

ОГЛЯДИ

УДК 579.[266.4:846.2]:57.017.723

**СІРКОВЕ ДИХАННЯ У ПРОКАРІОТ**

**О. Чайка, Т. Перетятко, С. Гудзь**

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Грушевського, 4, Львів 79005, Україна  
e-mail: O-Chajka@i.ua*

Розглянуто здатність прокаріот використовувати елементну та полісульфідну сірку як акцептори електронів. Узагальнено результати досліджень шляхів відновлення сірки бактеріями й археями. Описані механізми сіркового дихання у *Wolinella succinogenes*, *Salmonella enterica*, *Shewanella* sp., *Thermotoga neapolitana*, *Desulfuromonas acetoxidans*, *Pyrococcus furiosus*, *Pyrodictium* sp. Представлено результати про розповсюдження сірковідновлювальних бактерій у водоймах Язівського сіркового родовища (Прикарпаття, Україна).

*Ключові слова:* сірковідновлювальні бактерії, елементна сірка, полісульфід, сульфурредуктаза, полісульфідредуктаза.

Сульфур як один із біогенних елементів міститься у складі всіх живих організмів. Він входить до складу амінокислот (0,8–2,4%), вітамінів, коферментів, а також рослинних ефірних олій. Тому кругообіг Сульфуру має важливе значення для підтримання життя на Землі. У великих кількостях його сполуки наявні в земній корі, кам'яному вугіллі, сланцях, нафті, природних газах. Сульфур – елемент зі змінною валентністю, тому він може вступати у різноманітні хімічні та біохімічні окисно-відновні реакції. Переважна більшість таких реакцій у природі відбувається за участю живих організмів. Значення цих реакцій для різних організмів неоднакове – для одних окиснення відновлених сполук сірки є джерелом енергії, для інших продукти окиснення цих реакцій використовуються у процесах катаболізму [2], при цьому мікроорганізми утилізують різноманітні органічні сполуки і молекулярний водень, використовуючи як кінцеві акцептори електронів у процесах анаеробного дихання різні сульфурвмісні сполуки (сульфат, сульфід, тіосульфат, органічні сульфоксиди, елементну сірку, полісульфіди, органічні дисульфіди тощо) і відновлюють їх здебільшого до гідроген сульфід. Вони відіграють важливу роль у кругообігу Сульфуру в природі [4, 28]. Центральну ланку біогеохімічного циклу Сульфуру займає мікробіологічне відновлення елементної сірки [13]. Елементна сірка слугує джерелом енергії для сірковідновлювальних бактерій і архей [17].

Сіркове дихання у бактерій відбувається двома шляхами, обидва з яких лежать в основі внутрішньоклітинного циклу Сульфуру [13]. У першому випадку, який описаний у бактерій роду *Salmonella*, тіосульфат відновлюється до сульфіді та сульфіту. Сульфід дифундує з клітин бактерій і взаємодіє з позаклітинною сіркою, утворюючи тіосульфат, який, підтримуючи внутрішньоклітинний цикл Сульфуру, повертається у периплазматичний простір і відновлюється. У другому випадку, який описаний у бактерій *Wolinella succinogenes*, розчинна полісульфідна сірка, поступово відновлюється у периплазмі до гідроген сульфіді. Подібно до першого шляху, утворений сульфід дифундує з клітин бактерій і взаємодіє з позаклітинною елементною сіркою, утворюючи додатковий пул полісульфіді, який повертається у периплазму і відновлюється для підтримки аналогічного внутрішньоклітинного циклу Сульфуру [13].

**Сіркове і полісульфідне дихання**

Здатність відновлювати сірку, використовуючи молекулярний водень або органічні субстрати як донори електронів, широко розповсюджена серед бактерій і архей (табл. 1). Більшість цих організмів – гіпертермофіли і належать до домену *Archaea*. Мезофільні й термофільні сірководновідновлювальні бактерії здебільшого належать до домену *Bacteria*. Місцем їх перебування є переважно безкисневі осади морських і прісноводних водойм [4, 14, 28].

Таблиця 1

Бактерії й археї, що здійснюють сіркове дихання [28]

Бактерії й археї	T <sub>опт</sub> , °C	pH <sub>опт</sub>	Акцептор електронів	Донор електронів
<b>Домен <i>Archaea</i></b>				
<b>Тип <i>Crenarcheota</i>:</b>				
<i>Acidianus</i>	70–90	1,5–2,0	S <sup>0</sup> , O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> , в присутності O <sub>2</sub> окиснюють сірку
<i>Stygiolobus</i>	80	2,5–3,0	S <sup>0</sup> , O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
<i>Pyrobaculum</i>	102	6,0	S <sup>0</sup> , O <sub>2</sub> , тіосульфат, сульфід, L- цистеїн, глутатіон	H <sub>2</sub> , пептон, дріжджовий екстракт
<i>Thermofilum</i>	85–90	5,0–6,0	S <sup>0</sup>	Пептиди
<i>Thermoproteus</i>	85–90	5,0–6,5	S <sup>0</sup> , тіосульфат, сульфід	H <sub>2</sub> , пептиди, мальтоза, форміат, фумарат, етанол, малат, метанол, амілопектин
<i>Desulfurococcus</i>	85–90	6,0–6,4	S <sup>0</sup> , тіосульфат, сульфід	Пептиди, пектин, глікоген, дріжджовий екстракт
<i>Ignicoccus</i>	90	5,5–6,0	S <sup>0</sup>	H <sub>2</sub>
<i>Pyrodictium</i>	105	5,5–6,0	S <sup>0</sup>	H <sub>2</sub>
<i>Stetteria</i>	95	6,0	S <sup>0</sup> , тіосульфат	H <sub>2</sub> , дріжджовий екстракт
<i>Thermodiscus</i>	88	5,5	S <sup>0</sup>	H <sub>2</sub> , дріжджовий екстракт
<i>Thermosphaera</i>	85	6,5	S <sup>0</sup>	Дріжджовий екстракт, пептон
<i>Staphylothermus</i>	92	6,5	S <sup>0</sup>	Пептон, екстракт м'яса і дріжджів
<i>Hyperthermus</i>	95–107	7,0	S <sup>0</sup>	Триптон, пептон
<b>Тип <i>Euryarcheota</i>:</b>				
<i>Pyrococcus</i>	96–100	6,8–7,0	S <sup>0</sup>	Мальтоза, піруват, амінокислоти, пептон, дріжджовий екстракт
<i>Thermococcus</i>	75–88	5,8–9,0	S <sup>0</sup>	Пептиди, амінокислоти, піруват, пептон
<i>Caldococcus</i>	88	6,4	S <sup>0</sup>	Пептиди
<i>Thermoplasma</i>	59	1,0–2,0	S <sup>0</sup>	Екстракт дріжджів, м'яса і бактерій
<b>Домен <i>Bacteria</i></b>				
<i>Aquifex</i>	85	6,8	S <sup>0</sup> , O <sub>2</sub> , нітрат	H <sub>2</sub> , в присутності кисню використовують елементну сірку, тіосульфат
<i>Ammonifex</i>	70	7,5	S <sup>0</sup> , сульфат, нітрат	H <sub>2</sub> , форміат, піруват
<i>Desulfurobacterium</i>	70	6,0	S <sup>0</sup> , тіосульфат, сульфід, нітрат	H <sub>2</sub> , анілін
<i>Desulfuromonas</i>	37	7,5	S <sup>0</sup> , фумарат, малат	Ацетат, піруват, етанол, бутанол, сукцинат
<i>Desulfuromusa</i>	35	6,5–7,0	S <sup>0</sup> , фумарат, малат	Ацетат, пропіонат, цитрат, піруват, лактат, оксалоацетат, сукцинат, маланат
<i>Desulfurella</i>	55	7,0	S <sup>0</sup>	Ацетат, піруват, етанол, бутанол, сукцинат, пальмітат, стеарат

<i>Desulfovibrio</i>	37	7,2	S <sup>0</sup> , тіосульфат, сульфід, сульфат	Органічні кислоти, спирти
<i>Fervidobacterium</i>	65–70	6,5–7,0	S <sup>0</sup>	Цукри, піруват, дріжджовий екстракт
<i>Geobacter</i>	35	6,5–7,0	S <sup>0</sup> , фумарат, малат, Fe (III), Co (III)	Ацетат, H <sub>2</sub>
<i>Pelobacter</i>	37	6,5–7,0	S <sup>0</sup> , Fe (III)	H <sub>2</sub> , етанол, форміат, 2,3-бутандіол, ацетіон, етиленгліколь
<i>Shewanella</i>	30	6,5–7,0	S <sup>0</sup> , O <sub>2</sub>	Лактат
<i>Sulfospirillum</i>	37	6,5–7,5	S <sup>0</sup> , O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , форміат, піруват, лактат, α-кетоглутарат, глутамат, дріжджовий екстракт, ацетат, пропіонат, сукцинат, малат
<i>Thermotoga</i>	66–80	6,5–7,5	S <sup>0</sup> , Fe (III), тіосульфат	Цукри, пептон, дріжджовий екстракт, метанол
<i>Thermosipho</i>	70–75	6,5–7,5	S <sup>0</sup>	Дріжджовий екстракт, пептон, глюкоза, крохмаль, мальтоза, лактоза, целобіоза, галактоза
<i>Wolinella</i>	37	8,5	S <sup>0</sup> , тіосульфат, сульфід, фумарат, нітрат, O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , форміат, лактат
<i>Salmonella</i>	25–28	7,0	S <sup>0</sup> , тіосульфат, тетратіонат, нітрат	Пептон, глюкоза, м'ясний екстракт

