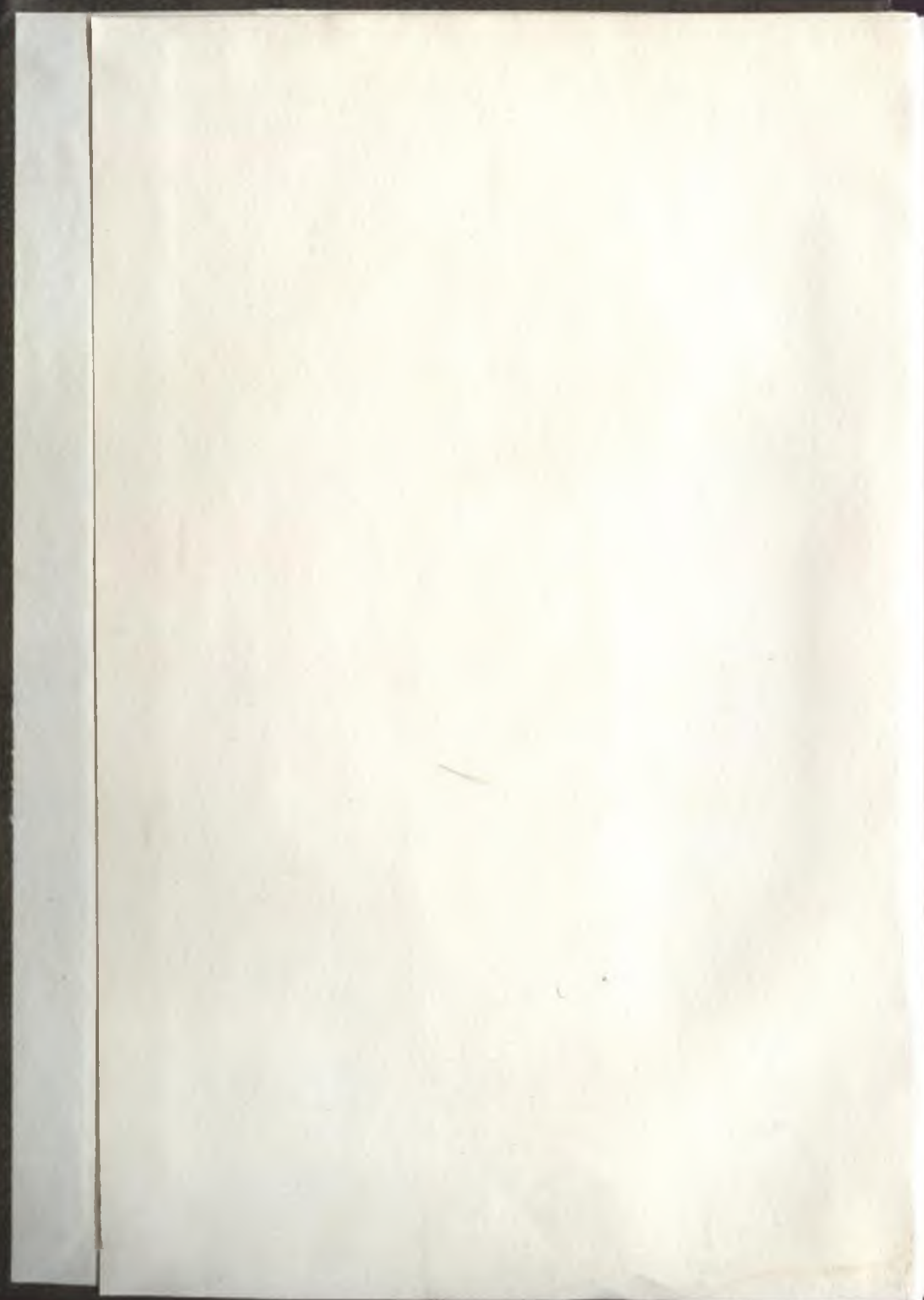




УЧЕБНИК



**БИОХИМИЯ
РАСТИТЕЛЬНОГО
СЫРЬЯ**



684.3
Б-85

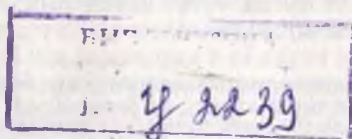


УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

БИОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Под редакцией заслуженного деятеля науки и техники
Российской Федерации, д-ра техн. наук,
проф. В. Г. Щербакова

Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по группе специальностей «Технология продовольственных продуктов» и по направлению «Технология продуктов питания»



МОСКВА «КОЛОС» 1999

УДК 664.34:581.19(07)
ББК 36.782
Щ61

Авторы: В. Г. Щербаков, В. Г. Лобанов, Т. Н. Прудникова, С. А. Федорова

Редактор Н. В. Куркина

Рецензенты: кафедра биохимии Кубанского государственного технологического университета (д-р биол. наук, проф. М. Т. Проскуряков); кафедра технологии хранения и переработки сельскохозяйственной продукции Кубанского государственного аграрного университета (д-р техн. наук, проф. В. Д. Надикта)

Биохимия растительного сырья / В. Г. Щербаков, В. Г. Лобанов, Т. Н. Прудникова и др.; Под ред. В. Г. Щербакова. — М.: Колос, 1999. — 376 с.: ил. — (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

ISBN 5—10—003313—4.

В учебнике рассмотрены специфические особенности анатомического строения растительной клетки, ее биомембран, ядра, пластид, митохондрий, других органелл, ответственных за жизнедеятельность клетки и растения в целом. Проанализированы общие закономерности обмена веществ в растениях и их значения для технологии пищевых производств.

Для студентов вузов, обучающихся по группам специальностей 270000 «Технология продовольственных продуктов» и по направлению 552400 «Технология продуктов питания».

УДК 664.34:581.19(07)
ББК 36.782

ISBN 5—10—003313—4

© Издательство «Колос», 1999

ОТ АВТОРОВ

Уважаемые читатели!

Перед Вами учебник, написанный преподавателями первого на Кубани и Северном Кавказе высшего учебного заведения — технологического университета в г. Краснодаре, которому в 1998 г. исполнилось 80 лет.

Созданный в 1918 г., он первоначально назывался Северо-Кавказским политехническим, затем после ряда переименований — Северо-Кавказским институтом пищевой промышленности, а с 1943 г. — Краснодарским институтом пищевой промышленности. В 1963 г. он был переименован в политехнический институт, в 1994 г. преобразован в Кубанский государственный технологический университет.

На протяжении восьми десятилетий в вузе сформировалась высокоавторитетная научная школа в области биохимии и технологии растительного сельскохозяйственного сырья. В институте вели научные исследования и подготовку инженеров в области пищевой технологии доктора наук, профессора, имена которых хорошо известны специалистам.

В области технологии виноделия успешно работали А. М. Фролов-Багреев и его ученики. Последователи А. М. Фролова-Багреева Г. Г. Агабальянц и А. А. Мержаниан разработали технологию непрерывной шампанизации, отмеченную Государственной премией; В. М. Лоза предложил оригинальную технологию хереса; Э. М. Соболев разработал технологию переработки винограда машинного сбора; крупным экспертом по виноматериалам был Е. С. Дрбоглав.

