

Biominales: Formicaíta y el metabolismo de las bacterias

Junio 2019

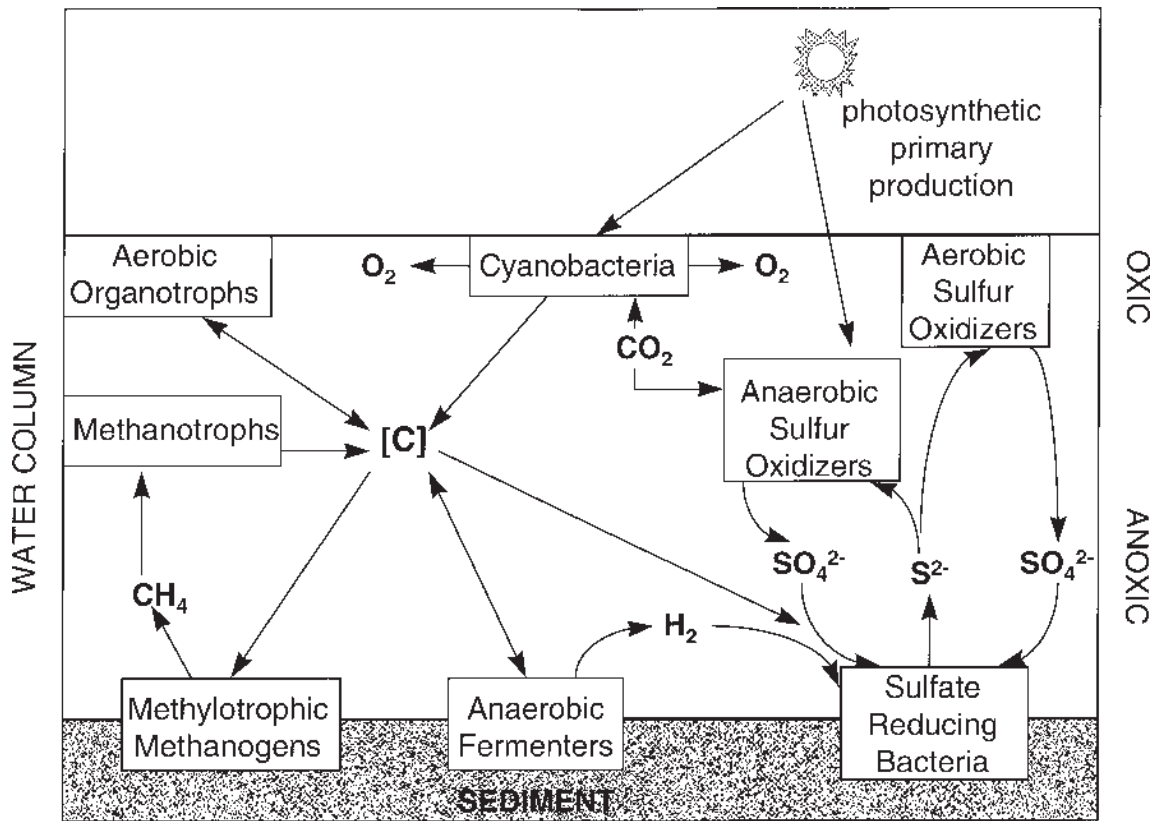
Recientemente se han podido ver excelentes ejemplares del raro mineral formicaíta (formiato de calcio) procedentes del lago Alkali (Oregon, USA). Este lago de aguas alcalinas o *soda lake* (lago de sosa) forma, por procesos de desecación y redisolución, una serie de minerales de sodio, que incluyen desde los más comunes natrón, trona o gaylussita, hasta el raro mineral quilianshanita. Usualmente, estos minerales son carbonatos y boratos, formando los depósitos salinos que deja el agua al evaporarse; la formicaíta, en cambio, es especial: es un mineral orgánico, concretamente la sal de calcio del ácido fórmico.



