

# Kemosinteza i život

---

**Klepić, Paula**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:516750>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-15**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Biološki odsjek

Paula Klepić

## **Kemosinteza i život**

Završni rad

Zagreb, 2023.

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Biology

Paula Klepić

**Chemosynthesis and life**

Bachelor thesis

Zagreb, 2023.

Ovaj završni rad je izrađen u sklopu studijskog programa Preddiplomski sveučilišni studij Molekularna biologija na Zoološkom zavodu Biološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marka Miliše.

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

---

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Biološki odsjek

Završni rad

## Kemosinteza i život

Paula Klepić

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

*Tekst sažetka do 200 riječi:* Kemosinteza je jedan od procesa primarne produkcije kojim se organski spojevi sintetiziraju iz nutrijenata i anorganskih spojeva s jednim atomom ugljika pomoću energije dobivene oksidacijom anorganskih spojeva i organskih spojeva s jednim atomom ugljika. Proces čine dva glavna dijela: generiranje energije oksidacijom supstrata koji podržava rast i fiksacija (asimilacija) ugljika. Oksidacijom supstrata koji podržava rast oslobađaju se elektroni i energija koji omogućuju stvaranje membranskog elektrokemijskog potencijala, sintezu ATP-a i redukciju  $\text{NAD}^+$ . Tako pohranjena energija iskorištava se, među ostalim, za fiksaciju ugljika. Ugljik se u obliku  $\text{CO}_2$  asimilira na šest mogućih načina dok se u obliku organskih spojeva s jednim atomom ugljika može asimilirati na tri različita načina. Postoje dvije glavne skupine kemosintetskih organizama: kemolitotrofi (izvor energije i elektrona su anorganske tvari, a izvor ugljika  $\text{CO}_2$ ) i metilotrofi (organske tvari s jednim atomom ugljika izvor su energije, elektrona i ugljika). Kemosintetski organizmi sposobni su preživljavati u različitim životnim uvjetima pa shodno tome pokazuju veliku raznolikost metabolizma s obzirom na vrstu supstrata koji podržava rast, vrstu terminalnog akceptora elektrona te izvor ugljika.

Ključne riječi: autotrofi, kemolitotrofi, metilotrofi, redoks reakcije, fiksacija ugljika (19 stranica, 6 slika, 1 tablica, 19 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)  
Rad je pohranjen u Središnjoj biološkoj knjižnici.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marko Miliša

# BASIC DOCUMENTATION CARD

---

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Biology

Bachelor thesis

## Chemosynthesis and life

Paula Klepić

Rooseveltova trg 6, 10000 Zagreb, Croatia

*Tekst sažetka na engleskom:* Chemosynthesis is one of the primary production processes by which organic compounds are synthesized from nutrients and inorganic one-carbon compounds using energy obtained from the oxidation of inorganic compounds and organic one-carbon compounds. The process consists of two main parts: energy generation by oxidation of the growth-supporting substrate and carbon fixation (assimilation). Oxidation of the growth-supporting substrate releases electrons and energy that enable the formation of the membrane electrochemical potential, the synthesis of ATP and the reduction of  $\text{NAD}^+$ . The energy stored in this way is used, among other things, for carbon fixation. Carbon in the form of  $\text{CO}_2$  is assimilated in six possible ways, while in the form of organic one-carbon compounds it can be assimilated in three different ways. There are two main groups of chemosynthetic organisms: chemolithotrophs (the source of energy and electrons are inorganic substances, and the source of carbon is  $\text{CO}_2$ ) and methylotrophs (organic one-carbon substances are the source of energy, electrons, and carbon). Chemosynthetic organisms can survive in different living conditions and consequently show a great diversity of metabolism regarding the type of growth-supporting substrate, the type of terminal electron acceptor and the carbon source.

**Keywords:** autotrophs, chemolithotrophs, methylotrophs, redox reactions, carbon fixation (19 pages, 6 figures, 1 table, 19 references, original in: Croatian)  
Thesis is deposited in Central Biological Library.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marko Miliša

## SADRŽAJ:

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD .....  | 1  |
| 2. OKSIDACIJA ANORGANSKIH SPOJEVA (I ORGANSKIH SPOJEVA S JEDNIM ATOMOM UGLJIKA) KAO IZVOR ENERGIJE ..... | 3  |
| 3. PUTEVI FIKSACIJE UGLJIKA .....  | 5  |
| 3.1 CALVIN-BENSON-BASSHAMOV CIKLUS (REDUKTIVNI PUT PENTOZA-FOSFATA) .....                                | 5  |
| 3.2 ALTERNATIVNI PUTEVI FIKSACIJE UGLJIKA .....  | 5  |
| 3.2.1 WOOD-LJUNGDAHLOV PUT (REDUKTIVNI PUT ACETIL-CoA).....  | 6  |
| 3.2.2 REDUKTIVNI CIKLUS TRIKARBOKSILNIH KISELINA (rTCA) .....  | 7  |
| 3.2.3 3-HIDROKSIPROPIONATNI (3-HP) BICIKLUS.....   | 7  |
| 3.2.4 3-HIDROKSIPROPIONATNI/4-HIDROKSIBUTIRATNI (3-HP/4-HB) CIKLUS .....                                 | 7  |
| 3.2.5 DIKARBOKSILATNI/4-HIDROKSIBUTIRATNI (DC/4-HB) CIKLUS.....  | 8  |
| 3.3 PUTEVI ASIMILACIJE UGLJIKA SPECIFIČNI ZA METILOTROFE .....   | 8  |
| 3.3.1 CIKLUS RIBULOZA-MONOFOSFATA (RuMP) .....   | 8  |
| 3.3.2 SERINSKI CIKLUS .....  | 8  |
| 4. SKUPINE KEMOSINTETSKIH ORGANIZAMA I NJIMA PRIPADAJUĆI REDOKS PROCESI .....                            | 9  |
| 4.1 ORGANIZMI KOJI OKSIDIRAJU AMONIJEV ION I NITRITE.....  | 9  |
| 4.2 ORGANIZMI KOJI OKSIDIRAJU SUMPOR.....  | 10 |
| 4.3 ORGANIZMI KOJI OKSIDIRAJU ŽELJEZO.....   | 12 |
| 4.4 ORGANIZMI KOJI OKSIDIRAJU VODIK .....  | 12 |
| 4.5 METANOGENI.....  | 13 |
| 4.6 ACETOGENI .....  | 14 |
| 4.7 METILOTROFI.....   | 14 |
| 4.7.1 METANOTROFI.....   | 15 |
| 5. ZAKLJUČAK .....   | 16 |
| 6. LITERATURA.....   | 17 |
| 7. ŽIVOTOPIS .....   | 19 |

# 1. UVOD

U biosferi prevladavaju organizmi koji ovise o Sunčevoj energiji pretvorenoj u kemijsku energiju procesom fotosinteze, bilo kao autotrofni proizvođači ili heterotrofni potrošači. Međutim, fotosinteza nije jedini biokemijski proces kojim se ostvaruje primarna proizvodnja; na mjestima do kojih svjetlost ne dopire, a koja su bogata reduciranim anorganskim tvarima, organizmi iskorištavaju energiju kemijskih reakcija oksidacije za sintezu organskih spojeva u procesu kemosinteze.