Фундаментальные исследования в области физиологии и биохимии растений и получаемых из них продуктов в области возделывания, хранения и переработки зерна риса проводили П. С. Ерыгин и Н. П. Красноок; в области хранения и переработки плодов и овощей — А. С. Вечер. Проблемам хранения и переработки растительного масличного сырья посвящены многочисленные работы М. Н. Ждан-Пушкина, В. М. Копейковского, В. Г. Шербакова, В. Г. Лобанова. На основе углубленного изучения фосфолипидов и их состояния в растительных маслах Н. С. Арутюняном и Е. П. Корненой разработана электромагнитная технология гидратации фосфолипидов. Проблемы сахарного производства разрабатывались И. Ф. Зеликманом и М. И. Даишевым, в области химии и техноло-

гии табака широкую известность получили исследования А. И. Смирнова, П. Г. Асмаева, И. Г. Мохначева; в области технологии консервирования плодов и овощей — Е. И. Петропавловского, А. А. Тарана, Ю. Г. Скориковой; в области технологии хранения и переработки зерна, производства комбикормов — Я. Ф. Мартыненко, А. Ю. Шаззо, Е. М. Вобликова, Ю. Ф. Рослякова.

Высокий научный авторитет исследователей вуза и признание результативности их научной школы послужили основанием для создания в 1957 г. вузовского издания Всесоюзного (Всероссийского) научно-технического журнала «Известия вузов. Пищевая технология», известного в ближнем и дальнем зарубежье.

В Кубанском государственном университете работают 800 преподавателей и обучаются свыше 10 тыс. студентов, в том числе по 12 специальностям для различных отраслей пищевой промышленности.

Действует 7 диссертационных советов по 12 научным специальностям, по которым ведется подготовка аспирантов и докторантов.

Авторы учебника выражают искреннюю благодарность и признательность рецензентам рукописи учебника — доктору биологических наук, профессору, заслуженному деятелю науки РФ М. Т. Проскурякову и доктору технических наук, профессору, члену-корреспонденту Российской академии технологических наук В. Д. Надыкте за ценные замечания при подготовке рукописи к изданию.

Авторы с благодарностью примут все критические замечания и пожелания, направленные на дальнейшее улучшение книги. Просьба все замечания и предложения направлять по адресу: 350072, ГСП, Краснодар, ул. Московская, 2, КубГТУ.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу учебника положен многолетний опыт преподавания курса биохимии в Кубанском государственном технологическом университете студентам технологических специальностей.

Биохимия в технологическом вузе — это фундаментальная научная дисциплина, задача которой состоит в теоретическом и научном обосновании на клеточном и молекулярном уровне технологических процессов пищевой технологии, перерабатывающей растительное сырье. В связи с этим основное внимание в учебнике уделено анализу и обобщению основных концепций, закономерностей и методов современной биохимии, усвоив которые, будущий инженер-технолог сумеет оценить и грамотно применять в практической деятельности как традиционные, так и новые технологии (приемы), а следовательно, и новое технологическое оборудование.

При написании учебника авторы исходили из того, что студенты, начинающие изучать биохимию, имеют определенный запас знаний о молекулах и молекулярных процессах, полученный ими при изучении химических дисциплин.

Основываясь на опыте преподавания студентам материалов учебника (отдельные разделы учебника первоначально выходили в свет в 1989—1994 гг. в виде внутривузовского издания в Кубанском государственном технологическом университете), для более успешного усвоения материала авторы рекомендуют конспектировать важнейшие положения и выводы, анализировать и запоминать химические реакции и схемы. Важно также помнить, что биохимия — единая сложная система и соблюдение логической последовательности изучения ее разделов так, как они расположены в учебнике, обязательно.

При подготовке рукописи к изданию большую помощь авторам оказал коллектив кафедры «Биохимия и техническая микробиология» Кубанского государственного технологического университета.

ВВЕДЕНИЕ

Биохимия, или *биологическая химия*, — это научная дисциплина, исследующая химический состав, строение и свойства живой материи и ее превращения под влиянием химических реакций, взаимозависимость этих реакций, обеспечивающих жизнедеятельность организмов, включая их развитие, самовоспроизведение и адаптацию к условиям окружающей среды. Цель биохимии — познание молекулярных основ жизни.

Биохимия подразделяется на статическую, занимающуюся анализом химического состава живых организмов, динамическую, изучающую превращение веществ в организмах, и функциональную, исследующую процессы, лежащие в основе определенных проявлений жизнедеятельности.

В зависимости от объекта изучения различают биохимию растений, биохимию животных и биохимию микроорганизмов. Биохимия человека называется также медицинской биохимией.

Изучение проблем, составляющих предмет современной биохимии, началось в конце XVIII в. и было обусловлено крупными достижениями в области органической химии, физиологии и медицины. Уже в начале XIX в. был выполнен ряд исследований химического состава и структуры растительных и животных клеток. В 1828 г. Ф. Вёлер впервые синтезировал органическое вещество — мочевину из неорганических соединений. Во второй половине XIX в. была определена структура аминокислот, углеводов и жиров и установлена природа пептидной связи в белках. Исследованиями Ю. Либиха, Л. Пастера, Э. Бухнера были получены первые сведения о химических превращениях белков, жиров и углеводов в живых организмах, а также было положено начало изучению химизма брожения. Работами К. А. Тимирязева начаты исследования процесса фотосинтеза, работами И. Ф. Мишера — исследования химии нуклеиновых кислот.

Работы М. В. Ненцкого, А. Я. Данилевского, А. Н. Баха в конце XIX — начале XX в. выявили сходство основных механизмов биохимических превращений у живых организмов различных групп — растений, животных и микроорганизмов.

В первой половине XX в. были открыты витамины и гормоны,

началось выяснение их роли в живом организме. В результате работ О. Варбурга, Г. Эмдена, О. Мейергофа и Х. Кребса были установлены механизмы основных этапов процессов брожения и биологического окисления. Д. Самнер в 1926 г. экспериментально доказал белковую природу ферментов, на основе чего началось быстрое развитие энзимологии — учения о ферментах, хотя первое открытие фермента в проросшем зерне было сделано на 100 лет раньше — в 1814 г. К. С. Кирхгофом, обнаружившим осахаривание крахмала под действием фермента, позже получившего название амилаза.

К 50-м годам XX в. была завершена детальная характеристика основных классов химических веществ, входящих в состав живых организмов, и выяснены пути их превращений. В 1943 г. Ф. Липман открыл кофермент А и выявил его важную роль в синтезе жиров. А. Ленинджер в 1949 г. показал, что окислительное фосфорилирование, обеспечивающее живые организмы энергией, идет в митохондриях. В 1953 г. Д. Уотсон и Ф. Крик доказали, что дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) состоит из двух нитей, а К. Ниренберг в 1963 г. расшифровал первый генетический код ДНК и показал взаимосвязь между структурой ДНК организма и составом слагающих этот организм белков. С 1967 г. началось систематическое определение структуры белков организмов, а с 1987 г. — структуры их ДНК.

Расшифровка структуры ДНК существенно расширила возможности прикладной инженерной биохимии, получившей в 70-х годах двадцатого столетия название «биотехнология». *Биотехнология* основана на использовании клеток дрожжей, бактерий, животных и растений для промышленной выработки целого ряда различных веществ, таких, как ферменты, антибиотики, гормональные препараты, средства защиты растений от вредителей и болезней и ряда других.

Хотя термин «биотехнология» начал широко применяться относительно недавно, многие методы биотехнологии использовались человеком для получения пищевых продуктов с глубокой древности. Так, согласно археологическим данным древнейшим биотехнологическим процессом является процесс сбраживания с помощью микроорганизмов. Уже в шестом тысячелетии до нашей эры в Вавилоне было известно приготовление пива, технология которого была описана на глиняной дощечке, а в третьем тысячелетии до нашей эры там уже производили свыше десяти сортов пива.