Cristales de formicaíta del lago Alkali (Oregon, USA)

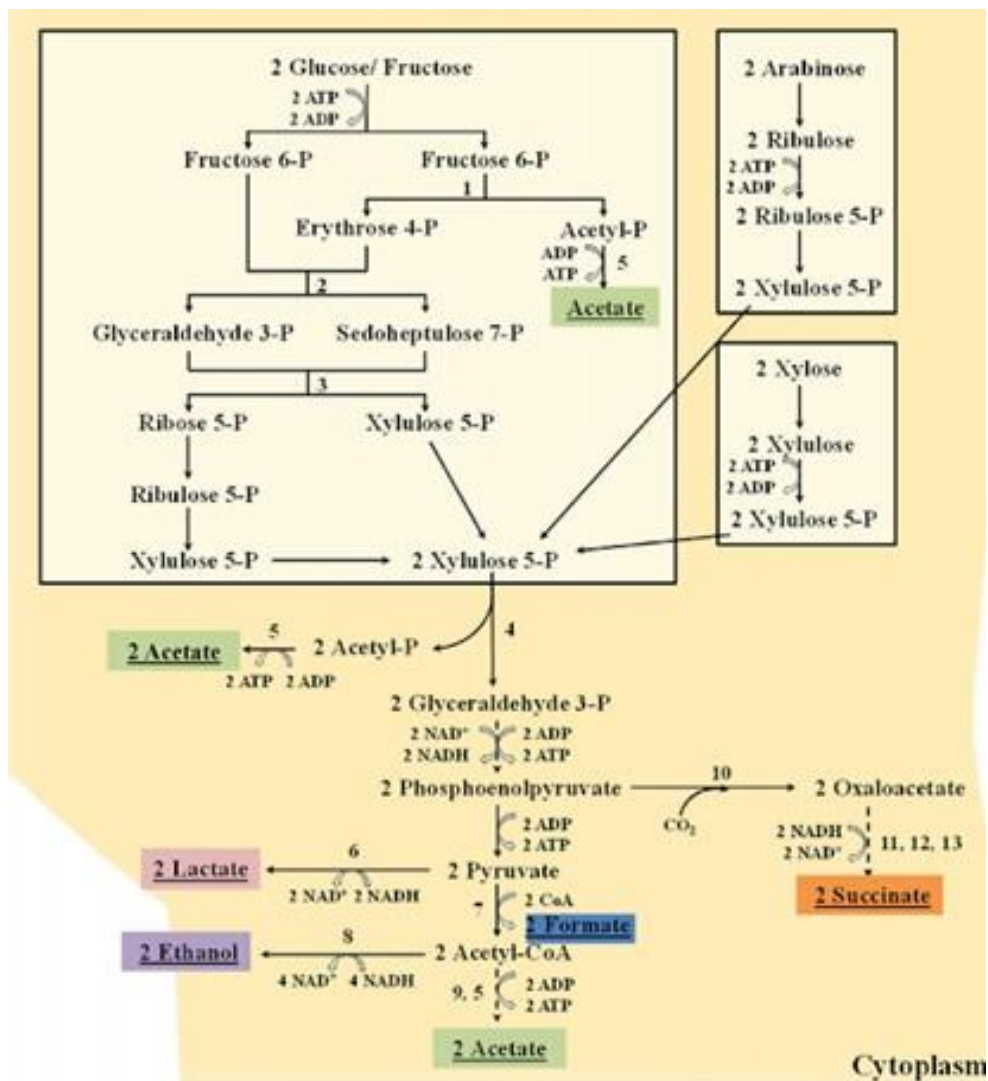
Este mineral tiene un origen biológico: deriva del ácido fórmico (HCOOH) generado por el metabolismo bacteriano. ¿por qué se encuentra entre los minerales de este lago? Se debe precisamente a su riqueza en sales y su pH alcalino. En estas

condiciones, en el lago prolifera un gran ecosistema de organismos adaptados a medios muy ricos en sales y con pH alto; este sistema es muy productivo y produce lo que denominamos un ciclo de nutrientes: diferentes comunidades cooperan reciclando nutrientes y generando los que otras necesitan.