Серед сірковідновлювальних бактерій і архей описані представники родів *Acidianus* [51, 61], *Stygiolobus* [62], *Thermoproteus*, *Pyrobaculum* [56], *Ignicoccus* [31], *Pyrodictium* [64], *Wolinella* [67], *Desulfuromonas* [48], *Ammonifex* [45] і *Desulforbacterium* [59], які здатні одержувати енергію у процесі сіркового дихання [28]. Археї, що належать до родів *Desulfurococcus* [47], *Staphylothermus* [7], *Hyperthermus*, *Thermococcus*, *Pyrococcus* і бактерії родин *Thermotoga*, *Thermosipho*, *Fervidobacterium* одержують енергію виключно за рахунок сіркового дихання [28]. Гіпертермофільні бактерії *Aquifex pyrophilus*, що належать до аеробних хемолітоавтотрофів, і використовують елементну сірку за наявності гідрогену і тіосульфату, відновлюють кисень і нітрат, нагромаджуючи у середовищі значну кількість гідроген сульфід у експоненціальній фазі росту [28]. У деяких гетеротрофних бактерій, таких як *Pyrococcus furiosus* і *Thermotoga maritima*, елементна сірка виконує роль додаткового електронного депо. У багатьох організмів, зокрема у *Aquifex pyrophilus* і у метаногенів, метаболічна функція сіркового дихання остаточно не з'ясована [28].

Елементна сірка малорозчинна у воді (5 мг/л при 25°C) [12, 28, 58]. У водному середовищі вона може перебувати у гідрофільній формі, асоційованій з малими кількостями оксополук, таких, як політіонати (O<sub>3</sub>S-S<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub>), які більш розчинні у воді [58, 65]. Інша форма розчинної сірки – полісульфід – формується при розчиненні елементної сірки у водному розчині сульфіді [25, 28, 58, 65]. У середовищі з нейтральним значенням рН переважає тетрасульфід (S<sub>4</sub><sup>2-</sup>) і пентасульфід (S<sub>5</sub><sup>2-</sup>), які перебувають у динамічній рівновазі між собою. Однак невідомо, який із цих двох полісульфідів є домінуючим субстратом для полісульфідредуктази – ключового ферменту сіркового дихання [28, 53, 71]. Невідомо також, розчинна чи колоїдна сірка є домінуючим субстратом для сірковідновлювальних бактерій при дисиміляційному відновленні сірки [21, 72]. Оскільки елементна сірка швидко перетворюється до полісульфіді у водному розчині сульфіді, який є кінцевим продуктом сіркового дихання. Припускають, що полісульфід є інтермедіатом у сірковому диханні. Ця думка підтверджується тим, що полісульфід може бути інтермедіатом у сірковому диханні для більшості досліджених сірковідновлювальних бактерій (табл. 2) [28]. Р. Шаудер і Е. Мюлер

показали, що максимальна концентрація полісульфіду у водному розчині елементної сірки та сульфїду утворюється при нейтральному значенні рН і температурі приблизно 90°C. Насиченість розчину зменшується у два рази, коли значення рН знижується від 7 до 6 і зростає в 10 разів при підвищенні температури від 37 до 90°C. Усі сірковідновлювальні бактерії, які належать до домену *Bacteria*, і більшість помірно ацидофільних архей відновлюють сірку через полісульфід. Винятком у межах цієї групи є *Thermoproteus tenax*, що росте при рН 5,5 (табл. 2). За цих умов бактерії здатні продукувати лише 10 мкМ полісульфіду [58].

Таблиця 2

Максимальна концентрація полісульфіду за оптимальних умов росту у різних сірковідновлювальних бактерій [28]

Бактерії й археї	T <sub>опт</sub> , °C	pH <sub>опт</sub>	S <sup>0</sup> , мкМ
<b>Bacteria</b> <i>Desulfuromonas acetoxidans</i>	30	7,5	210
<i>Desulfovibrio baculatus</i>	37	7,2	140
<i>Sulfurospirillum deleyianum</i>	37	7,2	140
<i>Wolinella succinogenes</i>	37	8,5	3340
<i>Desulfurella acetivorans</i>	55	7,0	220
<i>Thermotoga maritima</i>	80	6,5	160
<b>Archea</b> <i>Thermococcus</i>	85	6	34
<i>Pyrococcus</i>	100	6–6,5	68
<i>Thermoproteus tenax</i>	85	5,5	0,8
<i>Pyrobaculum</i>	100	6	68
<i>Desulfurococcus</i>	90	6,5	255
<i>Pyrodictium</i>	100	6,5	400
<i>Pyrobaculum</i>	100	6	68
<i>Desulfurococcus</i>	90	6,5	255
<i>Acidianus</i>	70–90	2	<10 <sup>-3</sup>

Деякі бактерії ростуть, використовуючи сірку у вигляді полісульфідів [28]. До них належать ацидофільні бактерії, які ростуть при температурі близько 90°C і рН 2. Середовище існування ацидофільних бактерій не може містити достатньої кількості полісульфіду для редукції полісульфідів, що відбувається зовні цитоплазматичної мембрани [28]. У *Wolinella succinogenes* відновлення полісульфіду відбувається у периплазмі, оскільки полісульфідредуктаза міститься на зовнішньому боці цитоплазматичної мембрани [28, 39, 53, 71], а у гіпертермофільних хемолітоавтотрофних бактерій *Aquifex aeolicus* відновлення сірки відбувається у цитоплазмі [27]. Орієнтація відповідних ферментів у інших сірковідновлювальних бактерій не описана. У гіпертермофільних археобактерій *P. furiosus* виявлено цитоплазматичний фермент, який каталізує відновлення полісульфіду, окиснюючи при цьому ферредоксин або молекулярний водень [6]. Можливо, у ацидофільних архей відновлення полісульфіду відбувається також у цитоплазмі. Припускають, що елементна сірка дифундує через цитоплазматичну мембрану, і полісульфід утворюється у цитоплазмі клітини. Швидкість дифузії елементної сірки через цитоплазматичну мембрану у ацидофільних археїв невідома [28].

#### Відновлення сірки мезофільними бактеріями

*Сіркове дихання у Wolinella succinogenes.* Клітини *W. succinogenes* мають спіральну форму, прямі або вигнуті палички із заокругленими чи загостреними кінцями. Їхні розміри становлять 0,5–1,0 x 2–6 мкм. Спор не утворюють. Рухомі, мають один полярний джгутик [25, 63]. Використовують молекулярний водень або форміат як донор електронів, а фумарат, полісульфід, нітрат, нітрит чи диметилсульфоксид – у ролі акцепторів електро-

нів [21, 28, 37]. У процесі росту форміат окиснюють до  $H_2$  і  $CO_2$ , а фумарат і полісульфід відновлюють до сукцинату і гідроген сульфіду, відповідно. За відсутності альтернативних акцепторів електронів, таких як фумарат, їхній ріст залежить від наявності у середовищі низької концентрації кисню [63].

Для дослідження процесів сіркового дихання у *W. succinogenes* до середовища культивування додають надлишок  $Fe^{2+}$  у формі  $Fe(OH)_2$  для осадження сульфіду у вигляді  $FeS$ . За цих умов бактерії ростуть анаеробно за наявності фумарату й елементної сірки, що свідчить про можливість її відновлення без розчинення до полісульфідної форми [54]. З  $Fe^{2+}$ -вмісної культури *W. succinogenes* виділена розчинна сірковмісна фракція білків, оброблена  $CN^-$  і названа Sud-протеїном. Sud-протеїн – фермент, який складається з двох однакових субодиниць (14 кДа), що містять один цистеїновий (Cys109) і один гістидиновий (His6) залишок. Цей фермент не містить простетичної групи чи важких металів і локалізований у периплазмі [53]. У полісульфідному розчині Sud-протеїн може зв'язувати до 10 молекул полісульфідної сірки [28, 37]. Полісульфідна сірка ковалентно зв'язується з єдиним цистеїновим залишком (Cys109) Sud-протеїну [36].