Получение дрожжей и заквасок, процессы хлебопечения, виноделия, пивоварения, консервирования и ряда других пищевых про-

изводств, в основе которых лежит использование микроорганизмов, — это область биотехнологии, объединяющей способы получения необходимых человеку продуктов с помощью живых организмов.

Совершенствование физических, химических и физико-химических методов выделения, очистки, фракционирования, анализа и изучения веществ живой природы на базе классической биохимии привело к возникновению новых научных направлений, таких, как молекулярная биология, биоорганическая и бионеорганическая химия, физическая биохимия и химическая энзимология. Научные изыскания в этом направлении в последние десятилетия стремительно развиваются, являясь теоретической базой прикладной биотехнологии.

Раздел I

АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ КЛЕТОК

●

Растительное сырье, поступающее на технологическую переработку предприятий пищевой промышленности, представляет собой целые растения, их отдельные органы или ткани, состоящие из клеток различных типов.

Клетки — наименьшие по линейным размерам структурные и функциональные единицы живой материи всех живых организмов. На клеточном уровне все живые организмы Земли имеют сходство. Даже наиболее отдаленные виды живых организмов схожи по структуре клеток и биохимическим реакциям. В этом сходстве проявляется единство всего живого на Земле.

Для всех живых организмов Земли общими являются следующие свойства:

- сложность строения при очень небольшом разнообразии составляющих химических компонентов;

- высокая степень внутренней организации клеток и строгая специализация каждой составляющей части;

- способность поддерживать живое состояние за счет извлечения энергии и материи из окружающей среды;

- способность к воспроизводству.

Существует достаточно обоснованное предположение, что все живые организмы Земли произошли из единственной, возникшей несколько миллиардов лет назад, первобытной клетки.

Пережив своих конкурентов, эта клетка положила начало процессу клеточного деления и эволюции, который, в конце концов, после возникновения растений создал зеленый покров Земли, изменил состав ее атмосферы и сделал Землю родиной разумной жизни. Подтверждением этого положения являются однотипность биохимических реакций всех живых организмов и сохранение общего плана строения их клеток.

В зависимости от особенностей структуры и функционирования составляющих их клеток все живые организмы на Земле делятся на две большие группы — прокариоты и эукариоты. К *прокариотам* относятся бактерии и синезеленые водоросли, к *эукариотам* — зеленые растения, включая водоросли и грибы, а также животные и человек.

Первые эукариоты появились около 3 млрд лет назад и, по-видимому, произошли от прокариот.



Термины «эукариот» и «прокариот» происходят от греческих слов «эу» — хорошо и «карион» — орех, ядро ореха и «протос» — первый или «про» — до.

Клетки прокариот не имеют четко оформленного ядра. Отсюда их второе название — доядерные или протокариоты. Генетический материал клеток протокариотов распределен в объеме клетки. У клеток эукариотов ядро клетки четко оформлено, оно имеет двойную мембрану — кариомембрану, или ядерную оболочку, отделяющую генетический материал от клеточного содержимого — цитоплазмы.

По характеру взаимодействия с окружающей средой живые организмы подразделяются на несколько групп.

1. По виду используемой материи:

автотрофы — потребляющие CO_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , H_2S , H_3PO_4 и др.;

гетеротрофы — потребляющие органические соединения.

2. По виду используемой энергии:

фототрофы — использующие энергию света (солнечный свет);

хемотрофы — использующие энергию химических связей материи из окружающей среды.

3. По отношению к атмосферному кислороду:

аэробы — использующие кислород атмосферы и гибнущие при его отсутствии;

анаэробы факультативные — использующие кислород, но не гибнущие при его отсутствии;

анаэробы облигатные, для которых кислород является ядом.

Живая клетка представляет собой самовоспроизводящуюся биохимическую систему. Для того чтобы поддерживать в себе необходимую концентрацию химических веществ, эта система должна быть физически отделена от других клеток и вместе с тем она долж-

на обладать способностью к обмену с этим окружением, т. е. способностью поглощать те вещества, которые требуются ей в качестве исходного «сырья», и выводить наружу не используемые клеткой «отходы». Только выполняя такой обмен, клетка как живая система может сохранять свою стабильность. Роль барьера между живой системой и ее окружением выполняет клеточная мембрана, она помогает регулировать обмен химическими компонентами между внутренней и внешней средой клетки (или другими клетками) и, таким образом, служит границей клетки.

Толстые клеточные стенки коры пробкового дуба, хорошо видимые даже в относительно простой микроскоп, позволили Роберту Гуку в 1665 г. открыть клетку, а форма ее в этой ткани обусловила появление самого термина «клетка».

Большая часть различий между растительными и животными организмами (в питании, пищеварении, росте, размножении, защитных механизмах, анатомии и морфологии) обязана своим происхождением клеточной стенке растений, анатомическое строение и биологические свойства которой во многом отличаются от клеточных стенок других живых организмов.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СУБКЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР

Для исследования органелл клетки необходимо предварительно разрушить клеточную стенку, плазмалемму, тонопласт и эндоплазматический ретикулум. Выделение фракций органелл проводят методом дифференциального центрифугирования из полученного при разрушении клетки гомогената при возрастающей скорости вращения ротора центрифуги и продолжительности центрифугирования. Дифференциальное центрифугирование основано на разделении органелл по их размерам и относительной плотности. На первой стадии выделения фракций органелл центрифугированием получают четыре неочищенные субклеточные фракции — ядра, хлоропласты, митохондрии и микросомы (мелкие мембранные пузырьки, которые образуются при разрушении эндоплазматического ретикулума), осадок, состоящий из плохо разрушенной ткани и клеточных стенок, и надосадочную жидкость, не содержащую нерастворимых частиц.

Схема первого дифференциального центрифугирования растительной клетки представлена на рис. 1.

Затем неочищенные субклеточные фракции подвергают второму центрифугированию в градиенте плотности сахарозы.

Для этого субклеточную фракцию перерастворяют в среде для гомогенизации (состав приведен ниже) и осторожно наслаивают в пробирке центрифуги, в которой уже находятся слои растворов сахарозы уменьшающейся концентрации и плотности, таким образом, чтобы слои не перемешались.