Sergei Winogradsky (1887), čijim je radom otkriven i po prvi put opisan koncept kemolitoautotrofije, na sljedeći je način ukratko opisao kemosintetske organizme i njihov metabolizam: „Njihovi životni procesi odigravaju se na vrlo jednostavan način; sve njihove životne aktivnosti pogonjene su čisto anorganskim kemijskim procesima“, dajući do znanja kako se radi o neobičnom životnom procesu koji djeluje vrlo jednostavno i neugledno. Još dugo vremena nakon njegova otkrića proces kemosinteze nije se smatrao previše važnim u globalnom kruženju ugljika iako je proces bio dobro istražen. Međutim, otkrićem mjesta na Zemlji gdje kemosinteza gotovo u potpunosti zamjenjuje fotosintezu kao glavni oblik primarne produkcije (dubokomorski termalni izvori), pokazao se pravi biogeokemijski značaj toga procesa (Van Dover 2000).

Kemosinteza se definira kao biokemijski proces kojim se iz nutrijenata i anorganskih spojeva s jednim atomom ugljika sintetiziraju organski spojevi, korištenjem energije dobivene oksidacijom anorganskih spojeva i organskih spojeva s jednim atomom ugljika. Iz ove definicije uočljive su tri funkcionalne okosnice metaboličkog sustava svakog živog organizma: izvor energije (svjetlost – fototrof, ili kemijska reakcija – kemotrof), izvor elektrona (anorganski – litotrof, ili organski – organotrof) te izvor ugljika (anorganski – autotrof, ili organski – heterotrof) (Van Dover 2000). Prema tome nisu svi kemosintetski organizmi autotrofi u strogom smislu riječi, ali svi sudjeluju u primarnoj proizvodnji; stoga se dijele u dvije velike skupine: kemolitotrofe i metilotrofe. Za kemolitotrofe izvor energije i elektrona su anorganske tvari, a izvor ugljika su anorganski spojevi s jednim atomom ugljika ( $\text{CO}_2$ , CO); oni su pravi autotrofi. Za metilotrofe pak izvor energije, elektrona i ugljika su organski spojevi s jednim atomom ugljika (metan, metanol, metilamin); oni bi se još mogli nazivati kemoorganoheterotrofi. Općenito, klasificiranje kemosintetskih organizama prema metabolizmu nije previše učinkovito zato što većina organizama posjeduje određenu fiziološku



i metaboličku fleksibilnost pa često dolazi do preklapanja između autotrofije, metilotrofije, kemolitotrofije i heterotrofije (Dworkin i sur. 2006).

Samo prokarioti (bakterije i arheje) mogu aktivno vršiti kemosintezu, no određene životinjske vrste, koje nastanjuju reducirajući okoliš, stekle su mogućnost pasivnog provođenja kemosinteze opetovano ulazeći u endosimbiotske odnose s kemosintetskim bakterijama (Wernegreen 2012). Tako kemosintetski organizmi ne samo da čine osnovu hranidbenih mreža kao izvori organskih tvari, već na različitim razinama podržavaju velike zajednice organizama. Stoga su posebno zanimljivi dubokomorski kemosintetski organizmi jer kemoautotrofno utemeljen ekosustav predstavlja potencijalan model najranijih bioloških zajednica na Zemlji ili izvanzemaljskih životnih zajednica (Nakagawa i Takai 2008). Također, neizostavna je njihova globalna uloga posredovanjem u nekoliko značajnih biogeokemijskih ciklusa tvari.

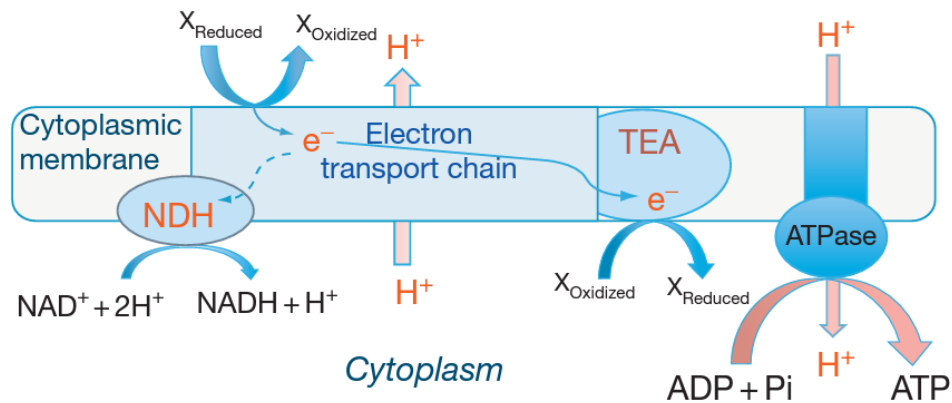
Kako bi se polazeći od navedenog temeljito razmotrili značenje i uloga kemosinteze među živim bićima, potrebno je istražiti kemijski ustroj ove vrste metabolizma i njegovu raznolikost kod organizama koji se njime koriste – o čemu će biti riječ u ovome radu.

## 2. OKSIDACIJA ANORGANSKIH SPOJEVA (I ORGANSKIH SPOJEVA S JEDNIM ATOMOM UGLJIKA) KAO IZVOR ENERGIJE

Osnovna shema biokemijskog sustava koji živim organizmima omogućuje pretvorbu i pohranu potencijalne energije u odgovarajući oblik za učinkovitu upotrebu, prisutna je u svim vrstama metabolizma, a sastoji se niza transmembranskih proteina (enzima, elektronskih prenositelja, protonskih pumpi) strateški raspoređenih po staničnoj membrani (kod prokariota) i mobilnih lipidnih prenositelja (kvinona) između njih. Takav sustav omogućuje provedbu univerzalnih bioenergetskih reakcija: oksidaciju supstrata koji podržava rast, prijenos elektrona, stvaranje elektrokemijskog potencijala, redukciju terminalnog akceptora elektrona, sintezu ATP-a i redukciju  $\text{NAD}^+$ .

U kemiosintezi supstrat koji podržava rast je anorganski spoj ili organski spoj s jednim atomom ugljika te je njegova oksidacija izvor energije i elektrona. Oslobođena energija pohranjuje se stvaranjem membranskog elektrokemijskog potencijala, sintezom adenzin-trifosfata (ATP) te redukcijom nikotinamid-adenin-dinukleotida ( $\text{NAD}^+$ ) (Hooper i DiSpirito 2013).

Oksidacija supstrata koji podržava rast pokreće i podržava lanac redoks reakcija koje generiraju transmembranski protonski elektrokemijski gradijent ( $\text{H}^+$  se sustavno izbacuje iz stanice tako da citoplazma ima višu pH vrijednost i negativnije je nabijena dok periplazma ima nižu pH vrijednost i pozitivnije je nabijena). Potencijalnom energijom stvorenog elektrokemijskog gradijenta služi se enzim ATP-sintaza propuštajući protone preko membrane natrag u stanicu kako bi se sintetizirao ATP. Za kontinuiran protok elektrona koji će stvarati stabilan protonski elektrokemijski gradijent potrebna je, osim reakcije oksidacije niskog redoks potencijala kojom će se donirati elektroni, i reakcija redukcije visokog redoks potencijala kojom će se akceptirati elektroni. Tvar koja se reducira naziva se terminalni akceptor elektrona i u njegovoj ulozi mogu se nalaziti različite (uglavnom anorganske) tvari od kojih organizmi mogu koristiti jednu ili više. Zbog visokog redoks potencijala njegove redukcije najpoželjniji terminalni akceptor elektrona je  $\text{O}_2$ . Međutim, ako on nije dostupan (anaerobni uvjeti), mogu se iskoristiti i druge tvari. Također, dio elektrona koji se doniraju oksidacijom supstrata koji podržava rast iskorištava se u redukciji  $\text{NAD}^+$  ( $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADH}$ ) (Slika 1.). Reducirani oblik ( $\text{NAD(P)H}$ ) kasnije se upotrebljava kao donor elektrona i hidrida ( $\text{H}^-$ ) u biosintetskim reakcijama, napose reakcijama fiksacije (asimilacije) ugljika (Hooper i DiSpirito 2013).