За наявності у середовищі сульфіду в клітинах *W. succinogenes* виявлено приблизно еквімолярну кількість Sud-протеїну і полісульфідредуктази, тому, очевидно, що Sud-протеїн зв'язаний із полісульфідредуктазою (рис. 1) [53]. Встановлено, що Sud-протеїн виконує роль трансферази полісульфідної сірки і переносить полісульфід із водного середовища до активного центру полісульфідредуктази, а також підвищує спорідненість полісульфідредуктази до полісульфіду. Можливо, функція Sud-протеїну полягає також у збільшенні інтенсивності полісульфідного дихання за низьких концентрацій полісульфіду [28].

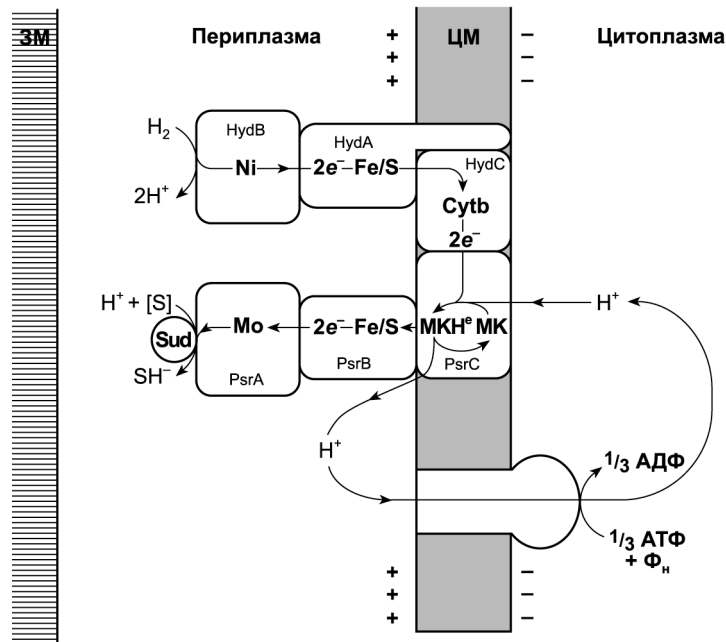


Рис. 1. Модель сіркового дихання у *W. succinogenes* [53]. Позначення: HydA, HydB і HydC – субодиниці гідрогенази; PsrA, PsrB і PsrC – субодиниці полісульфідредуктази; Cyt b – цитохром b; МК – менахінон; Sud – Sud-протеїн, ЦМ – цитоплазматична мембрана; ЗМ – зовнішня мембрана; МКН<sup>o</sup> – відновлений менахінон; МК – окиснений менахінон.

За наявності у середовищі елементної сірки, форміату і нітрату *W. succinogenes* здійснює полісульфідне дихання, не відновлюючи при цьому фумарату і нітрату [28]. Така їхня властивість може свідчити про те, що бактерії *W. succinogenes* перш за все відновлюють елементну сірку. Можливо, біологічна роль цих бактерій полягає у постачанні сульфідів як біосинтетичного субстрату для метаногенезу у шлунку великої рогатої худоби, який є природним середовищем для *W. succinogenes*.

Електронтранспортний ланцюг, який забезпечує відновлення полісульфідів в присутності молекулярного водню чи форміату, складається із полісульфідредуктази (Prs) і гідрогенази або форміатдегідрогенази [28]. Ці ферменти інтегровані в цитоплазматичну мембрану, і їхні каталітичні субодиниці орієнтовані в бік периплазми (рис. 1) [28, 39, 52, 71].

Полісульфідредуктаза (Psr) каталізує відновлення полісульфідної сірки до гідроген сульфідів й окиснення сульфідів до полісульфідів через 2,3-диметил-1,4-нафтохінон. Цей фермент кодується полісульфідредуктазним опероном (*psrABC*). Нуклеотидна послідовність генів *psrABC* вказує на те, що Psr – це гетеротример, який складається із трьох субодиниць (PsrA, B і C). Субодиниці PsrA (81 кДа) і PsrB (21 кДа) – гідрофільні білки, тоді як субодиниця PsrC (34 кДа) має гідрофобну природу і містить вісім трансмембранних ділянок. Вважають, що субодиниця PsrC виконує роль мембранного якоря холоензиму Psr. Амінокислотна послідовність **PsrA схожа до каталітичної субодиниці кількох молібден-вмісних оксидоредуктаз, наприклад, форміатдегідрогенази *Escherichia coli* і диметилсульфооксидоредуктази *Rhodobacter sphaeroides* [28, 38]. Вважають, що PsrA є каталітичною субодиницею білка Psr. **Ген PsrA містить кодуєчу послідовність для лідерного білка і орієнтований у бік периплазми.** Субодиниця PsrB містить декілька [FeS]-кластерів, які беруть участь у транспорті електронів, і орієнтована в бік периплазми. Очищена Psr містить одну молекулу менахінону на молекулу ферменту. Вважають, що менахінон виконує роль акцептора електронів при їхньому транспортуванні від гідрогенази і використовується як донор електронів при відновленні полісульфідів чи елементної сірки (рис. 1) [28, 53].**

Детальніше дослідження властивостей гідрогенази у *W. succinogenes* показало, що це нікельвмісний фермент, зв'язаний із мембраною, який каталізує відновлення динафтохінону у присутності  $H_2$  [53]. При виділенні ферменту із мембранної фракції *W. succinogenes* було встановлено, що гідрогеназа складається із трьох субодиниць HydA (30 кДа), HydB (60 кДа) і HydC (23 кДа). Три субодиниці гідрогенази кодуються трьома генами *hydABC*. Субодиниця HydA – це гідрофільний білок і, ймовірно, локалізований у периплазмі, тому що ген *hydA* містить кодуєчу послідовність лідерного білка. Субодиниця HydA містить також вісім залишків цистеїну і деякі з них є можливими лігандами для [FeS]-кластера. С-кінець HydA містить близько 20 гідрофільних залишків, які можуть утворювати мембранний якор шляхом формування трансмембранної спіралі. HydB – це каталітична гідрофільна субодиниця гідрогенази, яка містить вісім залишків цистеїну, котрі, ймовірно, координують [FeS]-кластер. **В інтактній гідрогеназі каталітична субодиниця HydB локалізована у периплазмі.** Білки HydB і HydA гомологічні відповідним субодиницям інших відомих гідрогеназ [53]. HydC – це гідрофобний білок, який містить чотири трансмембранні ділянки. HydC зв'язаний із двома гем-В групами цитохрому *b*. Встановлено, що зв'язаний менахінон як простетична група PsrC є первинним акцептором електронів для цитохрому *b* HydC [53]. Це підтверджує припущення, що гідрогеназа також зв'язана із полісульфідредуктазою для транспорту електронів у цитоплазматичній мембрані, як і у випадку із форміатдегідрогеназою.

О. Клімер і А. Крогер вперше показали, що в транспортуванні електронів при відновленні полісульфідної форми сірки і фумарату бере участь одна гідрогеназа [33]. Аналогічна ситуація описана й у випадку форміатдегідрогенази [28, 33].

При використанні фумарату транспорт електронів від гідрогенази до фумаратредуктази проходить через менахінон, який присутній у мембрані [28]. Більшість менахінонів розчинні в ліпідній фазі мембрани і беруть участь у транспортуванні електронів від гідрогенази до фумаратредуктази. Механізм транспорту електронів від гідрогенази до полісульфідредуктази невідомий. Переміщення електронів через менахінон шляхом дифузії у цьому випадку малоймовірний, оскільки стандартний редокс-потенціал менахінону при рН 7 більший за окисно-відновний потенціал полісульфіду на 200 мВ [28].

Гідрогеназа каталізує відновлення менахінону, використовуючи при цьому молекулярний водень [19, 28]. Хінон-реакційний сайт гідрогенази розміщений на дигемі цитохрому *b* ферменту (HudC). **Бактерії, мутантні по HudC, не можуть каталізувати відновлення хінону чи полісульфіду [26, 28], тому що інтактна субодиниця HudC необхідна для транспорту електронів від гідрогенази до полісульфідредуктази. Встановлено, що мембранний якір полісульфідредуктази (PsrC) бере участь у транспорті електронів від гідрогенази до полісульфідредуктази. Можливо, зв'язаний менахінон служить простетичною групою PsrC і як первинний акцептор електронів, що надходять від гідрогенази [28].**

Форміатдегідрогеназа каталізує відновлення менахінону в присутності форміату. Хінон-реакційний сайт форміатдегідрогенази локалізований на дигемі цитохрому *b* субодиниці ферменту. Амінокислотна послідовність цієї субодиниці подібна до амінокислотної послідовності гідрогенази цитохрому *b* [9]. Тому можна припустити, що механізм транспорту електронів від форміатдегідрогенази до полісульфідредуктази подібний, як у гідрогенази.

Подібна сірковідновлювальна дихальна система виявлена також у автотрофних гіпертермофільних, гідрогенокиснювальних бактерій *Aquifex aeolicus*. Сірковідновлювальна система цих бактерій відрізняється лише тим, що сульфурредуктаза орієнтована в бік цитоплазми, тому відновлення сірки відбувається у цитоплазмі [27].