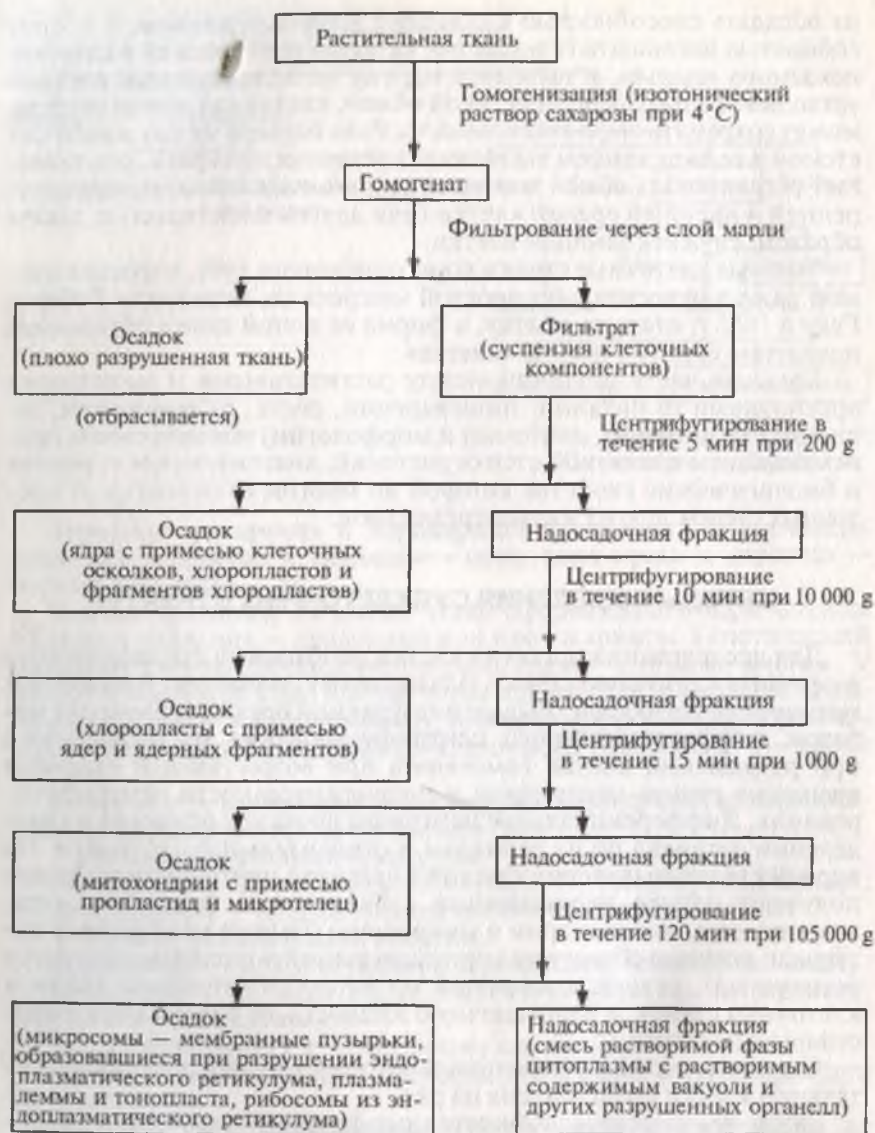


Рис. 1. Схема первого дифференциального центрифугирования гомогената растительной ткани

После этого заполненную центрифужную пробирку оставляют на 1 ч при 2...4 °С, а затем центрифугируют. Под действием центробежной силы субклеточные структуры разделяются на отдельные зоны в соответствии с их относительной плотностью.

Так, например, ядра клеток можно выделить из неочищенной ядерной фракции центрифугированием при 24 000 g в течение 60 мин в растворе сахарозы плотностью 1,296 г/мл.

Хлоропласты можно выделить центрифугированием при 150 000 g в течение 90 мин в растворе сахарозы плотностью от 1,04 до 1,266 г/мл. Ядра клеток в этом градиенте плотности достигнут дна пробирки, а хлоропласты будут находиться в зоне градиента плотности 1,24 г/мл.

После выделения проводят идентификацию органелл клетки с помощью микроскопических методов, чаще всего с помощью электронного микроскопа. Для выяснения состояния органелл и сохранения ими биологической активности применяют маркеры — химические соединения, подтверждающие присутствие в выделенной фракции характерных для данного типа органелл ферментов или соединений. Дополнительно чистота полученных органелл может быть подтверждена по отсутствию в выделенной фракции предполагаемых примесей, способных реагировать с маркерами.

Следует отметить, что при выделении органелл из водной среды возможна утечка ферментов, расположенных на их наружной поверхности. Для исключения потери ферментов с целью выделения органелл используют неводные среды. Например, для выделения хлоропластов лиофильно высушенную растительную ткань разрушают в ручной ступке в присутствии смеси циклогексана и четыреххлористого углерода плотностью 1,32 г/мл. Гомогенат фильтруют через слой марли, фильтрат центрифугируют в градиенте плотности смеси циклогексана и четыреххлористого углерода. На дно центрифужной пробирки помещают смесь плотностью 1,36 г/мл, затем сверху на этот слой наслаивают слой плотностью 1,32, 1,30 и 1,29 г/мл. На верхний слой смеси помещают фильтрат и пробирку центрифугируют при 12 000 g в течение 15 мин. Хлоропласты остаются на верхней поверхности градиента, другие частицы располагаются ниже.

Недостатком метода являются потери липидов из наружной мембраны хлоропласта, которые растворяются в смеси циклогексана и четыреххлористого углерода.

При выделении любых фракций органелл клетки обязательной операцией является идентификация органелл. Маркерами для ядер клетки является присутствие ДНК; для хлоропластов — присутствие хлорофилла; для митохондрий — цитохромоксидаз; для глиоксисом и пероксисом — каталаз; для вакуоли — пигментов, характерных для данного растения. Следует отметить, что вакуоли удается выделить лишь из очень немногих тканей в связи с тем, что они легко повреждаются при центрифугировании.

Для получения неповрежденных субклеточных органелл необ-

ходимо исключить разрушающее воздействие на клетку либо максимально смягчить его.

В то же время обязательной операцией при выделении субклеточных структур является разрушение клетки. Клетки растений могут быть разрушены только механическим способом, проведение которого должно быть выполнено в возможно мягких условиях. Самый мягкий способ измельчения — это растирание ткани в ступке в растворе — среде для гомогенизации. Измельченную растительную массу смешивают с равным объемом среды для гомогенизации, в качестве абразивного материала добавляют промытый кварцевый песок и растирают в течение 2...3 мин. Применение гомогенизаторов различного типа с высокой скоростью вращения рабочего органа (лопасти, пестика) приводит к разрушению значительной части ядер и других микротелец клетки.

Среда для гомогенизации, используемая при разрушении клеток, необходима для сохранения морфологической структуры и функциональной активности выделяемых клеточных органелл. Применение жидкой среды при измельчении клетки необходимо, так как в живой неповрежденной клетке ее химические компоненты разобщены биомембранами в компартаментах и в нормальных условиях не контактируют. При нарушении структуры клетки такого контакта избежать не удастся и для уменьшения возможных изменений, например при контакте содержимого вакуоли с цитоплазмой, необходимо применять буферные растворы.

В качестве среды для гомогенизации применяют растворы следующего состава:

- 1) 0,25 М сахараза, которая делает среду изотонической цитозоллю;
- 2) 50 мМ буферный раствор, рН 7—8 — для нейтрализации кислого содержимого вакуолей;
- 3) 10 мМ меркаптоэтанол — для предотвращения окисления ферментов, в активном центре которых имеется остаток цистеина;
- 4) 1 мМ концентрация Ca^{2+} — для предотвращения слипания ядер;
- 5) 10 мМ концентрация Mg^{2+} — для предотвращения диссоциации рибосом;
- 6) поливинилпирролидон — для осаждения выходящих из вакуоли танинов, которые будут инактивировать ферменты.

Рассмотрим подробнее клеточные и субклеточные структуры растительной клетки.

ОБЩИЙ ПЛАН СТРОЕНИЯ ТИПИЧНОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКИ

Клетки, из которых построены растения, условно подразделяют на две большие группы. Первая группа клеток обеспечивает течение всех метаболических процессов в растении; вторая, частично или

полностью лишенная метаболической активности, служит механической опорой тканей растения, выполняет роль защиты метаболических тканей, например ткани плодовых и семенных оболочек зерна и семян, или обеспечивает передвижение жидкости по растению, образуя сосудоподводящие системы.

Типичной растительной клеткой считают метаболически активную клетку, так как только в клетках этой группы имеются все биологически важные клеточные органеллы (органоиды). В тканях растений на долю метаболически активных клеток приходится около 80 % всех клеток.