Slika 1. Općenita shema biokemijskog aparata kojim se provode temeljne bioenergetske reakcije koje kemosintetskim organizmima omogućuju generiranje i pohranu kemijske potencijalne energije: oksidacija supstrata X koji podržava rast, stvaranje protonskog gradijenta i fosforilacija na razini supstrata; ATPase = ATP-sintaza, NDH = NADH-dehidrogenaza, TEA = terminalni akceptor elektrona (preuzeto iz Hooper i DiSpirito 2013).

Među kemosintetskim organizmima također postoje neki specifični mehanizmi pretvorbe i pohrane energije te sinteze ATP-a koji ponešto odudaraju od standardnog koncepta. Kod nekih organizama koji oksidiraju sumpor sinteza ATP-a odvija se na razini supstrata, neovisno o transmembranskom elektrokemijskom gradijentu. To se postiže reakcijom dehidrogeniranog sulfita i adenozin-monofosfata (AMP) u kojoj nastaje adenozin-fosfosulfat (APS). Zamjenom sulfata fosfatom dobiva se adenozin-difosfat (ADP), a iz dviju molekula ADP-a transfosforilacijom nastaju ATP i AMP. Nadalje, kod mnogih organizama razlika redoks potencijala oksidacije supstrata koji podržava rast i redukcije NAD<sup>+</sup> nije dovoljno velika kako bi došlo do izravne redukcije NAD<sup>+</sup>. Stoga, kemoautotrofi procesom reverznog toka elektrona preusmjeravaju tok elektrona kako bi reducirali NAD<sup>+</sup>; završna reakcija toga procesa katalizirana je NADH-dehidrogenazom koja inače oksidira NADH + H<sup>+</sup> kako bi nastao NAD<sup>+</sup>, ali u ovom slučaju svoju uobičajenu reakciju katalizira u obrnutom smjeru (Hooper i DiSpirito 2013).

### 3. PUTEVI FIKSACIJE UGLJIKA

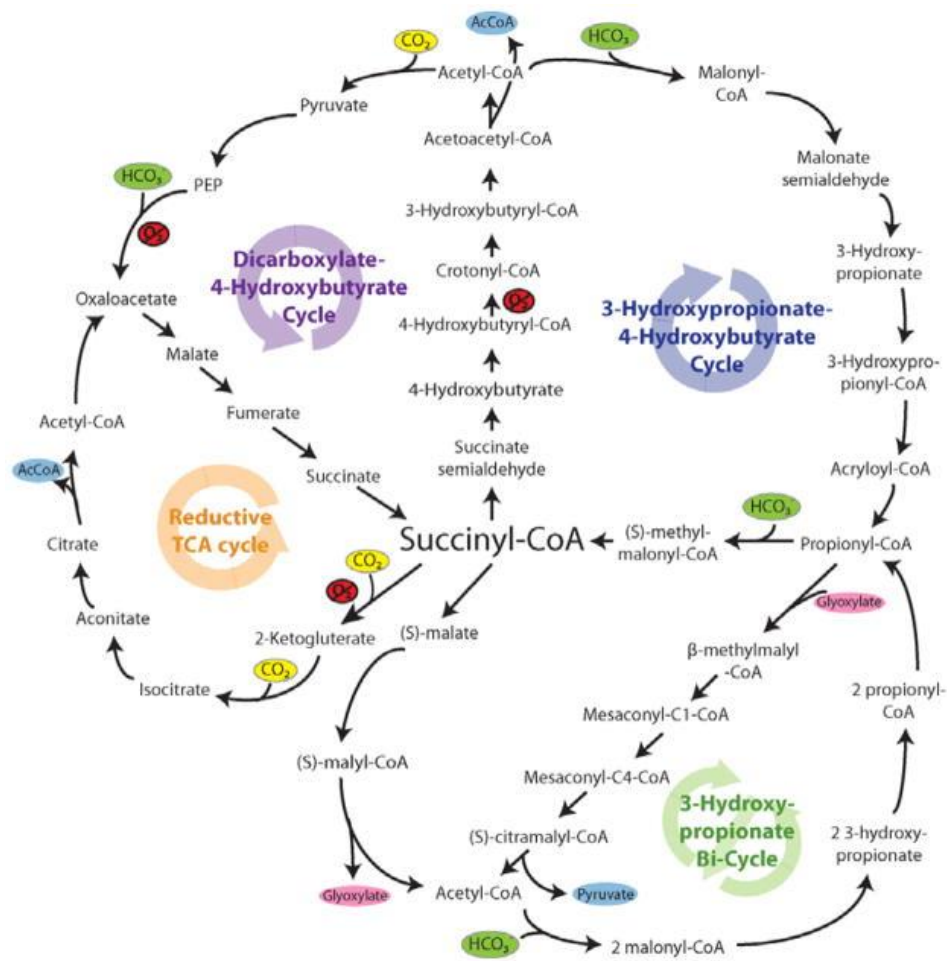
Kemosintetski organizmi za fiksaciju ugljika u organske spojeve koriste širok spektar različitih mehanizama. CO<sub>2</sub> fiksiraju koristeći svih šest poznatih metaboličkih puteva: Calvin-Benson-Basshamovog ciklusa te alternativnih puteva (Wood-Ljungdahlovog puta, reduktivnog ciklusa trikarboksilnih kiselina, 3-hidroksipropionatnog biciklusa, 3-hidroksipropionatnog/4-hidroksibutiratnog ciklusa i dikarboksilatnog/4-hidroksibutiratnog ciklusa). Metilotrofi asimiliraju organske spojeve koji sadrže jedan atom ugljika koristeći tri metabolička puta: ciklus ribuloza-monofosfata, serinski ciklus te Calvin-Benson-Basshamov ciklus (Enrich-Prast i sur. 2022).

#### 3.1 CALVIN-BENSON-BASSHAMOV CIKLUS (REDUKTIVNI PUT PENTOZA-FOSFATA)

Calvin-Benson-Basshamov ciklus glavni je mehanizam fiksacije CO<sub>2</sub> u današnjoj biosferi kojim se na biokemijski jednak način koriste mnogi kemosintetski organizmi, ali samo iz domene *Bacteria* (Van Dover 2000; Fuchs 2011). Ključni enzim ovog ciklusa je ribuloza-1,5-bisfosfat-karboksilaza/oksigenaza (RuBisCO) koji katalizira početnu reakciju ciklusa: kondenzaciju CO<sub>2</sub> i ribuloze-1,5-bisfosfata (pet atoma ugljika) kojom nastaje spoj sa šest atoma ugljika. Cijepanjem toga spoja kasnije nastaju dvije molekule glicerat-3-fosfata koje će biti upotrijebljene u daljnjem metabolizmu stanice.

#### 3.2 ALTERNATIVNI PUTEVI FIKSACIJE UGLJIKA

Osim Calvin-Benson-Basshamovog ciklusa postoji još pet alternativnih puteva fiksacije CO<sub>2</sub> kojima se služe uglavnom kemosintetski prokarioti (Fuchs 2011). Wood-Ljungdahlov put evolucijski je star i rasprostranjen među mnogim filogenetskim skupinama. Reduktivni ciklus trikarboksilnih kiselina, 3-hidroksipropionatni biciklus, 3-hidroksipropionatni/4-hidroksibutiratni ciklus i dikarboksilatni/4-hidroksibutiratni ciklus međusobno su slični tako da im se pojedini enzimi djelomično preklapaju (Slika 2.) te djeluju po sličnom principu: anorganski ugljik postaje dijelom postojećih ugljikovih okosnica te je temelj za fiksaciju ugljika ciklus acetil-CoA/sukcinil-CoA (Ducat i Silver 2012).