Механізм генерації електрохімічного потенціалу ( $\Delta p$ ) у бактерії *W. succinogenes* при полісульфідному диханні детально не з'ясований. Припускають, що полісульфідредуктаза може виконувати роль протонного насоса під час транспорту електронів від молекулярного водню чи форміату до полісульфіду. Відновлення менахінону, який, можливо, зв'язаний з PsrC, може мати місце при переміщенні протонів через мембрану. Схема комплексу, який складається з гідрогенази і полісульфідредуктази, які розміщені у цитоплазматичній мембрані під час транспорту електронів, представлена на рис. 2. Генерація електрохімічного потенціалу відбувається при переміщенні електронів через цитоплазматичну мембрану. Аналогічний механізм описаний у випадку заміни гідрогенази на форміатдегідрогеназу [28, 74].

Відновлення хінону має відбуватись у ліпофільному середовищі. Ця умова необхідна для існування протонного шляху, а саме для протонів, що утворюються під час відновлення хінону, і для протонів, які вивільняються при окисненні хінону. Припускають, що гідрогеназа і полісульфідредуктаза формують протонний шлях [24, 28]. Як показано на рис. 2, протони, які необхідні для відновлення менахінону, постачаються з боку цитоплазматичної мембрани, а протони, які вивільняються при його окисненні, виділяються зі сторони периплазми. У процесі полісульфідного дихання при окисненні молекулярного водню в бік периплазми виділяється два протони й один протон використовується для відновлення менахінону [28].

*Відновлення елементарної сірки бактеріями Salmonella enterica.* Грамнегативні бактерії *Salmonella* sp., що належать до родини *Enterobacteriaceae* і є збудниками черевного тифу, паратифу і харчових отруень, здатні продукувати водень сульфід [20, 44, 68].

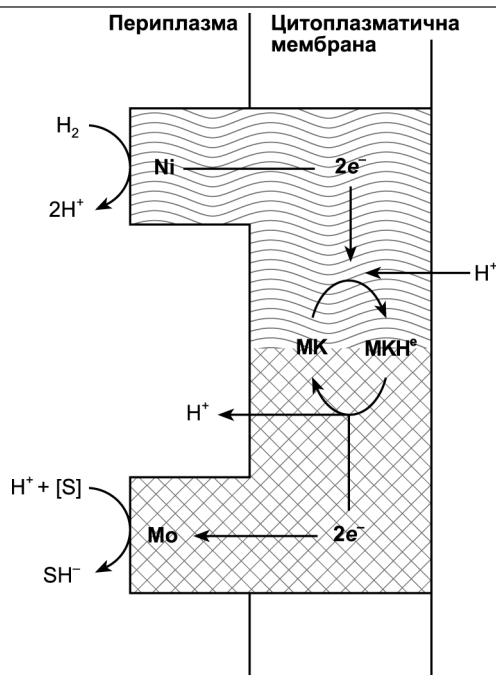
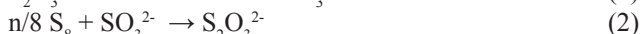
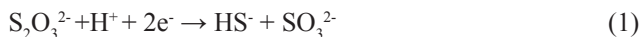


Рис. 2. Механізм генерації електрохімічного потенціалу при переміщенні протонів від молекулярного водню до полісульфіду у *W. succinogenes*. Позначення: МК – менахінон окиснений, зв'язаний із полісульфідредуктазою; МКН<sup>e</sup> – менахінон відновлений [28].

Із клітин *S. enterica* виділено два ферменти, тетраціонат- (Tr) і тіосульфатредуктазу (Phs), які каталізують розщеплення S-S зв'язку [29, 30]. Tr – каталізує відновлення тритіонату і не відновлює елементну сірку чи тіосульфат. Фермент Phs відновлює тіосульфат і не відновлює тетраціонат, але дає можливість клітинам використовувати елементну сірку в ролі акцептора електронів [30].

У бактерій *S. enterica* описано два шляхи перетворення сірки: цикл відновлення тіосульфату і відновлення полісульфіду (рис. 3).

Відновлення тіосульфату відбувається згідно зі звичайною полісульфідредуктазною реакцією (реакція 1).



Молекула сульфїту, що утворилася в периплазматичному просторі на внутрішній стороні мембрани, дифундує з клітин і взаємодіє із позаклітинною елементною сіркою, утворюючи тіосульфат (реакція 2), який повертається у периплазматичний простір і знову відновлюється (рис. 3). При комбінації двох реакцій елементна сірка відновлюється до гідроген сульфїду, при цьому тіосульфат виконує роль каталізатора (реакція 3) [13, 30].

Механізм відновлення полісульфіду аналогічний механізму, що описаний при відновленні сірки у бактерій *W. succinogenes*. Елементна сірка у присутності полісульфіду перетворюється до розчинної форми і лише після цього полісульфід відновлюється тіосульфатредуктазою (рис. 3) [30], яка, очевидно діє також як полісульфідредуктаза. Проте відмиті клітини *S. enterica*, в яких індукували експресію генів, що кодують тіосульфатре-



дуктазу, не відновлювали полісульфід у присутності формиату як донора електронів. На основі цього висловлено припущення, що полісульфідредуктаза асоційована із тіосульфатредуктазою. Проте результати інших досліджень заперечують цю гіпотезу [30].

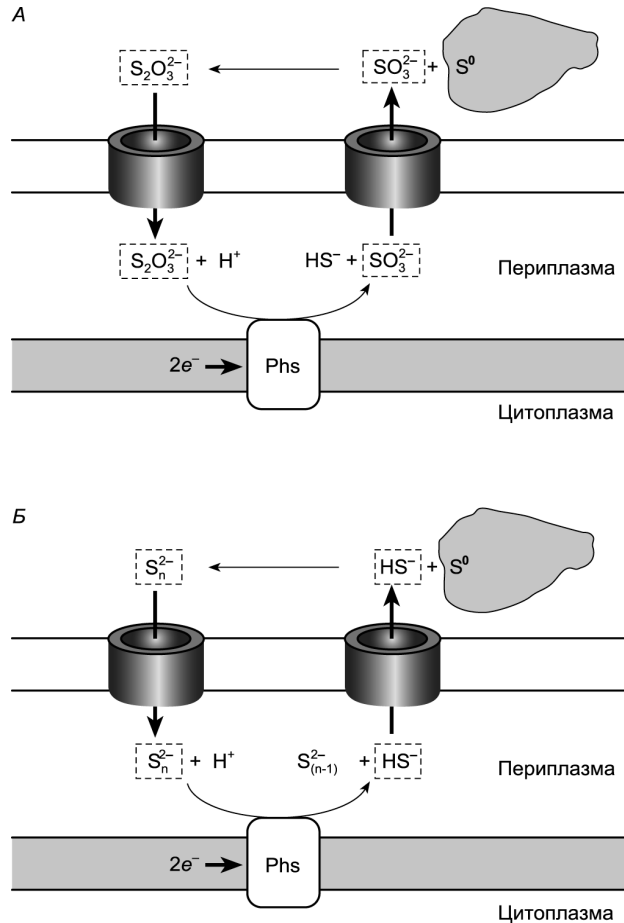


Рис. 3. Модель розщеплення сірки у *S. enterica*: А – цикл відновлення тіосульфату; Б – відновлення полісульфиду. Позначення: Phs – тіосульфатредуктаза [30].

**Сіркове дихання у бактерій роду *Shewanella*.** Клітини *Shewanella* sp. мають форму прямої палички розмірами 2–3 x 0,5–0,8 мкм. Рухомі, мають один полярний джгутик. Спор не утворюють. Серед представників роду *Shewanella* описані психротолерантні ( $t_{opt}$  18°C) і мезофільні види ( $t_{opt}$  30°C) [23, 69]. Бактерії роду *Shewanella* – грамнегативні факультативно-анаеробні мікроорганізми, які в ролі акцепторів електронів можуть використовувати кисень, нітрат, оксиди металів (Mn, Co, Fe, U), сполуки Сульфуру (сульфіт, тіосульфат, тетратіонат і елементну сірку). Донором електронів слугують лактат, сукцинат, фумарат, малат,  $\alpha$ -кетоглутарат, аланін, піруват, глюкоза, декстрин, мальтоза й інші цукри [23].

У бактерій *Shewanella oneidensis* MR-1 та *S. loihica* PV-4 виявлено полісульфідредуктазний комплекс та ФАД- і CoA-залежний фермент – персульфідредуктазу, які беруть участь у відновленні елементної сірки. Молекулярний механізм анаеробного сіркового дихання у цих бактерій остаточно не з'ясований.