Основными компонентами растительной клетки являются клеточная оболочка, или стенка, и содержимое клетки — протопласт (рис. 2).

Клеточная оболочка, или стенка, полностью окружает протопласт и служит для него механической опорой. Она состоит из наружной первичной стенки и внутренней, состоящей из подслоев вторичной стенки. Пространство между контактирующими первичными стенками соседних клеток составляет межклеточный слой — срединную пластинку.

Протопласт — это метаболически активный компонент клетки. Он состоит из цитоплазмы, ядра и вакуоли (иногда вакуолей может быть две или больше).

Цитоплазма представляет собой жидкий материал с изменяющейся плотностью. На внешней поверхности этот материал образует тонкую пленку — плазматическую мембрану, окруженную клеточной стенкой. *Вакуоль* погружена в цитоплазму и отделена от нее мембраной — тонопластом, но тяжи (мембраны) цитоплазмы пронизывают объем вакуоли. Вакуоли обычно содержат жидкость — вакуолярный (или клеточный) сок.

В основной части цитоплазмы (цитозоле) находятся органеллы (органоиды), наиболее крупным из которых является *ядро*. Внутри ядра расположены ядрышко и зерна хроматина — гетеро- и эухроматина. Ядро имеет сферическую форму, диаметр ядра от 6 до 8 мкм, оно окружено двойной мембраной, пронизанной порами. Ядерная мембрана соединена с эндоплазматическим ретикуломом. *Эндоплазматический ретикулум* — наиболее обширное включение в цитозоле клетки. Он состоит из разветвленной сети взаимосвязанных трубочек и пузырьков.

Специфической особенностью растительных клеток, способных к фотосинтезу, является включение в цитозоль клетки хлоропластов. *Хлоропласты* — одна из групп пластид, имеющих зеленую окраску, хромопласты — красную окраску и лейкопласты — бесцветную. Хлоропласты имеют линзообразную форму диаметром около 10 мкм. Хлоропласты окружены двойной мембраной, их число в клетке может достигать от 200 до 400.

Несколько меньшие размеры у *митохондрий*. Они имеют форму

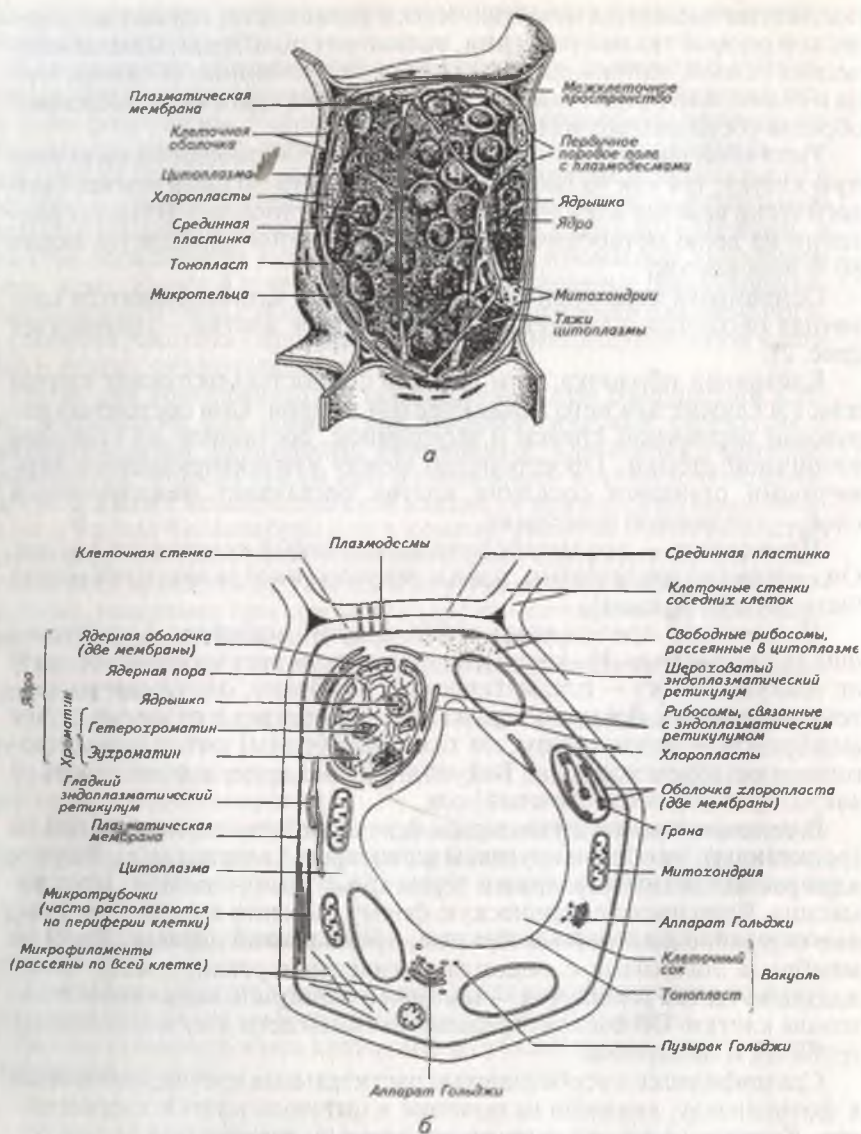


Рис. 2. Схема обобщенной растительной клетки:

a — трехмерная схема (по P. Raven с соавт., 1990); *б* — поперечный разрез (по N. Green с соавт., 1990)

коротких палочек длиной до 6 мкм со сферическими концами. Мембрана митохондрий двойная.

Аппарат Гольджи состоит из диктиосом, каждая из которых, в свою очередь, состоит из стопки плоских пузырьков, называемых цистернами, диаметром от 1 до 2 мкм. Диктиосомы связаны с мембранами ядра и эндоплазматического ретикулума и окружены сферическими пузырьками.

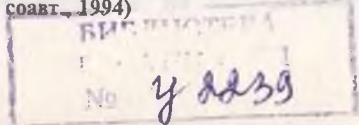
Более мелкие многочисленные включения в цитоплазме — рибосомы и микротельца (пероксисомы, глиоксисомы, липидные сферосомы) имеют форму, близкую к сферической. Диаметр рибосом в цитоплазме до 26 нм, в хлоропластах и митохондриях диаметр рибосом несколько меньших размеров — до 22 нм. Диаметр микротельца от 0,2 до 1,5 мкм. Пероксисомы характерны для фотосинтезирующих клеток, глиоксисомы и липидные сферосомы содержатся в клетках тканей, запасующих липиды, например в клетках семядолей или эндосперма семян масличных растений.

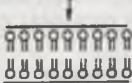
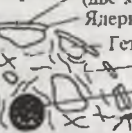
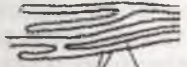
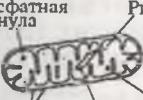
Протопласты соседних клеток сообщаются между собой при помощи тонких цилиндрических каналов — тяжей цитоплазмы, проходящих сквозь клеточные стенки и срединную пластинку контактирующих между собой клеток. Тяжи цитоплазмы (плазмодесмы) объединяют все живые клетки растений и их тканей. Диаметр плазмодесм от 16 до 20 нм, на 1 мкм поверхности контактирующей клеточной стенки приходится до 15 плазмодесм. Длина плазмодесмы от 0,1 до 1 мкм. Внутри она выстлана плазмалеммой соединяемых клеток. Просвет в плазмалемме, или десмотубула, диаметром от 7 до 10 нм заполнен цитоплазмой, позволяющей воде и растворенным в ней веществам переходить из одной клетки в другую (рис. 3).