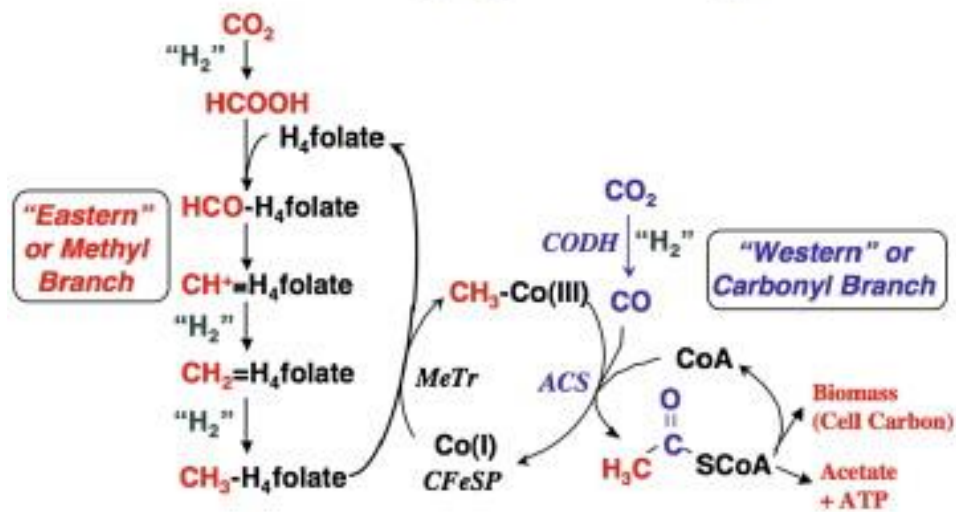


Slika 2. Objedinjena shema četiriju od pet alternativnih puteva fiksacije CO<sub>2</sub> koji su dio metabolizma kemosintetskih organizama (preuzeto iz Ducat i Silver 2012).

### 3.2.1 WOOD-LJUNGDAHLOV PUT (REDUKTIVNI PUT ACETIL-CoA)

Wood-Ljungdahlov put jedini je autotrofni metabolički put kojim je pretvorbom acetil-CoA u acetat (acetogenezom) moguće istovremeno fiksirati CO<sub>2</sub> i generirati ATP (Fuchs 2011). Proces acetogeneze čine dvije grane: metilna („istočna“) grana i karbonilna („zapadna“) grana (Slika 3.); obje grane koriste acetil-CoA-sintazu kako bi konačni produkt metaboličkog puta bio acetat. Na karbonilnoj grani molekula CO<sub>2</sub> reducira se pomoću molekule H<sub>2</sub> pri čemu nastaje format koji nakon niza reakcija postaje metilna skupina vezana za tetrahydropterin. Na metilnoj grani molekula CO<sub>2</sub> reducira se do CO uz molekulu H<sub>2</sub> pomoću acetil-CoA-sintaze koja spaja produkte dviju grana (metilnu skupinu na tetrahydropterinu i CO) dajući acetil-CoA iz kojeg se kasnije sintetizira acetat (Fuchs 2011; Karekar i sur. 2022).

### The Wood-Ljungdahl Pathway



Slika 3. Shema Wood-Ljungdahlovog puta fiksacije CO<sub>2</sub>; „H<sub>2</sub>“ označava da reakcija zahtjeva dva protona (H<sup>+</sup>) i dva elektrona (preuzeto iz Ragsdale i Pierce 2008).

#### 3.2.2 REDUKTIVNI CIKLUS TRIKARBOKSILNIH KISELINA (rTCA)

rTCA ciklus još se naziva obrnuti Krebsov ciklus jer se sintetizira acetil-CoA iz dviju molekula CO<sub>2</sub> umjesto da se acetil-CoA oksidira dajući kao nusprodukt CO<sub>2</sub> (Slika 2.). Kako bi Krebsov ciklus mogao teći u smjeru redukcije, bilo je potrebno modificirati pojedine ireverzibilne reakcije: fumarat-reduktaza zamijenila je sukcinat-dehidrogenazu, 2-oksoglutarat-sintaza zamijenila je 2-oksoglutarat-dehidrogenazu te je ATP-citrat-lijaza zamijenila citrat-sintazu (Fuchs 2011).

#### 3.2.3 3-HIDROKSIPROPIONATNI (3-HP) BICIKLUS

Put kreće iz acetil-CoA, a karboksilaciju katalizira bifunkcionalan enzim acetil-CoA/propionil-CoA-karboksilaza. Svakim prolaskom kroz prvi ciklus fiksiraju se dvije molekule bikarbonata u jednu molekulu gliksilata s time da još nastaje acetil-CoA. U drugom ciklusu intermedijer iz prvog ciklusa – propionil-CoA spaja se s gliksilatom kako bi nakon nekoliko reakcija nastao konačni produkt cjelokupnog metaboličkog puta – piruvat uz acetil-CoA (Slika 2.) (Fuchs 2011).

#### 3.2.4 3-HIDROKSIPROPIONATNI/4-HIDROKSIBUTIRATNI (3-HP/4-HB) CIKLUS

U 3-HP/4-HB ciklusu iz dviju molekula bikarbonata nastaje molekula acetil-CoA pomoću enzima acetil-CoA/propionil-CoA-karboksilaze. Ciklus čine dva dijela: u prvom dijelu nastaje sukcinil-CoA iz acetil-CoA i dviju molekula bikarbonata preko 3-hidroksipropionata; u drugom

dijelu nastaju dvije molekule acetil-CoA iz sukcinil-CoA preko 4-hidroksibutirata (Slika 2.) (Fuchs 2011).

### 3.2.5 DIKARBOKSILATNI/4-HIDROKSIBUTIRATNI (DC/4-HB) CIKLUS

DC/4-HB ciklus također čine dva dijela: u prvom dijelu nastaje sukcinil-CoA iz acetil-CoA, molekule CO<sub>2</sub> i bikarbonata preko C<sub>4</sub> dikarboksilnih kiselina; u drugom dijelu nastaju dvije molekule acetil-CoA preko 4-hidroksibutirata od prethodno stvorenog sukcinil-CoA (Slika 2.). Jedna molekula acetil-CoA iskoristit će se za biosintezu, a druga molekula poslužit će kao akceptor CO<sub>2</sub> u novom krugu ciklusa (Fuchs 2011).

## 3.3 PUTEVI ASIMILACIJE UGLJIKA SPECIFIČNI ZA METILOTROFE

Tri spomenuta metabolička puta kojim metilotrofi asimiliraju ugljik razlikuju se po intermedijeru kojim pojedini put započinje: putem ribuloza-monofosfata i serinskim putem ugljik se asimilira preko formaldehida dok se Calvin-Benson-Basshamovim putem ugljik asimilira preko CO<sub>2</sub>. Oba puta kojima se ugljik asimilira preko formaldehida uključuju cikluse u kojima se spoj s jednim atomom ugljika i spoj s više atoma ugljika kondenziraju, nakon čega se akceptor regenerira te nastaje spoj s tri atoma ugljika (Dworkin i sur. 2006).

