze durch die Bakterien ist lebensnotwendig, da Nitrit für höhere Organismen bei niedrigem pH-Wert giftig wirkt.

Beim Betrieb von Nitrifikationsanlagen ist zu beachten, dass immer nur die nichtionische Form der Stickstoffverbindungen (Ammoniak, salpetrige Säure) als Elektronendonator verwendet werden kann. Das Verhältnis zwischen den ionischen und nichtionischen Formen der Verbindungen ist vom pH-Wert abhängig. Dieses wird auch durch den Prozess selbst beeinflusst und Bedarf u.U. einer pH-Wert-Regelung. Im Zuge der Ammonium-Oxidation werden allerdings H^+ -Ionen frei und damit besteht die Gefahr einer Senkung des pH-Werts.

Das in zwei Stufen untergliederte Nitrifikationsprozess kann folgendermaßen beschrieben werden:

1. Stufe: Oxidation des Ammoniums zu Nitrit.

Dazu muss zuerst die Umwandlung des Ammonium-Ions über die vom Enzym



Ammoniummonooxygenase (AMO) katalysierte Reaktion zum Hydroxylamin erfolgen. Im Anschluss daran wird das gebildete Hydroxylamin durch die Hydroxylaminoxidoreduktase (HAO) in das Endprodukt der ersten Stufe, das Nitrit, umgebaut.

Diese beiden Reaktionsschritte führen Bakterien aus, die allgemein als Ammoniumoxidanten bezeichnet werden. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist Nitrosomonas.

2. Stufe: Oxidation des Nitrits zu Nitrat.

In der zweiten Stufe erfolgt dann die Umwandlung des entstandenen Nitritstickstoffs in seine höhere Oxidationsstufe, dem Nitrat. Repräsentativer Mikroorganismus dieses Schritts ist Nitrobacter.

Beide Schritte zusammen werden als Nitrifikation bezeichnet. Dabei nutzen die beteiligten Mikroorganismen die Ausgangsverbindungen Ammonium bzw. Nitrit zur Veratmung mit Sauerstoff.

Die Lebensweise der beteiligten Mikroorganismen wird als Chemolithotrophie bezeichnet. Der oben beschriebene Sachverhalt führt zu Problemen in natürlichen Gewässern, die mit großen Mengen an Stickstoff belastet werden. Durch die Oxidation von Ammonium zu Nitrat wird zum einen der Sauerstoffgehalt im Wasser des Gewässers verändert. Hierbei werden 4,5 mg Sauerstoff pro 1 mg Ammonium-Stickstoff verbraucht. Dies kann zu Sauerstoffdefizit und, so wie die Umwandlung von Ammonium zu Ammoniak, zum Fischsterben beitragen. Zum anderen entsteht wegen der steigenden Nutzung von Oberflächengewässern für die Trinkwasserversorgung ein weiteres Problem. Nitrat-Konzentrationen von über 10 mg/L Trinkwasser können bei Säuglingen zu erheblichen gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen. Dies beruht weniger auf der Primärtoxizität des Nitrates, sondern auf der möglichen Reduktion zu Nitrit durch die im Körper ansässigen Bakterien.

Ökologische und praktische Bedeutung der Nitrifikation

Die weite Verbreitung der nitrifizierenden Bakterien belegt, dass diese Mikroorganismen eine wichtige Rolle im **Stoffkreislauf** spielen. In der modernen **Abwasserbehandlung** hat sich die Stickstoffeliminierung über eine Kombination von nitrifizierenden und denitrifizierenden Stufen als Standardverfahren durchgesetzt. Dabei wird das Ammonium aus dem Abbau von Biomasse zunächst unter **oxischen** Bedingungen von den **Nitrifizierern** zu Nitrat oxidiert und anschließend unter **anoxischen** Bedingungen durch **Denitrifikanten** zu Stickstoff reduziert, der in die Atmosphäre abgegeben wird. Die Nitrifikation läuft bei geringer Konzentration von verwertbaren organischen Verbindungen am effizientesten, während für eine effiziente Denitrifikation organische Substanz in größerer Menge vorhanden sein muss. Effektive Stickstoffeliminierung in Kläranlagen ist deshalb abhängig von der Prozessführung und kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Beispielsweise wird Abwasser aus der kohlenstoffarmen Nitrifikationsstufe in einer Rücklaufschleife in das vorgeschaltete Denitrifikationsbecken geleitet, in dem noch abbaubare Kohlenstoffverbindungen für die anaerobe Atmung vorhanden sind (Abb. 11.9).

In der **Landwirtschaft** ist die Nitrifikation unerwünscht, da das Ammoniumkation aus Düngemitteln viel langsamer aus dem Boden ausgewaschen wird als das Nitratkation, in das es durch die Aktivität der Nitrifikanten umgesetzt wird (vgl. Humusstoffe, Kap. 10.4.). Als Gegenmaßnahme steht zur Diskussion, Düngemitteln Zusatzstoffe beizumischen, welche die Aktivität der Nitrifizierer unterdrücken und so den Stickstoffverlust hinauszögern (z. B. 2-Chlor-6-(trichlormethyl)-pyridin).

Schließlich spielen die Nitrifizierer auch eine bedeutende Rolle bei der **Zerstörung von Gebäuden und Denkmälern** (Abb. 11.10). Ammoniak oder Stickoxide aus der Luft werden dabei von nitrifizierenden Bakterien, die sich als Biofilm auf oder unter der Oberfläche des porösen Gesteins ansiedeln, zu Salpetersäure oxidiert. Da heutzutage in den Abgasen große Mengen Stickoxide freigesetzt werden, führt dies zu erheblichen Korrosionserscheinungen und Instandhaltungskosten.



Aus: http://books.google.de/books?id=m9cKJgRxPbsC&pg=PA330&lp=PA330&dq=nitrobacter+Calvin-Zyklus&source=bl&ots=uo0Ba89vIV&sig=EUxufIN2PHbWGrbP3XPGc5o9y0&hl=de&sa=X&oi=book_result&resnum=1&ct=result#PPA332,M1