В процессе роста клетки отделяются друг от друга по углам (см. рис. 2, а). Это приводит к образованию взаимосвязанных межклеточных пространств в тканях растения, создающих трехмерную структуру каналов, позволяющих каждой клетке получать кислород



Рис. 3. Схема соединения растительных клеток с помощью плазмодесм (по В. Alberts с соавт., 1994)



Схематическое изображение	Структура	Функции
Плазматическая мембрана (плазмалемма, клеточная мембрана)  Белок Липидный бислой Белок	Два слоя липида (бислой) между двумя слоями белка	Избирательно проницаемый барьер, регулирующий обмен между клеткой и средой
Ядро  Ядерная оболочка (две мембраны) Ядерная пора Гетерохроматин Эухроматин Ядрышко Нуклеоплазма	Самая крупная органелла, заключенная в оболочку из двух мембран, пронизанную ядерными порами. Содержит хроматин. В такой форме раскрученные хромосомы находятся в интерфазе. Содержит также структуру, называемую ядрышком	Хромосомы содержат ДНК — вещество наследственности. ДНК состоит из генов, регулирующих все виды клеточной активности. Деление ядра лежит в основе размножения клеток, а следовательно, и процесса воспроизведения. В ядрышке образуются рибосомы
Эндоплазматический ретикулум (ЭР)  Рибосомы Цистерна	Система уплотненных мембранных мешочков — цистерн — в виде трубочек и пластинок. Образует единое целое с наружной мембраной ядерной оболочки	Если поверхность ЭР покрыта рибосомами, то он называется шероховатым. По цистернам такого ЭР транспортируется белок, синтезированный на рибосомах. Гладкий ЭР (без рибосом) служит местом синтеза липидов и стероидов
Рибосомы  Большая субчастица Малая субчастица	Очень мелкие органеллы, состоящие из двух субчастиц — большой и малой. Содержат белок и РНК приблизительно в равных долях. Рибосомы, обнаруживаемые в митохондриях (а также в хлоропластах у растений), еще мельче	Место синтеза белка, где удерживаются в правильном положении различные взаимодействующие молекулы. Рибосомы связаны с ЭР или свободно лежат в цитоплазме. Большое количество рибосом могут образовать полисомы (полирибосомы), в которой они нанизаны на единую нить матричной РНК
Митохондрии (ед. ч. — митохондрия)  Фосфатная гранула Рибосома Матрикс Оболочка (две мембраны) Кри́ста Кольцевая молекула ДНК	Митохондрия окружена оболочкой из двух мембран; внутренняя мембрана образует складки (кристы). Содержит матрикс, в котором находится небольшое количество рибосом, одна кольцевая молекула ДНК и фосфатные гранулы	При аэробном дыхании в кристах происходят окислительное фосфорилирование и перенос электронов, а в матриксе работают ферменты, участвующие в цикле Кребса и в окислении жирных кислот
Аппарат Гольджи  Пузырьки Гольджи Диктиосома или тельце Гольджи	Стопка уплотненных мембранных мешочков — цистерн. На одном конце стопки непрерывно образуются мешочки, а с другого — отделяются в виде пузырьков. Стопки могут существовать в виде дискретных диктиосом, как в растительных клетках, или образовывать пространственную сеть, как во многих животных клетках	Многие клеточные материалы, например ферменты из ЭР, претерпевают модификацию в цистернах и транспортируются в пузырьках. Аппарат Гольджи участвует в процессе секреции и в нем образуются лизосомы

Схематическое изображение	Структура	Функции
Лизосомы 	Простой сферический мембранный мешочек (одинарная мембрана), заполненный пищеварительными (гидролитическими) ферментами. Содержимое кажется гомогенным	Выполняют много функций, всегда связанных с распадом каких-либо структур или молекул. О роли лизосом в аутофагии, автолизе, эндоцитозе и экзоцитозе (см. текст)
Микротельца 	Органелла не совсем правильной сферической формы, окруженная одинарной мембраной. Содержимое имеет зернистую структуру, но иногда в нем попадает кристаллоид или скопление нитей	Все микротельца содержат каталазу — фермент, катализирующий расщепление пероксида водорода. Все они связаны с окислительными реакциями. У растений в микротельцах протекает глиоксилатный цикл

Рис. 4. Структурные элементы, общие для растительных и животных клеток, их схематические изображения и функции

из атмосферы и (или) диоксид углерода, необходимые для нормальной жизнедеятельности.

Таким образом, объединенная в определенную систему в пределах растения или его ткани цитоплазма представляет *симпласт* — живую часть растения. Межклеточное пространство также составляет единую систему, сообщающуюся с окружающей растению атмосферой, — *аноласт*, который условно может быть назван неживой частью растения, в его состав входят также мертвые клетки покровных и некоторых других тканей растения.

Растительная клетка содержит помимо органелл и структур, общих для всех живых клеток, а также специфические, характерные только для клеток растений. Характеристика структурных элементов, общих для растительных и животных клеток, приведена на рис. 4. Структурные элементы, характерные только для растительных клеток, приведены на рис. 5.

Таким образом, в клетках растений встречаются все органеллы, специфичные для животных клеток, но в клетках растений имеются также свои особые структуры:

жесткие клеточные стенки, построенные из целлюлозы, гемицеллюлоз, пектиновых веществ, лигнина, образующие вместе композиционный материал, прочность которого превосходит прочность каждого из составляющих компонентов в отдельности;

плазмодесмы — поры, соединяющие соседние клетки в общую систему;

вакуоли — мембранные мешки, заполненные клеточным соком, содержащим минеральные соли, сахара, органические кислоты, кислород, диоксид углерода, пигменты, продукты метаболизма;

пластиды — органеллы, свойственные исключительно растительным клеткам. Они подразделяются на хлоропласты, ответ-

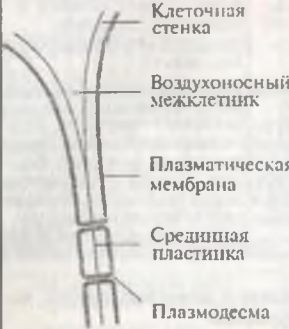
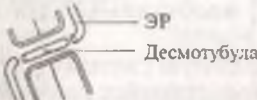
Схематическое изображение	Структура	Функции
Клеточная стенка, срединная пластинка, плазмодесма (сд. ч. — плазмодесма)  Клеточная стенка Воздухоносный межклетник Плазматическая мембрана Срединная пластинка Плазмодесма Строение плазмодесмы  ЭР Десмотубула	Жесткая клеточная стенка, окружающая клетку, состоит из целлюлозных микрофибрилл, погруженных в матрикс, в состав которого входят другие сложные полисахариды, а именно гемицеллюлозы и пектиновые вещества. У некоторых клеток клеточные стенки претерпевают вторичное утолщение Тонкий слой пектиновых веществ (пектатов кальция и магния) Тонкая цитоплазматическая нить, связывающая цитоплазму двух соседних клеток через тонкую пору в клеточной стенке. Пору выстлана плазматической мембраной. Сквозь пору проходит десмотубула, часто соединенная на обоих концах с ЭР	Обеспечивает механическую опору и защиту. Благодаря ей возникает тургорное давление, способствующее усилению опорной функции. Предотвращает осмотический разрыв клетки. По клеточной стенке происходит перемещение воды и минеральных солей. Различные модификации, например пропитывание лигнином, обеспечивают выполнение специализированных функций Скрепляет друг с другом соседние клетки Объединяют протопласты соседних клеток в единую непрерывную систему — симпласт, по которой происходит транспорт веществ между этими клетками
Хлоропласт Фотосинтетические мембраны, содержащие хлорофилл  Ламелла Грана Строма Оболочка (дв. мембраны) Кольцевая молекула ДНК Капелька масла Рибосомы Крахмальное зерно	Крупная, содержащая хлорофилл пластида, в которой протекает фотосинтез. Хлоропласт окружен оболочкой из двойной мембраны и заполнен студенистой стромой. В строме находится система мембран, собранных в стопки, или грана. В ней же может отлагаться крахмал. Кроме того, строме содержатся рибосомы, кольцевую молекулу ДНК и капельки масла	В этой органелле происходит фотосинтез, т.е. синтез сахаров и других веществ из CO_2 и воды за счет световой энергии, улавливаемой хлорофиллом. Световая энергия превращается в химическую
Крупная центральная вакуоль Более мелкие вакуоли встречаются как в растительных, так и в животных клетках; таковы, например, пищеварительные и сократительные вакуоли	Мешок, образованный односторонней мембраной, которая называется тонопластом. В вакуоли содержится клеточный сок — концентрированный раствор различных веществ, таких, как минеральные соли, сахара, пигменты, органические кислоты и ферменты. В зрелых клетках вакуоли обычно бывают большими	Здесь хранятся различные вещества, в том числе и конечные продукты обмена. От содержимого вакуоли в сильной степени зависят осмотические свойства клетки. Иногда вакуоль выполняет функции лизосом