### 3.3.1 CIKLUS RIBULOZA-MONOFOSFATA (RuMP)

Kondenzacijom formaldehida i ribuloza-monofosfata nastaje heksuloza-fosfat (šest atoma ugljika) koji se izomerizira u fruktoza-6-fosfat. Niz interkonverzija regenerira ribuloza-monofosfat (pet atoma ugljika) te je ciklus vraćen na početak (Dworkin i sur. 2006).

### 3.3.2 SERINSKI CIKLUS

Kondenzacijom metilen-tetrahidrofolata (koji je nastao iz formaldehida) i glicina nastaje serin. Serin se zatim transformira kroz niz reakcija kako bi se dobio fosfoenolpiruvat koji će se karboksilirati kako bi nastao malat. Malat se cijepa na dva spoja s dva atoma ugljika koji se pretvaraju u glicin čime se ciklus vraća na početak (Dworkin i sur. 2006).

## 4. SKUPINE KEMOSINTETSKIH ORGANIZAMA I NJIMA PRIPADAJUĆI REDOKS PROCESI

Kemosintetski organizmi pokazuju vrlo veliku raznolikost u pogledu morfologije, filogenije, metabolizma i staništa. Ovisno o okolišnim uvjetima staništa koja nastanjuju, s obzirom na potrebu za kisikom organizmi mogu biti obligatni aerobi, obligatni anaerobi ili fakultativni anaerobi, a s obzirom na izvor ugljika mogu biti obligatni autotrofi, heterotrofi ili miksotrofi. Okvirno ih je moguće kategorizirati prema redoks reakcijama koje su im izvor energije i elektrona, pa tako postoje organizmi koji oksidiraju amonijev ion i nitrite, spojeve sumpora, metale (željezo, mangan), vodik, ugljikov monoksid te organske spojeve s jednim atomom ugljika (metan, metanol, metilamin). Glavni izvor ugljika za sve skupine organizama je CO<sub>2</sub>, osim za metilotrofe kojima su to organski spojevi s jednim atomom ugljika.

### 4.1 ORGANIZMI KOJI OKSIDIRAJU AMONIJEV ION I NITRITE

Organizmi koji oksidiraju amonijev ion i nitrite sudjeluju u procesu nitrifikacije, aerobnom kemosintetskom procesu koji se sastoji od dva koraka od kojih svaki provodi različita skupina organizama: prvi korak je oksidacija amonijevog iona do nitrita s intermedijerom hidroksilaminom (ovu reakciju vrše organizmi koji oksidiraju samo amonijev ion pomoću enzima monooksigenaze amonijevog iona i oksidoreduktaze hidroksilamina), a drugi korak je oksidacija nitrita do nitrata (ovu reakciju vrše organizmi koji oksidiraju nitrite pomoću enzima oksidoreduktaze nitrita) (Tablica 1.). Međutim, postoje organizmi – kompletni oksidanti amonijevog iona (COMAMMOX) – koji mogu samostalno u cijelosti obavljati proces nitrifikacije, od amonijevog iona do nitrata. Osim aerobne oksidacije amonijevog iona, postoji i anaerobna inačica toga procesa koju provode anaerobni oksidanti amonijevog iona (ANAMOX): dolazi do oksidacije amonijevog iona kroz niz reakcija uz nitrit kao akceptor elektrona s intermedijerom hidrazinom, a konačni produkt je molekularni dušik (Tablica 1.) (Enrich-Prast i sur. 2022; Hooper i DiSpirito 2013).

Tablica 1. Primjeri glavnih redoks reakcija povezanih s kemosintezom i njima pripadne vrijednosti Gibbsove slobodne energije ( $\Delta G_0'$ ) pri 25 °C i pH 7; 1 – prvi spoj je donor elektrona, a posljednji

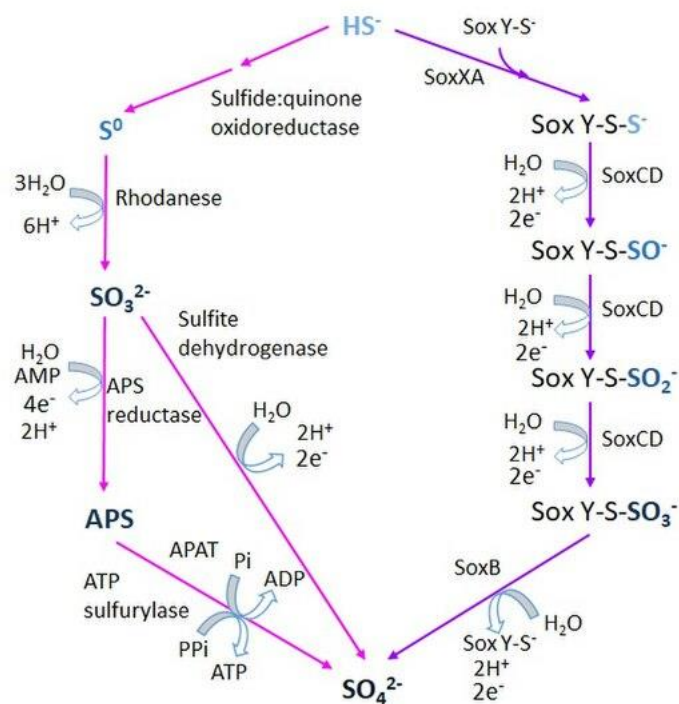


akceptor elektrona, 2 – vrijednosti  $\Delta G_0'$  za oksidaciju  $\text{Fe}^{2+}$  izmjerene su pri pH 2 (preuzeto i prilagođeno iz Enrich-Prast i sur. 2022).

| Kemosintetski procesi           | Reaktanti <sup>1</sup>  | Produkti  | $\Delta G_0'$ (kJ mol supstrat <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------|---|---|--|
| <i>aerobni</i>                  |   |   |  |
| oksidacija metana               | $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$                                  | $\rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$                            | -818   |
| oksidacija vodika               | $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$                                   | $\rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  | -237   |
| oksidacija amonijevog iona      | $2 \text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2$                              | $\rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$         | -275   |
| oksidacija nitrita              | $2 \text{NO}_2^- + \text{O}_2$                                | $\rightarrow 2 \text{NO}_3^-$   | -76  |
| oksidacija sumpora              | $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2$                           | $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$                               | -796   |
| oksidacija sumpora              | $2 \text{HS}^- + 2 \text{H}^+ + \text{O}_2$                   | $\rightarrow 2 \text{S}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$                           | -209   |
| oksidacija sumpora              | $\text{S}^0 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$              | $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$                               | -587   |
| oksidacija tiosulfata           | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | $\rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$                             | -823   |
| oksidacija željeza <sup>2</sup> | $4 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}^+ + \text{O}_2$                | $\rightarrow 4 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$                       | -31  |
| oksidacija željeza <sup>2</sup> | $4 \text{FeS}_2 + 14 \text{H}_2\text{O} + 15 \text{O}_2$      | $\rightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 16 \text{H}^+ + 8 \text{SO}_4^{2-}$ | -164   |
| <i>anaerobni</i>                |   |   |  |
| hidrogenotrofna metanogeneza    | $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$                                  | $\rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$                            | -131   |
| metanogeneza                    | $\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$                           | $\rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$                              | -113   |
| metanogeneza                    | $4 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$                          | $\rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2$                                   | -210   |
| oksidacija metana               | $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$                 | $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$              | -21  |
| oksidacija metana               | $\text{CH}_4 + 2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+$                | $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$               | -766   |
| oksidacija metana               | $\text{CH}_4 + 4 \text{NO}_2^- + 8 \text{H}^+$                | $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$               | -928   |
| acetogeneza                     | $4 \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2$                                | $\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$                 | -95  |
| acetogeneza                     | $4 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{CO}_2$                      | $\rightarrow 3 \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$               | -93  |
| acetogeneza                     | $4 \text{H}_2 + 2 \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$                | $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$                | -105   |
| oksidacija amonijaka            | $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$                               | $\rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$                             | -238   |