Із полісульфідредуктазного комплексу виділено мембранний якір (PsrC) і субодиницю PsrB. Встановлено, що полісульфідредуктазний комплекс складається із трьох субодиниць (PsrC, PsrA, PsrB). Субодиниця PsrC містить зв'язаний хінон, а субодиниця PsrB містить [Fe-S] кластер і за умов аерації втрачає залізо [70, 13]. М. Байдел і М. Еуладрія показали, що полісульфідредуктазний комплекс *S. oneidensis* – це молібденовмісний фермент, який відіграє важливу роль у відновленні тетрагіонату, тіосульфату і полісульфіду [11]. Електрон-транспортний ланцюг, який постачає електрони до полісульфідредуктазного комплексу містить менахінони, а не цитохроми типу *c* [11].

Персульфідредуктаза розщеплює S-S зв'язок за флавін-, НАДН- і СоА-залежним механізмом [70]. Гомологічні ферменти виявлені також у інших мікроорганізмів, виділених із нафтових родовищ. Цей фермент виділений і встановлено, що у відновленні елементної сірки важливу роль відіграє залишок цистеїну. Встановлено, що субстратом для цього ферменту є полісульфід, а продуктами окиснення персульфідредуктази є персульфіди, такі як СоА і глутатіон [70].

*Сіркове дихання у бактерій роду Thermotoga.* Клітини гіпертермофільних бактерій *Thermotoga neapolitana* мають форму палички розміром 1,5–11 x 0,6 мкм, трапляються парами чи поодинокі. Зовні клітини оточені футлярподібною структурою, яка на кінцях утворює повітряну кулю. Нерухомі. Спор не утворюють. Оптимальна температура для росту становить 77°C, оптимальне значення рН 7 [34, 73].

*T. neapolitana* зброджує моно- і полісахариди, такі як галактоза, глюкоза, лактоза, мальтоза, рибоза, крохмаль, продукуючи ацетат, лактат, CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> як кінцеві продукти метаболізму [34, 73]. За наявності у середовищі кисню й елементної сірки бактерії *T. neapolitana* спочатку відновлюють молекулярний кисень, а після його перетворення до води вони відновлюють елементну сірку до гідроген сульфіду.

У бактерій *T. neapolitana* за наявності елементної сірки спостерігається стимуляція їхнього росту. В клітинах цих мікроорганізмів виявлено гідрогеназу зі сульфурредуктазною активністю (сульфгідрогеназу) і полісульфіддегідрогеназу, що свідчить про наявність у них двох шляхів відновлення сірки [15, 16]. Сульфгідрогеназну активність бактерій, що ростуть за різних умов культивування, можна регулювати. Встановлено, що активність сульфгідрогенази підвищується за відсутності елементної сірки у середовищі. На відміну від сульфгідрогенази активність полісульфіддегідрогенази в клітинних екстрактах майже у 50 разів вища, а у присутності елементної сірки активність полісульфіддегідрогенази зростає лише удвічі. С. Чілдрес і К. Нол встановили, що, оскільки активність полісульфіддегідрогенази вища за активність сульфгідрогенази і зростає у відповідь на наявність елементної сірки, полісульфіддегідрогеназа фізіологічно більш важлива у сульфідогенезі [15, 16].

Встановлено, що полісульфіддегідрогеназа чутлива до дії кисню, більш активна в присутності НАДН, ніж НАДФН, і можливо, є цитоплазматичним ферментом. Як акцептор електронів бактерії краще використовують полісульфід порівняно з елементною сіркою. Г. Джансен та ін. показали, що бактерії *Thennotoga* sp. використовують полісульфіди як депо електронів у процесі зброджування пептидів. Механізм цього процесу невідомий [35].

*Відновлення сірки бактеріями Desulfuromonas acetoxidans.* Ці бактерії одержують енергію у процесі анаеробного сіркового дихання, використовуючи ацетат, етанол, пропанол, піруват, лактат, пропіонат і глутамат як джерело вуглецю й електронів [14]. Можуть зброджувати малат і фумарат за відсутності елементної сірки і ацетату. Окиснення ацетату здійснюється через цикл трикарбонових кислот, у якому НАДФ, НАДН, менахінон, ферредоксин, рубредоксин і цитохроми беруть участь як переносники електронів [17]. *D. acetoxi-*

*dans* можуть входити до симбіотичної консорції із зеленими сірковими бактеріями, забезпечуючи симбіотичний закритий цикл сірки [17].

Механізм відновлення елементної сірки у бактерій *D. acetoxidans* малодосліджений. Відомо, що вони містять сульфурредуктазу, яка інтегрована в цитоплазматичну мембрану [57]. Із периплазматичного простору бактерій *D. acetoxidans* виділено тригем цитохром  $c_3$  (відомий також як цитохром  $c_{551.5}$  і цитохром  $c_7$ ), який активний при відновленні полісульфіду [8, 17, 46]. Фізіологічна функція тригем цитохрому  $c_3$  остаточно не з'ясована. Вважають, що він виконує роль термінальної редуктази [46].

#### Сіркове дихання у гіпертермофільних архей

У гіпертермофільних архей оптимальний ріст спостерігається при температурі близько 80°C [66]. Більшість архей використовують елементну сірку як кінцевий акцептор електронів і відновлюють її до гідроген сульфід, використовуючи при цьому молекулярний водень як донор електронів. Відомо, що *Thermoproteus tenax* і *Acidianus ambivalens* містять дихальну систему, аналогічну системі мезофільних сірковідновлювальних бактерій *W. succinogenes*, у яких віновлення  $S^0$  здійснюється за рахунок функціонування мембранозв'язаної дихальної системи. Встановлено, що ці мікроорганізми можуть зброджувати пептиди як джерело вуглецю і більшість із них для росту потребують наявності у середовищі елементної сірки. Винятком є бактерії *Pyrococcus furiosus*, які можуть рости у середовищі без елементної сірки [60]. Механізм відновлення сірки гіпертермофільними археобактеріями *Pyrococcus sp.* і *Thermococcus sp.* до кінця маловивчений.

Відновлення сірки бактеріями *Pyrococcus furiosus*. Клітини *Pyrococcus furiosus* кокоподібної форми 0,8–1,5 мкм у діаметрі і мають монополярні джгутики [10]. Оптимальна температура для росту становить 100°C, оптимальне рН 6–8. Бактерії роду *Pyrococcus* здатні відновлювати сірку за наявності органічних субстратів, таких як дріжджовий екстракт, пептон, триптон, пептиди. *P. furiosus* можуть, крім того, використовувати різні вуглеводи, такі як крохмаль, глікоген, целобіозу і піруват, окиснюючи їх до ацетату,  $CO_2$ ,  $H_2$ , а за наявності елементної сірки продукують гідроген сульфід. При додаванні елементної сірки чи полісульфіду до культурального середовища, у цитоплазмі клітин *P. furiosus* виявляється НАДФН- і коензим А-залежна сірковідновлювальна активність. Фермент, який відповідає за цей процес, виділений та ідентифікований, як НАД(Ф)Н сульфуроксидоредуктаза (NSR). Із розчинної мембранної фракції *P. furiosus* виділено мембранозв'язані гідрогеназу (MBH) і оксидоредуктазу (MBX) [60].

Г. Шат, Л. Брідгер і В. Адамс встановили, що MBH продукує  $H_2$  і є енергозберігаючим комплексом, у якому окиснення ферредоксину і відновлення протонів спряжене із генерацією протон-рушійної сили. Як показано на рис. 4, MBX, як і MBH, окиснює ферредоксин і акумулює енергію через протонний насос. Вважають, що MBX відновлює НАДФ, який окиснюється сульфурредуктазою (NSR) при відновленні сірки до гідроген сульфід [60].

Таким чином, ферменти MBX і SR відіграють важливу роль у відновленні елементної сірки і є ключовими ферментами для реоксидації ферредоксину і НАД(Ф)Н.

К. Ма, М. Адамс виділили із цитоплазми *P. furiosus* два ферменти, які відновлюють елементну сірку до гідроген сульфід: сульфгідрогеназу і сульфіддегідрогеназу [42, 60]. Фермент сульфгідрогеназа – це нікель-вмісний Fe-S білок, який каталізує відновлення сірки чи полісульфіду, використовуючи ферредоксин як донор електронів, а також функціонує як гідрогеназа (рис. 4). Інший фермент – сульфіддегідрогеназа, – каталізує відновлення полісульфіду до гідрогенсульфіду, використовуючи НАДФН і відновлений ферредоксин як донор електронів. На відміну від сульфгідрогенази, сульфіддегідрогеназа не окиснює  $H_2$  і є флавопротеїном, який містить Ферум [42, 60].