Рис. 5. Структурные элементы, характерные только для растительных клеток, их схематические изображения и функции

ственные за процесс фотосинтеза, хромoplastы, придающие окраску растению, например плодам томата и перца, лейкопласты — бесцветные пластиды, подразделяющиеся на амилопласты, в которых запасается крахмал, протеинопласты, запасающие белки и некоторые другие вещества.

КЛЕТОЧНАЯ ОБОЛОЧКА

Клеточная оболочка (стенка) растительной клетки определяет морфологию клетки и заметно влияет на ее функции. Снаружи клетка окружена плазматической мембраной, или плазмалеммой. В растущих тканях только что образованная клеточная стенка тонкая, по мере роста клетки стенка ее утолщается. Новые образующиеся слои примыкают к плазмалемме клетки, старые слои клеточной стенки отодвигаются все дальше от протопласта. Эта особенность формирования слоев клеточной стенки определяет их неоднородность по химическому составу и физическим свойствам, так как формирование отделяемых слоев клеточной стенки происходит в разных условиях.

Основной компонент клеточной стенки — полисахариды. Они могут находиться в так называемой кристаллической форме, образуя очень длинные неразветвленные молекулы, агрегированные в пучки — микрофибриллы, длинные оси которых параллельны друг другу (рис. 6). Каждая микрофибрилла состоит из сотен молекул целлюлозы. Высокая упорядоченность расположения микрофиб-



Рис. 6. Микрофибриллы растительной клеточной ткани стенки (по N. Green с соавт., 1990)



Рис. 7. Структура пространственного соединения микрофибрилл и компонентов матрикса клеточной оболочки

является пектин, пронизывающий матрикс клетки (рис. 7). Молекулы гемицеллюлоз прикреплены к поверхности целлюлозных микрофибрилл водородными связями. Некоторые из этих молекул соединены поперечными сшивками, образованными короткими молекулами нейтральных и кислых пектинов. Гликопротеины плотно вплетены в ткань клеточной стенки.

В состав клеточной стенки входят белки, выполняющие каталитическую функцию (белки-ферменты), и белки, выполняющие структурную роль.

Наиболее активны ферменты в клеточной стенке молодой растущей клетки. Клеточная стенка в этот период содержит ферменты: пектинэстеразу, аскорбинатоксидазу, ряд протеолитических ферментов и является метаболически активной системой.

В зрелых клетках биохимическая активность клеточной стенки значительно снижается, сохраняясь только в плазмодесмах, пронизывающих клеточные стенки и соединяющих протоплазму соседних клеток.

Слоистое строение клеточных стенок характерно для всех тканей растения. В то же время клеточные стенки различных по физиологической роли в растении клеток очень сильно отличаются. В основном это касается толщины клеточных стенок к моменту прекращения роста клетки. У запасующих паренхимных клеток основных тканей растения клеточные стенки остаются тонкими. Протопласты клетки длительное время сохраняют жизнеспособное состояние. У клеток покровных тканей клеточная стенка утолщается так сильно, что она заполняет почти все внутреннее пространство клетки. Протопласт при этом отмирает и подвергается автолизу.

Важным обязательным компонентом растительных стенок явля-

рилл и молекул полисахаридов в них позволяет говорить о кристаллической решетке, образованной полисахаридами. Микрофибриллы погружены в матрикс (матрицу), состоящий из полисахаридов, не имеющих кристаллической структуры. Эта особенность строения позволяет сравнивать полисахаридную структуру клеточной стенки со структурой железобетона, где микрофибриллы эквивалентны стальной арматуре, а полисахариды матрикса — бетону.

Вторым по значению компонентом клеточной стенки

ется вода. Она способна проникать в матрикс стенки, но не проходит в кристаллические области микрофибрилл. Содержание воды в клеточной стенке зависит от химической природы полисахаридов матрикса, степени их гидрофильности. Вода образует с полисахаридами матрикса ассоциаты и гелеподобные структуры. В то же время чем больше доля гидрофобных соединений в составе матрикса, тем ниже его гидрофильность и тем меньше воды может находиться в клеточной стенке.

Наконец, клеточные стенки покровных тканей, контактирующие с атмосферой, покрыты кутикулой, состоящей из соединений липидной природы — кутина и воска.

Клеточные стенки являются основным компонентом древесины, используемой в виде лесоматериалов для строительства и производства бумаги. Клеточные стенки растительных волокон льна, хлопчатника, джута и других широко используются в текстильной промышленности, а также в ряде отраслей химической и пищевой промышленности, в частности для производства пектина и пищевых добавок.

Подсчитано, что ежегодно в биосфере Земли образуется и затем используется человеком или разрушается около $10 \cdot 10^{12}$ т материала клеточных стенок растений.

ЦИТОПЛАЗМА И БИОМЕМБРАНЫ

Цитоплазма метаболически активных клеток имеет сложную структуру. Реакции в цитоплазме клетки идут в специфических условиях, которые определяются размерами структурных элементов клетки и особыми свойствами биологических мембран, отделяющих структурные элементы клетки от окружающей среды, а внутри клетки — от общего объема цитоплазмы. Биологические мембраны, или *биомембраны*, делят объем цитоплазмы клетки на отсеки, или *компартементы*, в которых осуществляются метаболические реакции.

Биомембраны являются обязательным компонентом органелл и имеют жидкостно-мозаичную структуру. Они состоят из двойного (или одинарного) слоя полярных липидов (фосфолипидов, гликолипидов, стеролов), в который встроены белки-ферменты и транспортные белки (рис. 8).

Все биомембраны имеют принципиально одинаковую структуру, differing только в деталях. Они могут иметь различные по химическому составу липиды в бислое, различные жирно-кислотные остатки в составе фосфолипидов, разные типы (по химическому строению, гидрофильным и гидрофобным свойствам) встроенных белков. Соотношение липид : белок в биомембране также может варьировать.