## 4.2 ORGANIZMI KOJI OKSIDIRAJU SUMPOR

Organizmi koji oksidiraju sumpor provode kemosintezu koristeći različite reducirane spojeve sumpora (sulfid, tiosulfat, tetracionat, elementarni sumpor) kao donore elektrona (Tablica 2.) uz molekularni kisik (najčešće) ili nitrat kao akceptore elektrona. Njihova sposobnost pretvorbe različitih spojeva sumpora iz jednog oblika u drugi, koja je vrlo važna za kruženje elemenata u okolišu, ostvaruje se kroz različite oksidacijske puteve reduciranih spojeva sumpora. Sulfid ( $\text{HS}^-$ ) se može oksidirati dvama putevima: pomoću enzima sulfid:kvinon-oksidoireduktaze (SQR) i flavocitokrom *c*-sulfid-dehidrogenaze (FCSD) do elementarnog sumpora te putem Sox posredovanjem multienzimskog kompleksa koji oksidira sulfat (TOMES) i uz pomoć enzima SoxY do sulfata (Slika 4.) (Ghosh i Dam 2009; Kelly i sur. 1997). Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) se može oksidirati do sulfata dvama putevima: reverznim putem disimilacijske redukcije sulfita (rDsr) te direktnom oksidacijom pomoću enzima sulfit-oksidoireduktaze. Tiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), jedan od najbrojnijih reduciranih spojeva sumpora, može se oksidirati do sulfata trima različitim putevima: putem Sox bez stvaranja intermedijera, formiranjem tetracionatnog intermedijera ( $\text{S}_4\text{I}$ ) te razgranatim putem u kojem nastaju netopljivi globuli elementarnog sumpora (Ghosh i Dam 2009).



Slika 4. Objedinjena shema enzimatskih oksidacijskih puteva koje koriste kemolitotrofi u oksidaciji reduciranih spojeva sumpora: lijevo – put sulfid:kvinon-oksidoireduktaze (SQR), desno – put Sox;  $\text{HS}^-$  - sulfid,  $\text{S}^0$  - elementarni sumpor,  $\text{SO}_3^{2-}$  - sulfit, APS - adozin-fosfosulfat,  $\text{SO}_4^{2-}$  - sulfat (preuzeto i prilagođeno iz Poser i sur. 2014).

### 4.3 ORGANIZMI KOJI OKSIDIRAJU ŽELJEZO

Upotreba oksidacije željeza kao izvora energije i elektrona fiziološki je vrlo izazovna zbog slabog energetskog prinosa kemijske reakcije (Tablica 2.), nestabilnosti Fe(II) u prisutnosti O<sub>2</sub> te precipitacije Fe(III) u obliku željezova oksihidroksida što može biti smrtonosno za stanicu (Emerson i sur. 2010). Međutim, ove je izazove moguće prevladati u određenim fizikalno-kemijskim uvjetima (niska pH vrijednost, niska koncentracija O<sub>2</sub>) pa prema tome kemolitotrofi koji oksidiraju željezo pripadaju trima različitim fiziološkim grupama: acidofilnim aerobima koji oksidiraju željezo pritom reducirajući O<sub>2</sub> (Tablica 2.); neutrofilnim aerobima koji oksidiraju željezo pritom također oksidirajući O<sub>2</sub>; ili neutrofilnim anaerobima ovisnima o nitratu koji oksidiraju željezo pritom reducirajući nitrate (Hedrich i sur. 2011). Također, oksidacija željeza najvjerojatnije se odvija izvan same stanice, na površini vanjske membrane ili u periplazmatskom prostoru tik uz vanjsku membranu kako bi se spriječila precipitacija Fe(III) unutar stanice (Bird i sur. 2011; Emerson i sur. 2010).

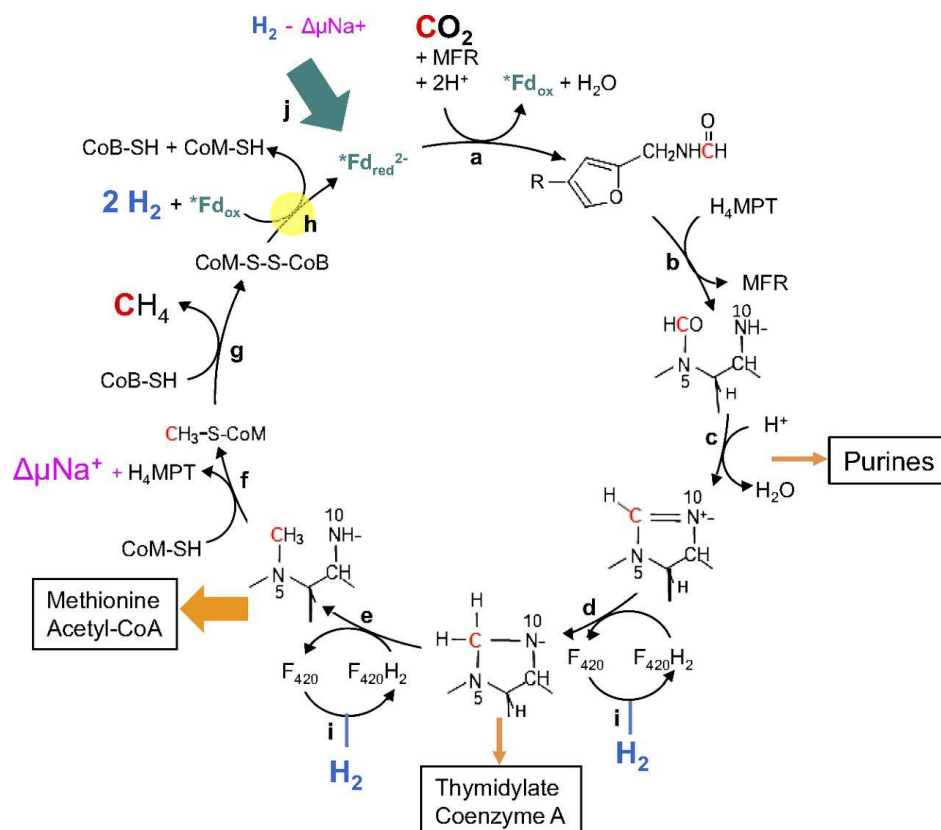
### 4.4 ORGANIZMI KOJI OKSIDIRAJU VODIK

Organizmi koji oksidiraju vodik nalaze se u mnogo različitih, filogenetski neovisnih, taksonomskih skupina; uglavnom su fakultativni autotrofi, ali mogu biti i miksotrofi ili potpuni heterotrofi. Provode kemosintezu koristeći kao donor elektrona molekularni vodik (H<sub>2</sub>) te kao akceptore elektrona molekularni kisik (O<sub>2</sub>) (Tablica 1.), sulfat ili dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>). Oksidacija molekularnog vodika energetski je vrlo plodonosna reakcija jer se oksidacijom H<sub>2</sub> osim elektrona oslobađaju i protoni (H<sup>+</sup>) koji, zbog strateškog položaja enzima u području periplazme, dodatno doprinose stvaranju membranskog elektrokemijskog potencijala i posljedično povećanoj sintezi ATP-a (Hooper i DiSpirito 2013). Spomenuti enzimi koji kataliziraju oksidaciju vodika nazivaju se hidrogenaze i svrstavaju se u četiri grupe na temelju funkcije i položaja u stanici te aminokiselinskog sastava (Nakagawa i Takai 2008; Schink i Schlegel 1978).