Esquema del ciclo de nutrientes de un lago alcalino. Tomado de la Encyclopedia of Microbiology, Vol I. J. Lederberg (Ed)

La clave del origen de la formicaita está en los fermentadores anaerobios. Estos organismos se encuentran en las zonas anóxicas del lago, agua profunda donde no llega suficiente oxígeno atmosférico. Una de las reacciones bioquímicas esenciales de estos fermentadores anaerobios es la síntesis de acetil-coenzima A formicante partir de piruvato. Esta reacción es fundamental para la producción de energía por las células de estos organismos y genera ácido fórmico como subproducto.



Glucolisis y fermentación anaerobias. Con el número 7 se indica la formiato-piruvato liasa, el enzima que genera el formiato. Azúcares generados por otros organismos son fermentados en varios pasos, generando acetato y piruvato. El piruvato es transformado en acetyl coenzima A, que se utiliza para producir energía, liberándose ácido fórmico en el proceso. Estos ácidos liberados son los responsables de que algo (como un alimento) se ponga “ácido” cuando proliferan los organismos fermentadores.

Normalmente, los ácidos liberados en la fermentación anaerobia, como el ácido fórmico o el ácido acético, son utilizados como fuente de energía por organismos aerobios o reutilizados. De ahí que los minerales como la formicaíta o los acetatos (hoganita) sean sumamente raros. Además, el formiato juega otro papel fundamental en el ecosistema del lago: es una fuente de hidrógeno (H₂, ver esquema anterior). Otros organismos anaerobios recogen el formiato y lo transforman en CO₂ e hidrógeno molecular, que contribuye al ambiente reductor de los sedimentos del lago y, a su vez, es utilizado por las bacterias sulfato-reductoras, que convierten el sulfato en azufre o sulfuro. Sin embargo, la desecación del lago Alkali ha favorecido la cristalización y preservación de la formicaíta, gracias a la menor

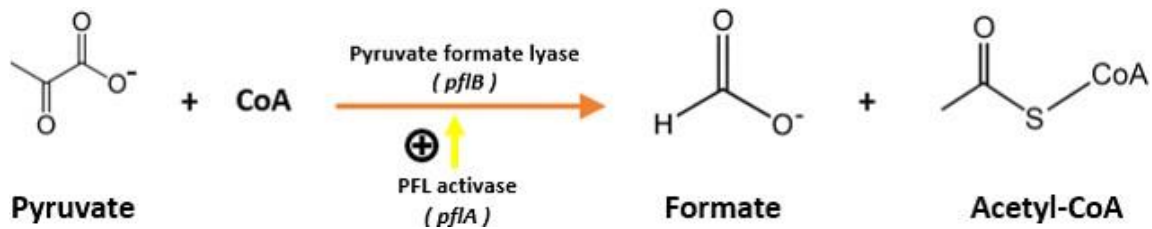
solubilidad de la sal de calcio, antes de que el ácido fórmico sea procesado por el ecosistema.