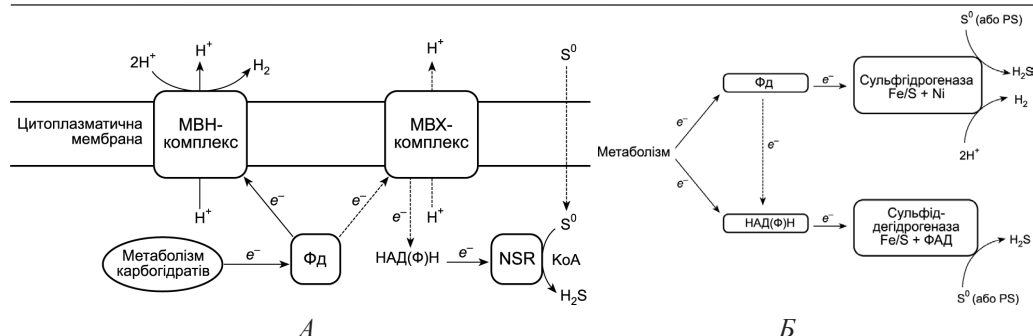


Рис. 4. Можливі шляхи транспортування електронів у *P. furiosus* за наявності (А) чи відсутності (Б) елементної сірки. Позначення: MBX – мембранозв'язана оксидоредуктаза; MBH – мембранозв'язана гідрогеназа; NSR – сульфуроксидоредуктаза; Fd – ферредоксин; PS – полісульфід [41, 60].

#### Сіркове дихання у бактерії роду *Pyrodictium*.

Бактерії роду *Pyrodictium* – облігатні анаеробні археї, оптимальний ріст спостерігається при 97–105°C і рН 5,5. Для росту вони використовують елементну сірку, тіосульфат, нітрат і сульфід, як акцептор електронів, а молекулярний водень – як донор електронів. Кінцевими продуктами їхнього метаболізму є водень сульфід, вода, аміак. Облігатні гетеротрофи використовують органічні речовини у різних видах дихання і бродіння. Місце перебування – мілководні морські осади з високою температурою (близько 100°C). Вони також виявлені в активній зоні вивержених підводних вулканів [32].

Характерною ознакою бактерій роду *Pyrodictium* є утворення сітки порожнистих каналів, які містять плоскі й дископодібні клітини. Клітини *Pyrodictium* sp. мають форму плоских, неправильної форми дисків розмірами 0,3–2,5 x 0,3 мкм. При рості клітини утворюють сітку порожнистих каналів, які з'єднують клітини, чим сприяють розповсюдженню бактерій [32].

У гіпертермофільних сірковідновлювальних архей відновлення сірки до водень сульфідів відбувається у мембранозв'язаному дихальному ланцюзі. Деякі літотрофні мікроорганізми, такі як *Pyrodictium brockii* і *Stygiolobus azoricus*, використовують молекулярний водень як донор електронів, а органотрофні організми *Thermoplasma maritimum* і *Thermoplasma pendens* використовують пептиди або вуглеводи (табл. 1) [28].

Із мембранної фракції *P. brockii* виділено гідрогеназу, хінон і цитохром *c* як частину дихального електронтранспортного ланцюга [43, 49, 50]. Виділена гідрогеназа належить до Ni/Fe-типу і складається з двох субодиниць (66–68 кДа і 45 кДа) [50]. Використання інгібітора хінону HQNO (2-гептил-4-гідрокси хінолін N-оксид) дало можливість встановити послідовність переміщення електрона від гідрогенази через хінон до цитохрому *c*. Ймовірно, цитохром *c* слугує донором електронів для сульфурредуктази [49, 50].

Електронтранспортні ланцюги *P. abyssi* і *P. brockii* суттєво відрізняються набором і організацією компонентів [18]. Із мембранної фракції *P. abyssi* виділено H<sub>2</sub>: сульфуроксидоредуктазний комплекс, який каталізує H<sub>2</sub>-залежне відновлення сірки до водень сульфідів. Каталітичні властивості ферментного комплексу вказують на те, що він присутній у дихальному ланцюзі клітини й утворює разом із гідрогеназою, сульфурредуктазою і компонентами електронтранспортного ланцюга один стабільний мультиферментний комплекс. H<sub>2</sub>: сульфуроксидоредуктазний комплекс складається з дев'яти субодиниць, дві з яких є цитохромами типу *b* та *c*, і не містить хінону. Вміст цитохрому *c* приблизно удвічі більший,

ніж у *P. brockii*. Серед гіпертермофільних мікроорганізмів цитохроми типу с виявлені тільки у бактерій роду *Pyrodictium* [18].

Структура гідрогеназ у *P. abyssi* і *P. brockii* подібна [18].  $H_2$ : сульфуроксидоредуктаза складається з двох субодиниць (66 і 45 кДа), розміри яких мало відрізняються від розмірів субодиниць гідрогенази у *P. brockii*. Обидві гідрогенази нечутливі до кисню [18]. Усе це вказує на подібність механізмів одержання енергії в процесі сіркового дихання у гіпертермофільних і мезофільних мікроорганізмів. Незважаючи на екстремальні умови існування гіпертермофілів, їхні метаболічні системи адаптувалися до високих температур [28].

Бактерії, які здатні відновлювати елементну сірку до гідроген сульфїду, відіграють важливу роль у кругообігу Сульфуру в природі, а в місцях, збагачених сіркою (особливо в сірквидобувних регіонах, де процеси кругообігу сірки порушені), в результаті активізації процесів дисиміляційної сірко- і сульфатредукції нагромаджуються підвищені кількості сірководню [2]. Разом із сульфатвідновлювальними бактеріями сірквидновлювальні бактерії відіграють важливу роль у процесах анаеробної деструкції органічних речовин у природі. Раніше ми повідомляли, що у воді озера “Яворівське”, відібраній із глибини 3 м, міститься  $9,37 \cdot 10^6$  КУО/мл, із яких  $1,5 \cdot 10^6$  здатні рости на середовищі з елементною сіркою як акцептором електронів, що становить 16% від загальної кількості бактерій. У верхніх шарах мулу кількість сірквидновлювальних бактерій становила 20% від загальної кількості бактерій [5].

Сірко- і сульфатвідновлювальні бактерії відіграють важливу роль в очищенні водойм стічних вод від токсичних сполук Сульфуру, а утворюваний ними гідроген сульфїд осаджує важкі метали (кобальт, нікель, кадмій, залізо, свинець, цинк, ртуть та інші метали) і цим сприяє очищенню водойм від цих ксенобіотиків [1]. Зважаючи на це, біологія сірквидновлювальних бактерій потребує більш глибокого вивчення.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Буракаєва А. Д., Русанов А. М., Лантух В. П. Роль мікроорганізмів в очистке сточных вод от тяжелых металлов: метод. пособие. Оренбург: ОГУ, 1999. 51 с.
2. Галушка А. А., Перетятко Т. П., Гудзь С. П. Бактерії циклу сірки та їхня роль у природі // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. біол. 2007. Вип. 43. С. 61–77.
3. Грабович М. Ю. Участие прокариот в круговороте серы // Сорос. обозрев. журн. 1999. № 12. С. 16–20.
4. Определитель бактерий Берджи / Под ред. Хоулта Дж., Крига Р., Снита П., Стейли Дж. и Уильямса С. М.: Мир, 1997. 432 с.
5. Чайка О., Перетятко Т., Гудзь С. Сірквидновлювальні бактерії водойм Язівського сіркового родовища // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. біол. 2010. Вип. 28. С. 52–55.
6. Adams M. Enzymes and proteins from organisms that grow near and above 100°C // Rev. Microbiol. 1998. Vol. 47. P.627–658.
7. Arab H., Völker H., Thomm M. *Thermococcus aegaeicus* sp. nov. and *Staphylothermus hellenicus* sp. nov., two novel hyperthermophilic archaea isolated from geothermally heated vents off Palaeochori Bay, Milos, Greece // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2000. Vol. 50. P. 2101–2108.
8. Banci L., Bertini I., Bruschi M. et al. NMR characterization and solutions tructure determination of the oxidized cytochrome c from *Desulfuromonas acetoxidans* // Proc. Acad. Natl. Sci. USA. 1996. Vol. 98. N 25. P. 14396–14400.
9. Berks B., Page M., Richardson D. et al. Sequence analysis of subunits of the membrane-bound nitrate reductase from a denitrifying bacterium: the integral membrane subunit pro-