### 4.5 METANOGENI

Metanogeni su organizmi iz domene *Archaea* koji produkcijom metana (metanogenezom) generiraju energiju; obligatni su anaerobi i prisutni su na staništima s ekstremnim uvjetima (niska pH vrijednost, visoka temperatura, visok salinitet). Raspoložu ograničenim brojem

supstrata koji su obično produkti anaerobne razgradnje složenijih organskih spojeva, a među najvažnijima su acetat,  $H_2$  i  $CO_2$ . Otprilike 50% vrsta metanogena provodi tzv. hidrogenotrofnu metanogenezu u kojoj je  $H_2$  donor elektrona, a  $CO_2$  izvor ugljika (Tablica 2.) (Dworkin i sur. 2006; Enrich-Prast i sur. 2022). Cijeli proces odvija se mehanizmom koji se naziva Wolfeov ciklus (Slika 5.): iz molekule  $CO_2$  nastaje formil-metanofuran pomoću feredoksina koji biva reduciran bifurkacijom elektrona uz molekulu  $H_2$ ; nakon niza enzimatski kataliziranih reakcija u kojima se iskoriste još tri molekule  $H_2$  dolazi do otpuštanja metana (Karekar i sur. 2022).



Slika 5. Shematski prikaz Wolfeovog ciklusa, mehanizma hidrogenotrofne metanogeneze; enzimi: a – formilmetanofuran-dehidrogenaza, b – formilmetanofuran/ $H_4MPT$ -formiltransferaza, c – metenil- $H_4MPT$ -ciklohidrolaza, d – metilen- $H_4MPT$ -dehidrogenaza, e – metilen- $H_4MPT$ -reduktaza, f – metil- $H_4MPT$ /koenzim M-metiltransferaza, g – metil-koenzim M-reduktaza, h - elektron-bifurkacijska hidrogenaza–kompleks heterodisulfid-reduktaze, i –  $F_{420}$ -reducirajuća hidrogenaza, j - hidrogenaza koja pretvara energiju koja katalizira redukciju feredoksina uz  $H_2$  pokretačkom silom natrija;  $F_{420}$  – koenzim  $F_{420}$ ,  $*Fd$  – specifični feredoksin,  $H_4MPT$  – tetrahidrometanopterin, MFR – metanofuran,  $\Delta\mu Na^+$  - elektrokemijski potencijal iona natrija (preuzeto iz Thauer 2012).

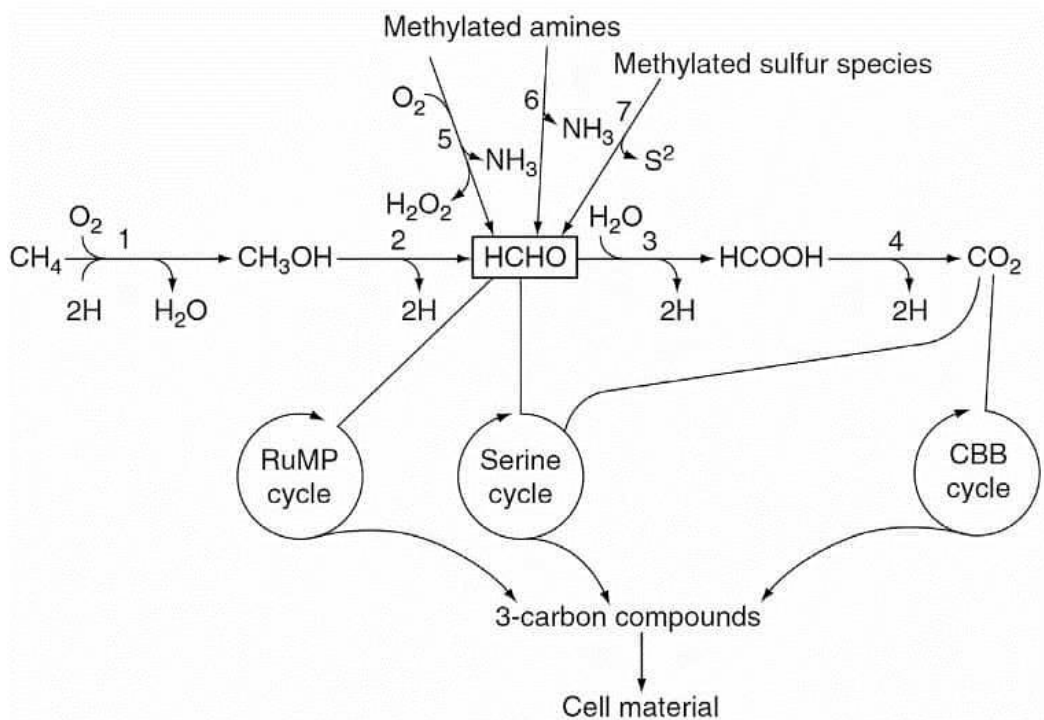
## 4.6 ACETOGENI

Acetogeni su anaerobni organizmi koji u svome metabolizmu koriste put acetil-CoA (Wood-Ljungdahlov put) kao terminalni akceptor elektrona u generiranju energije te kao mehanizam

fiksacije CO<sub>2</sub> kroz reduktivnu sintezu acetil-CoA (Dworkin i sur. 2006). Pojam homoacetogeni specifičnije se odnosi na organizme koji produciraju isključivo acetat zato što acetogeni, osim acetata, mogu producirati i butirat, sukcinat, laktat ili etanol (Enrich-Prast i sur. 2022). Acetogeni su općenito vrlo metabolički prilagodljivi pa su stoga prisutni na različitim staništima, često u međuodnosu s drugim mikroorganizmima, posebno metanogenima. Uzrok njihove prilagodljivosti je miksotrofija, tj. mogućnost preživljavanja autotrofno s CO<sub>2</sub>/CO kao izvorima ugljika i H<sub>2</sub> kao izvorom elektrona (Tablica 2.) te heterotrofno na različitim jednostavnim organskim supstratima (šećeri, alkoholi, kiseline) (Karekar i sur. 2022).

#### 4.7 METILOTROFI

Metilotrofi su organizmi koji kao izvor energije i ugljika koriste organske spojeve s jednim atomom ugljika (kao što su metan, metanol, metilirani amini, halogenirani metani te metilirane sumporove vrste). Također, mnogi metilotrofi mogu fiksirati N<sub>2</sub> i zatim ga iskoristiti kao izvor dušika. Kako bi takvi organizmi mogli funkcionirati, potreban je metabolički sustav koji će učinkovito moći uskladiti reakcije dobivanja energije i metabolizma ugljika. Ključ metilotrofnog metabolizma je centralni intermedijer formaldehid: oksidacijom svih metilotrofnih supstrata pomoću oksidaza i/ili dehidrogenaza u konačnici nastaje formaldehid, jedan dio kojega se oksidira do CO<sub>2</sub> kako bi se generirala energija (Tablica 2.), a drugi dio se asimilira preko ciklusa ribuloza-monofosfata ili serinskog puta (Slika 6.); međutim, neki metilotrofi imaju mogućnost asimilirati CO<sub>2</sub> dobiven oksidacijom formaldehida kroz Calvin-Benson-Basshamov ciklus (Dworkin i sur. 2006).