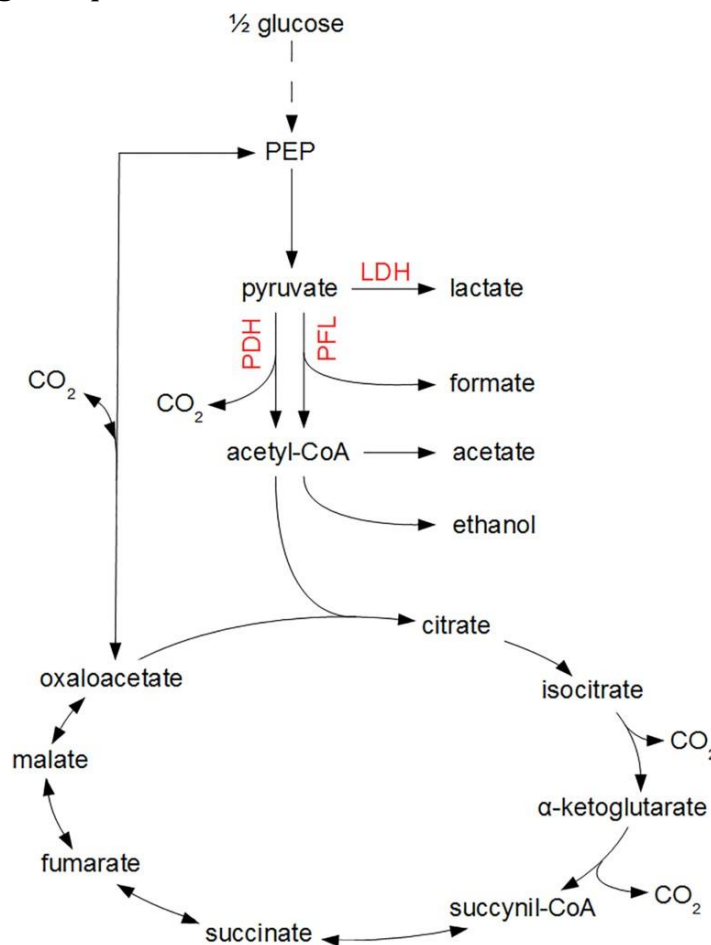
Formicaita

Piruvato formiato-liasa

El paso bioquímico fundamental en la formación del ácido fórmico lo lleva a cabo la piruvato formiato liasa o formiato acetiltransferasa. Esta enzima cataliza la reacción:



que se integra en el metabolismo central de bacterias como las famosas *E. coli*, que son anaerobios facultativos (es decir, que pueden trabajar en *modo aerobio* o *modo anaerobio* dependiendo de las condiciones) y, en condiciones de baja concentración de oxígeno, producen ácido fórmico:



Modelo simple del metabolismo central de un anaerobio facultativo. En atmósfera con oxígeno, convierte el piruvato en acetil-coenzima A por medio de la piruvato deshidrogenasa (PDH); en ausencia de oxígeno, transforma el piruvato en acetil-CoA mediante la piruvato-formiato liasa (PFL), liberando ácido fórmico.

Otro aspecto interesante de la piruvato-formiato liasa es que nos habla sobre la

evolución de la vida. Es probable que esta enzima sea muy antigua, anterior a la existencia de una atmósfera rica en oxígeno (es decir, más de 2000 millones de años) y, probablemente, estuvo en el arranque del motor central del metabolismo de todos los organismos del planeta, que está en la figura de arriba. Es más, ¿es posible que sea anterior al ADN! ¿cómo es esto posible? Pues porque, anteriormente a la existencia del ADN como almacén de información genética, existió un genoma basado en el ARN. Las moléculas de ARN, más antiguas que el ADN y posiblemente con más de 4000 millones de años de antigüedad, dieron paso al ADN gracias a que surgió una enzima capaz de convertir los nucleótidos del ARN (ribonucleótidos) en nucleótidos del ADN o desoxirribonucleótidos. Esta enzima se llama **ribonucleótido reductasa**. Uno de los tipos de esta enzima, el más antiguo de todos, pudo evolucionar a partir de la piruvato-formiato liasa. De hecho, ambas enzimas, a pesar de su papel bioquímico aparentemente distante, tienen estructuras muy similares y son homólogas, es decir, proceden de un ancestro común.

PFL/Ribonucleotide reductase by cmenorsalvan on Sketchfab

En el sketch tridimensional puede verse la superposición de las estructuras de la ribonucleósido reductasa y la piruvato formiato liasa. La coincidencia, en especial en la zona del centro activo (flechas y hélices unidas a ellas), es significativa y sugiere una preservación estructural debido a que ambas proceden de un ancestro común. Como puede verse, todo está relacionado. Vida, minerales y evolución requieren unos de otros, ya que la vida es otro agente geológico y ambas, vida y ambiente planetario, se modelan uno al otro.

Referencias

Atteia, A., Van Lis, R., Tielens, A. G. M., & Martin, W. F. (2013). Anaerobic energy metabolism in unicellular photosynthetic eukaryotes. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1827(2), 210–223. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2012.08.002>

Crain, A. V., & Broderick, J. B. (2014). Pyruvate formate-lyase and its activation by pyruvate formate-lyase activating enzyme. *Journal of Biological Chemistry*, 289(9), 5723–5729. <https://doi.org/10.1074/jbc.M113.496877>

Torrents, E. (2014). Ribonucleotide reductases: essential enzymes for bacterial life. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 4(April), 1–9. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2014.00052>