- vides a prototype for the dihaem electron-carrying arm of a redox loop // *Mol. Microbiol.* 1995. Vol. 15. N 2. P. 319–331.
10. Bertoldo C., Antranik G. The order *Thermococcales* // Dworkin M., Falkow S. et al. The Prokaryotes: Archaea. Bacteria: Firmicutes, Actinomycetes, 3<sup>rd</sup> edition. New York: Springer-Verlag, 2006. Vol. 3. P.69–81.
  11. Biddle M. Analysis of a multifunctional thiosulfate reductase and its regulation in *Shewanella oneidensis* MR-1.: A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doc. of philos. in biol. sciences: 3363413. 2009, 79 p.
  12. Boulegue J. Solubility of Elemental Sulfur in Water at 298 K // Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements. 1978. Vol. 5. P. 127–128.
  13. Burns J., DiChristina T. Anaerobic respiration of elemental sulfur and thiosulfate by *Shewanella oneidensis* MR-1 requires *psrA*, a homolog of the *phsA* gene of *Salmonella enterica* serovar Typhimurium LT2 // *Appl. and Environm. Microbiol.* 2009. Vol. 75. N 16. P. 5209–5217.
  14. Carrity M., Winters M., Searles D. Taxonomic outline of the procaryotic genera. Bergey's manual of systematic bacteriology, second edition. New York – Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 39 p.
  15. Childers S. Sulfur reduction in the hyperthermophilic bacterium *Thermotoga neapolitana*: / Dissertations Collection for University of Connecticut. Paper. AAI9737399. – 1997.
  16. Childers S., Noll K. Characterization and regulation of sulfur reductase activity in *Thermotoga neapolitana* // *Applied and Env. Microbiol.* 1994. Vol. 60. N 7. P. 2622–2626.
  17. Correia I., Paquete C., Louro R. et al. Thermodynamic and kinetic characterization of trihaem c from *Desulfuromonas acetoxidans* // *Eur. J. Biochem.* 2002. Vol. 269. P. 5722–5730.
  18. Dirmeire R., Keller M., Frey G. et al. Purification and properties of an extremely thermostable membrane-bound sulfur-reducing complex from the hyperthermophilic *Pyrodictium abyssi* // *Eur. J. Biochem.* 1998. Vol. 252. P. 486–491.
  19. Dross F., Geisler V., Lenger R. et al. The quinone-reactive Ni/Fe-hydrogenase of *Wolinella succinogenes* // *Eur. J. Biochem.* 1992. Vol. 214. N 3. P. 946–950.
  20. Ezaki T., Kawamura Y., Yabuuchi E. Recognition of nomenclatural standing of *Salmonella typhi* (Approved Lists 1980), *Salmonella enteritidis* (Approved Lists 1980) and *Salmonella typhimurium* (Approved Lists 1980), and conservation of specific epithets *enteritidis* and *typhimurium*. Request for an opinion // *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2006. Vol. 50. P. 945–947.
  21. Fauque G. Sulfur reductase from thiophilic sulfate-reducing bacteria // *Methods in Enzymology.* 1994. Vol. 243. P. 353–367.
  22. Fauque G., Klimmek O., Kroger A. Sulfur reductases from spirilloid mesophilic sulfur-reducing eubacteria // *Methods in Enzymology.* 1994. Vol. 243. P. 367–383.
  23. Gao H., Obratova A., Stewart N. et al. *Shewanella loihica* sp. nov., isolated from iron-rich microbial mats in the Pacific Ocean // *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2006. Vol. 56. P. 1911–1916.
  24. Geisler V., Ullmann R. i Kröger A. The direction of the proton exchange associated with the redox reactions of menaquinone during electron transport in *Wolinella succinogenes* // *Biochim. et Biophys. Acta - Bioenergetics.* 1994. Vol. 1184. N 2. P. 219–226.
  25. Giggenbach W. Optical spectra and equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solution at 20.deg // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11. N 6. P. 1201–1207.
  26. Gross R., Simon J., Lancaster C., Kröger A. Identification of histidine residues in *Wolinella succinogenes* hydrogenase that are essential for menaquinone reduction by H<sub>2</sub> // *Mol. Microbiol.* 1998. Vol. 30. N 3. P. 639–646.
  27. Guiral M., Tron T., Aubert C. et al. Membrane-bound multienzyme, hydrogen-oxidizing, and

- sulfur-reducing complex from the hyperthermophilic bacterium *Aquifex aeolicus* // J. Biol. Chem. 2005. Vol. 280. N 51. P. 4200–4215.
28. Hedderich R., Klimmek O., Kroger A. et al. Anaerobic respiration with elemental sulfur and with disulfides // FEMS Microbiol. Reviews. 1999. Vol. 22. P. 353–381.
29. Heinzinger N., Fujimoto C., Clark E. et al. Sequence analysis of the *phs* operon in *Salmonella typhimurium* and the contribution of thiosulfate reduction to anaerobic energy metabolism // J. Bacteriol. 1995. Vol. 177. N 10. P. 2813–2820.
30. Hinsley A., Ben B. Specificity of respiratory pathways involved in the reduction of sulfur compounds by *Salmonella enterica* // Microbiol. 2002. Vol. 149. P. 3631–3638.
31. Huber H., Burggraf S., Mayer T. et al. *Ignicoccus* gen. nov., a novel genus of hyperthermophilic, chemolithoautotrophic Archaea, represented by two new species, *Ignicoccus islandicus* sp nov and *Ignicoccus pacificus* sp nov. and *Ignicoccus pacificus* sp. nov. // Int. J. Syst. Bacteriol. 2000. Vol. 50. P. 2090–2100.
32. Huber H., Stetter K. *Desulfurococcales* // Dworkin M., Falkow S. et al. The Prokaryotes: Archaea. Bacteria: Firmicutes, Actinomycetes. 3<sup>rd</sup> edition, New York: Springer-Verlag. 2006. Vol. 3. P. 52–68.
33. Jankielewicz A., Klimmek O., Kröger A. The electron transfer from hydrogenase and formate dehydrogenase to polysulfide reductase in the membrane of *Wolinella succinogenes* // Biochim. et Biophys. Acta - Bioenergetics. 1995. Vol. 1231. N 2. P. 157–162.
34. Jannasch H., Huber R., Belkin S., Stetter K. *Thermotoga neapolitana* sp. nov. of the extremely thermophilic, eubacterial genus *Thermotoga* // Arch. of Microbiol. 1988. Vol. 150. N 1. P. 103–104.
35. Jansen P., Morgan H. Heterotrophic sulfur reduction by *Thermotoga* sp. strain FjSS3.B1 // FEMS Microbiol. Letters. 1992. Vol. 96. P. 213–217.
36. Klimmek O., Stein T., Pisa R., Simon J., Oer A. The single cysteine residue of the Sud protein is required for its function as a polysulfide-sulfur transferase in *Wolinella succinogenes* // Eur. J. Biochem. 1999. Vol. 263. P. 79–84.
37. Klimmer O., Kreis V., Klein C. et al. The function of the periplasmic Sud protein in polysulfide respiration of *Wolinella succinogenes* // Eur. J. Biochem. 1998. Vol. 253. P. 263–269.
38. Krafft T., Bokranz M., Klimmek O. et al. Cloning and nucleotide sequence of the *psrA* gene of *Wolinella succinogenes* polysulfide reductase // Eur J Biochem. 1992. Vol. 206. N 2. P. 503–510.
39. Krafft T., Gross R., Kröger A. The function of *Wolinella succinogenes* *psr* genes in electron transport with polysulfide as the terminal electron acceptor // Eur. J. Biochem. 1995. Vol. 230. N 2. P. 601–606.
40. Laska S., Lottspeich F., Kletzin A. Membrane-bound hydrogenase and sulfur reductase of the hyperthermophilic and acidophilic archaeon *Acidianus ambivalens* // Microbiol. 2003. Vol. 149. P. 2357–2371.
41. Ma K., Adams W. Sulfide dehydrogenase from the hyperthermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus*: a new multifunctional enzyme involved in the reduction of elemental sulfur // J. Bacteriol. 1994. Vol. 176. N 21. P. 6509–6517.
42. Ma K., Schicho N., Adams M. Hydrogenase of the hyperthermophile *Pyrococcus furiosus* is an **elemental sulfur reductase or sulfhydrogenase: evidence for a sulfur-reducing hydrogenase ancestor** // Proc. Acad. Natl. Sci. USA. 1993. Vol. 90. P. 5341–5344.
43. Maier J., Black L., Pihl T., Schulman B. Respiratory Electron-Transport Components in Hyperthermophilic Bacteria // Respiratory Elect.-Transp. Comp. in Hyperthermoph. Bac. 1992. Vol. 498. N 5. P. 59–73.