Slika 6. Sveobuhvatna shema metabolizma spojeva s jednim atomom ugljika koji je prisutan kod aerobnih metilotrofa; enzimi: 1 – metan-monooksigenaza, 2 – metanol-dehidrogenaza, 3 – sustav oksidacije formaldehida, 4 – format-dehidrogenaza, 5 – sustav oksidacije halometana, 6 – oksidaze metiliranih amina, 7 – dehidrogenaza metiliranih amina i 8 – dehidrogenaza/oksidaza metiliranih sumporovih vrsta; RuMB – ribuloza-monofosfat, CBB – Calvin-Benson-Basshamov ciklus (preuzeto iz Enrich-Prast i sur. 2022).

#### 4.7.1 METANOTROFI

Metanotrofi su podskupina metilotrofa koji kao izvor energije i ugljika koriste isključivo metan. Metan se pomoću metan-monooksigenaze oksidira do metanola koji se dalje oksidira do formaldehida. S obzirom na staničnu strukturu (posjeduju karakteristične membranske sustave u citoplazmi) i put asimilacije ugljika koji koriste dijele se u dvije skupine: tip I – asimiliraju ugljik ribuloza-monofosfatnim ciklusom, i tip II – asimiliraju ugljik serinskim ciklusom (Dworkin i sur. 2006; Enrich-Prast i sur. 2022).

## 5. ZAKLJUČAK

Kemosinteza je jedan od procesa primarne proizvodnje u kojem se energija oslobođena oksidacijom (uglavnom) anorganskih tvari koristi za sintezu organskih tvari. Za razliku od fotosinteze u kojoj se apsorbirana svjetlosna energija koristi za sintezu organskih tvari, kemosinteza je kemijski, energetski i metabolički dosta jednostavnija, ali i raznolikija jer nema jedinstvenog slijeda kemijskih reakcija koji ju definira. Sam proces sastoji se od dva glavna koraka: generiranja energije oksidacijom supstrata koji podržava rast i fiksacije (asimilacije) ugljika. Oksidacija supstrata koji podržava rast (anorganski spojevi ili organski spojevi s jednim atomom ugljika) može se odvijati na različite načine ovisno o vrsti korištene tvari, ali je osnovna konstrukcija biokemijskog aparata jedinstvena: energija kemijskih reakcija oksidacije prevodi se i pohranjuje u obliku kemijske energije dostupne stanici (ATP i NAD(P)H). Energija stečena oksidacijom supstrata koji podržava rast iskorištava se za fiksaciju ugljika koji dolazi u obliku spojeva s jednim atomom ugljika, anorganskih (CO<sub>2</sub>, CO) ili organskih (metan, metanol, metilamin). Ovisno o tome je li izvor ugljika anorganski ili organski postoji više različitih puteva njegove asimilacije od kojih se većina naziva alternativnima u odnosu na standardni Calvin-Benson-Basshamov ciklus, a dio koriste isključivo kemoautotrofi.

Kemosintetski organizmi iznimno su heterogena skupina organizama koja objedinjuje vrste različitih staništa, fiziologije, metabolizma i filogenije koje su uz to sposobne biti fiziološki i metabolički podosta fleksibilne s obzirom na različite izvore energije, elektrona i ugljika. To im omogućuje da zauzmu posebne ekološke niše na različitim staništima te posjeduju monopole nad ključnim procesima pretvorbe energije održavajući tako vrlo specifične ekosustave i posredujući u globalnim biogeokemijskim ciklusima elemenata.

## 6. LITERATURA

- Bird L. J., Bonnefoy V., Newman D. K. (2011): Bioenergetic challenges of microbial iron metabolisms. *Trends Microbiol.* 19: 330–340.
- Ducat D. C., Silver P. A. (2012): Improving carbon fixation pathways. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 16: 337–344.
- Dworkin M. (ur.) (2006): *The Prokaryotes*. Springer, New York.
- Emerson D., Fleming E. J., McBeth J. M. (2010): Iron-Oxidizing Bacteria: An Environmental and Genomic Perspective. *Annu. Rev. Microbiol.* 64: 561–583.
- Enrich-Prast A., Machado-Silva F., Bastviken D., Crill P., Signori C. N. (2022): Chemosynthesis. U: Mehner, T. & Tockner, K. (ur.) *Encyclopedia of Inland Waters*. Amsterdam, Elsevier, str. 118–135.
- Fuchs G. (2011): Alternative pathways of carbon dioxide fixation: insights into the early evolution of life? *Annu. Rev. Microbiol.* 65: 631–658.
- Ghosh W., Dam B. (2009): Biochemistry and molecular biology of lithotrophic sulfur oxidation by taxonomically and ecologically diverse bacteria and archaea. *FEMS Microbiol. Rev.* 33: 999–1043.
- Hedrich S., Schlömann M., Johnson D. B. (2011): The iron-oxidizing proteobacteria. *Microbiology* 157: 1551–1564.
- Hooper A. B., DiSpirito A. A. (2013): Bioenergetics Theory and Components | Chemolithotrophy. U: Jez, J. (ur.) *Encyclopedia of Biological Chemistry III*. Amsterdam, Elsevier, str. 23–30.
- Karekar S., Stefanini R., Ahring B. (2022): Homo-Acetogens: Their Metabolism and Competitive Relationship with Hydrogenotrophic Methanogens. *Microorganisms* 10: 397.
- Kelly D. P., Shergill J. K., Lu W. P., Wood A. P. (1997): Oxidative metabolism of inorganic sulfur compounds by bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek* 71: 95–107.
- Nakagawa S., Takai K. (2008): Deep-sea vent chemoautotrophs: diversity, biochemistry and ecological significance. *FEMS Microbiol. Ecol.* 65: 1–14.
- Poser A., Vogt C., Knöller K., Ahlheim J., Weiss H., Kleinsteuber S., Richnow H. H. (2014): Stable sulfur and oxygen isotope fractionation of anoxic sulfide oxidation by two different enzymatic pathways. *Environ. Sci. Technol.* 48: 9094–9102.
- Ragsdale S. W., Pierce E. (2008): Acetogenesis and the Wood–Ljungdahl pathway of CO<sub>2</sub> fixation. *Biochim Biophys Acta Proteins Proteom* 1784: 1873–1898.
- Schink B., Schlegel H. G. (1978): Hydrogen metabolism in aerobic hydrogen-oxidizing bacteria. *Biochimie* 60: 297–305.



- Thauer R. K. (2012): The Wolfe cycle comes full circle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109: 15084–15085.
- Van Dover C. L. (2000): *The Ecology of Deep-Sea Hydrothermal Vents*. Princeton University Press, Princeton.
- Wernegreen J. J. (2012): Endosymbiosis. *Curr. Biol.* 22: R555–R561.
- Winogradsky S. (1887): Über Schwefelbakterien. *Botanische Zeitung* 45: 606–616.

## 7. ŽIVOTOPIS

Paula Klepić rođena je u travnju 2002. godine u Karlovcu. Obrazovanje započinje u jesen 2008. godine u Osnovnoj školi „Ljubo Babić“ u Jastrebarskom te ga nastavlja 2016. u V. gimnaziji u Zagrebu. U četvrtom razredu srednje škole stječe Deutsches Sprachdiplom der Kultusministerkonferenz – Zweite Stufe (DSD II) za poznavanje njemačkoga jezika na razini B2/C1. Nakon završetka srednje škole, 2020. godine upisuje Preddiplomski sveučilišni studij Molekularna biologija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu zbog interesa za znanost, a posebno biološke discipline.