44. Minor L., Popoff M. Designation of *Salmonella enterica* sp. nov., nom. rev., as the type and only species of the genus *Salmonella* // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 1987. Vol. 37. N 4. P. 465–468.
45. Miroshnichenko L., Tourova I., Kolganova T. et al. *Ammonifex thiophilus* sp. nov., a hyperthermophilic anaerobic bacterium from a Kamchatka hot spring // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2008. Vol. 58. P. 2935–2938.
46. Pereira I., Pacheco I., Liu M. et al. Multiheme cytochromes from the sulfur-reducing bacterium *Desulfuromonas acetoxidans* // Eur. J. Biochem. 1997. Vol. 248. P. 323–328.
47. Perevalova A., Svetlichny V., Kublanov I. et al. *Desulfurococcus fermentans* sp. nov., a novel hyperthermophilic archaeon from a Kamchatka hot spring, and emended description of the genus *Desulfurococcus* // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2005. Vol. 55. P. 995–999.
48. Pfennig N., Biebl H. *Desulfuromonas acetoxidans* gen. nov. and a new anaerobic, sulfur-reducing, acetate oxidizing bacterium // Arch. Microbiol. 1976. Vol. 110. P. 3–12.
49. Pihl T., Black L., Schulman B., Maier R. Hydrogen-oxidizing electron transport components in the hyperthermophilic archaeobacterium *Pyrodictium brockii* // J. Bacteriol. 1992. Vol. 17. N 2. P. 137–143.
50. Pihl T., Maier R. Purification and characterization of the hydrogen uptake hydrogenase from the hyperthermophilic archaeobacterium *Pyrodictium brockii* // J. Bacteriol. 1991. Vol. 173. N 6. P. 1839–1844.
51. Plumb J., Haddad K., Gibson J., Franzmann P. *Acidianus sulfidivorans* sp. nov., an extremely acidophilic, thermophilic archaeon isolated from a solfatara on Lihir Island, Papua New Guinea, and emendation of the genus description // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2007. Vol. 57. P. 1418–1423.
52. Postgate J. The sulfate-reducing bacteria. 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge: Cambridge University. 1984. P. 199.
53. Rabus R., Hansen T., Widdel F. Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes: An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community/ Dworkin M., 3<sup>rd</sup> ed. New York: Springer-Verlag, 2000.
54. Ringel M., Gross R., Krafft T. et al. Growth of *Wolinella succinogenes* with elemental sulfur in the absence of polysulfide // Arch. Microbiol. 1996. Vol. 165. N 1. P. 62–64.
55. Robb F., Douglas C. Adaptation of proteins from hyperthermophiles to high pressure and high temperature // J. Molec. Microbiol. Biotechnol. 1999. Vol. 1. N 1. P. 101–105.
56. Sako Y., Nunoura T., Uchida A. *Pyrobaculum oguniense* sp. nov., a novel facultatively aerobic and hyperthermophilic archaeon growing at up to 97 degrees C // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2001. Vol. 51. P. 303–309.
57. Schauder R., Kroger A. Bacterial sulphur respiration // Arch. of Microbiol. 1993. Vol. 159. P. 491–497.
58. Schauder R., Miiller E. Polysulfide as a possible substrate for sulfur-reducing // Arch. Microbiol. 1993. Vol. 160. P. 377–382.
59. Schnell S., Bak F., Pfennig N. Anaerobic degradation of aniline and dihydroxybenzenes by newly isolated sulfate-reducing bacteria and description of *Desulfobacterium anilini* // Arch. Microbiol. 1989. Vol. 152. N 6. P. 556–563.
60. Schut G., Bridger L., Adams W. Insights into the Metabolism of Elemental Sulfur by the Hyperthermophilic Archaeon *Pyrococcus furiosus*: Characterization of a Coenzyme A- Dependent NAD(P)H Sulfur Oxidoreductase // J. Bacteriol. 2007. Vol. 189. N 12. P. 4431–4441.
61. Seegerer A., Neuner A., Kristjansson J., Stetter K. *Acidianus infernus* gen. nov., sp. nov. and



- Acidianus brierleyi* comb. nov.: facultatively aerobic, extremely acidophilic thermophilic sulfur-metabolizing Archaeobacteria // Intern. J. System. Bacteriol. 1986. Vol. 36. N 4. P. 559–564.
62. Seegerer A., Trincone A., Gahrz M., Stetter K. *Stygiolobus azoricus* gen. nov., sp. nov. Represents a novel genus of anaerobic, extremely thermoacidophilic Archaeobacteria of the order *Sulfolobales* // Int. J. Syst. Bacteriol. 1991. Vol. 41. P. 495–501.
63. Simon R., Gros R., Klimmer O. Genus *Wollinella* // Dworkin M., Falkow S. The Prokaryotes: A Handbook on the Biology of Bacteria: Proteobacteria, 3<sup>rd</sup> edition. New York: Springer-Verlag, 2006. Vol. 7. P. 178–191.
64. Stetter K., König H., Stackebrandt E. *Pyrodictium* gen. nov., a new genus of submarine disc-shaped sulphur reducing archaeobacteria growing optimally at 105°C // Syst. Appl. Microbiol. 1983. Vol. 4. P. 535–551.
65. Steudel R., Holdt G., Nagorka R. On the autoxidation of aqueous sodium polysulfite // Zeitschrift für Naturforschung. 1986. Vol. 41. P. 1519–1522.
66. Steuer K., Fiala G., Huber G. et al. Hyperthermophilic microorganisms // FEMS Microbiol. Reviews. 1990. Vol. 75. P. 117–124.
67. Taner A., Badger S., Lai C.-H. et al. *Wolinella* gen. nov., *Wolinella succinogenes* (*Vibrio succinogenes* Wolin et al.) comb. nov., and Description of *Bacteroides gracilis* sp. nov., *Wolinella recta* sp. nov., *Campylobacter concisus* sp. nov., and *Eikenella corrodens* from Humans with Periodontal Disease // Int. J. of System. Bacteriology. 1981. Vol. 31. N 4. P. 432–445.
68. Tindall B., Grimont P., Garrity G., Euzéby J. Nomenclature and taxonomy of the genus *Salmonella* // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2005. Vol. 55. P. 521–524.
69. Venkateswaran K., Moser D., Dollhopf M. et al. Polyphasic taxonomy of the genus *Shewanella* and description of *Shewanella oneidensis* sp. nov. // Int. J. Syst. Bacteriology. 1999. Vol. 49. P. 705–724.
70. Warner M., Lukose V., Lee K. et al. Characterization of an NADH-dependent persulfide reductase from *Shewanella loihica* PV-4: implications for the mechanism of sulfur respiration via FAD-dependent enzymes // Biochem. 2011. Vol. 50. N 2. P. 194–206.
71. Widdel F., Hansen T. The Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Bacteria/ Balows A., The prokaryotes, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Springer-Verlag, 1992. P. 583–624.
72. Widdel F., Pfennig N. The genus *Dsulforomonas* and other Gram- negative sulfur-reducing eubacteria // The prokaryotes / Balows A., Truper H., Dworkin M. et al, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Springer, 1992. Vol. 4. P. 3379–3389.
73. Windberger E., Huber R., Trincone A. et al. *Thermotoga thermarum* sp. nov. and *Thermotoga neapolitana* occurring in African continental solfataric springs // Arch. of Microbiol. 1989. Vol. 151. N 6. P. 506–512.
74. Wloczyk C., Kroger A., Gübel T. et al. The electrochemical proton potential generated by the sulphur respiration of *Wolinella succinogenes* // Arch. of Microbiol. 1989. Vol. 152. P. 600–605.
75. Zöphel A., Kennedy M., Beinert H., Kroneck P. Investigations on microbial sulfur respiration. Isolation, purification, and characterization of cellular components from *Spirillum 5175* // Eur. J. Biochem. 1991. Vol. 195. N 6. P.849–856.

Стаття: надійшла до редакції 12.10.11

доопрацьована 31.01.12

прийнята до друку 01.02.12

**SULFUR RESPIRATION OF PROKARYOTES****O. Chajka, T. Peretyatko, S. Gudz***Ivan Franko National University of Lviv  
4, Hrushevskiy St., Lviv 79005, Ukraine  
e-mail: O-Chajka@i.ua*

The ability of prokaryotes to utilize elementary and polysulfide sulfur as electron acceptor is reviewed. The results of bacterial and archaeal sulfur reducing pathways investigations are generalized. The mechanisms of *Wolinella succinogenes*, *Salmonella enterica*, *Shewanella* sp., *Thermotoga neapolitana*, *Desulfuromonas acetoxidans*, *Pyrococcus furiosus*, *Pyrodictium* sp. sulfur metabolism are described. The results of sulfur-reducing bacteria distribution at Yaziv sulfur deposit wells, are represented (Prykarpattia, Ukraine).

*Keywords:* sulfur-reducing bacteria, elementary sulfur, polysulfide, sulfur reductase, polysulfide reductase.

**СЕРНОЕ ДЫХАНИЕ У ПРОКАРИОТ****О. Чайка, Т. Перетятко, С. Гудзь***Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Грушевского, 4, Львов 79005, Украина  
e-mail: O-Chajka@i.ua*

Представлены данные о способности прокариот использовать элементарную и полисульфидную серу в качестве акцепторов электронов. Обобщены результаты исследований путей восстановления серы бактериями и археями. Детально рассмотрены механизмы серного дыхания у *Wolinella succinogenes*, *Salmonella enterica*, *Shewanella* sp., *Thermotoga neapolitana*, *Desulfuromonas acetoxidans*, *Pyrococcus furiosus*, *Pyrodictium* sp. Представлены данные о распространении серовосстановительных бактерий в водоемах Язовского серного месторождения (Прикарпатье, Украина).

*Ключевые слова:* сероредуцирующие бактерии, элементарная сера, полисульфид, сульфурредуктаза, полисульфидредуктаза.