Биомембраны асимметричны, их наружная поверхность отличается по своим свойствам от внутренней поверхности, хотя обе по-

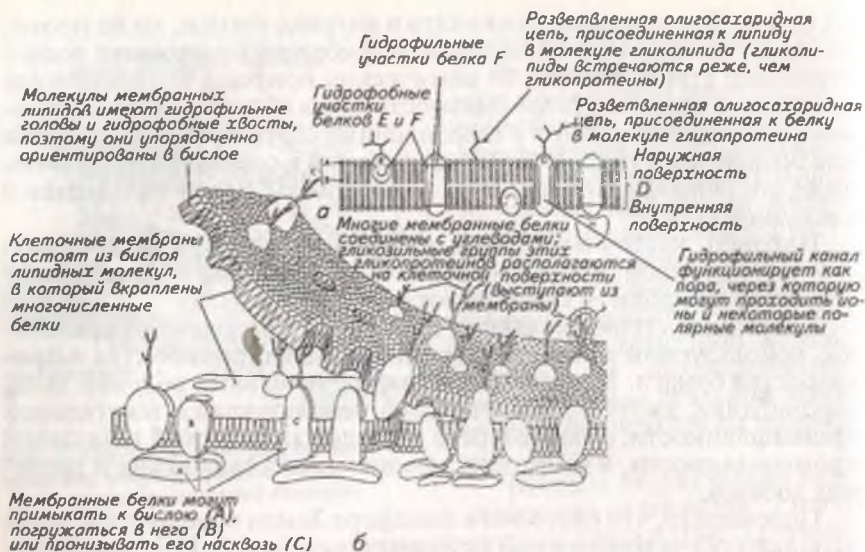


Рис. 8. Схема строения двойного липидного слоя в биомембране (жидкостно-мозаичная модель):

а — продольный разрез; б — трехмерная схема (по А. Ленинджеру, 1985)

верхности составлены гидрофильной частью молекул липидов — фосфолипидов. Гидрофобные части липидов — углеводородные остатки жирных кислот направлены внутрь мембраны навстречу друг другу.

От природы остатков жирных кислот — длины углеродной цепи, степени ненасыщенности остатков (числа двойных связей в их составе) зависит область температур, при которых мембрана может функционировать. Липидный бислой мембраны приобретает жидкую структуру при температуре, нормальной для функционирования клетки и живого организма в целом.

При падении температуры ниже довольно узкого интервала (фазового перехода) липидный бислой подвергается физическому переходу из относительно текучего, подвижного, жидкого, точнее, жидкокристаллического состояния в твердую гелеподобную структуру, не совместимую с нормальной функцией мембраны.

Для липидов мембраны, содержащих остатки ненасыщенных жирных кислот, область фазового перехода лежит при более низких температурах, чем для липидов, содержащих остатки насыщенных жирных кислот. Этот тепловой фазовый переход имеет большое значение для растений, лишенных возможности регулировать свою внутреннюю температуру — они должны синтезировать для своих

мембран липиды с такими жирными кислотами, которые удовлетворяют температурным условиям окружающей их среды.

При исследовании масличных растений, выращиваемых в различных климатических условиях, уже около 100 лет назад (С. Л. Иванов, 1912) было установлено, что растения тропиков и субтропиков накапливают даже запасные липиды, содержащие насыщенные жирные кислоты с высокими температурами плавления и дающие масла и жиры, твердые при комнатной температуре. В противоположность этому растения, выращиваемые в северных областях или в высокогорье (при пониженных температурах), накапливают в клетках семян ненасыщенные жирные кислоты, характерные для жидких при обычных условиях масел.

Биомембрана — динамичная структура. Липиды и белки могут перемещаться в плоскости мембраны (латеральная диффузия). Фосфолипиды могут передвигаться со скоростью 2 мкм/с (вязкость мембраны в 100 раз больше вязкости воды). Такие перемещения возможны, так как ни между белками, ни между белками и липидами, ни между липидами в бислое не возникает ковалентных связей. Молекулы белков перемещаются медленнее — около 4...10 мкм/мин.

Поперечная диффузия — переход молекул с одной стороны мембраны на другую возможен, но он может происходить один раз в течение нескольких часов. Для этого необходим высокий уровень энергии с целью перевода полярных гидрофильных групп фосфолипидов через гидрофобный слой остатков жирных кислот в среднем слое биомембраны.

Белки, встроенные в липидный бислой мембраны, могут быть периферийными или интегральными. Периферийные белки связаны с полярной поверхностью бислоя относительно слабыми водородными связями, относительно легко извлекаются из мембраны. Интегральные белки погружены в липидный бислой, иногда они его пронизывают насквозь. Удерживаются они значительно прочнее за счет большего числа гидрофобных взаимодействий, водородных и других связей. Асимметричность биомембраны обусловлена главным образом различием в природе белков, располагающихся на внешней и внутренней поверхности биомембраны. На наружной поверхности биомембраны животных клеток располагаются олигосахаридные группировки гликопротеинов и гликолипидов, выполняющие функцию узнавания различных веществ, попадающих в клетку. Так как у растительной клетки жесткая клеточная стенка, необходимость в центрах узнавания для растительной клетки отпадает. В то же время известно, что органеллы клеток способны узнавать друг друга. Например, две митохондрии или две вакуоли могут слиться друг с другом, но никогда митохондрия не сольется с ядром клетки или другими органеллами.

Биомембраны имеют избирательную проницаемость, которая обусловлена белковыми компонентами мембран, способными уз-

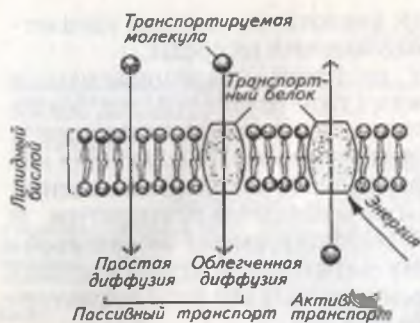


Рис. 9. Схема переноса молекул через липидный бислой (пассивный и активный транспорт)

ионы. Механизм переноса молекул через биомембрану (активный и пассивный транспорт) показан на рис. 9. Активный транспорт всегда требует подвода и расходования энергии.

навать определенное соединение и транспортировать его через мембрану против градиента концентрации. Такая активная диффузия требует затраты энергии, чаще всего за счет АТФ. В то же время вода и многие липиды проходят сквозь биомембрану путем простой диффузии. Наиболее вероятно предположение, что в белковых молекулах, встроенных в биомембрану, имеются гидрофильные и липофильные каналы или поры, через которые могут проходить молекулы указанных типов и

КЛЕТОЧНОЕ ЯДРО

Клеточное ядро — самая крупная органелла клетки. Живая клетка содержит, как правило, одно ядро. Многоядерные клетки — исключение, они возникают в результате растворения клеточных стенок. Диаметр клеточного ядра дрожжевой клетки около 2 мкм, диаметр клеточного ядра высших растений — около 8 мкм. Оно окружено двойной мембраной, состоящей из двух элементарных мембран толщиной около 8 нм каждая, разделенных пространством шириной около 15 нм. Мембраны имеют общие поры диаметром от 3 до 100 нм. В ядре дрожжевой клетки около 200 пор, в ядре высших растений — до 3000. Внутренняя мембрана является собственно оболочкой ядра, наружная мембрана непосредственно переходит в эндоплазматический ретикулум. Таким образом ядро клетки связано с внутренним пространством эндоплазматического ретикулума.

Внутри ядра находится *нуклеоплазма*, связанная через поры с цитоплазмой клетки. В нуклеоплазме находятся хромосомы и ядрышко.

Хромосомы невозможно различить в неделящейся клетке, но во время деления они могут быть обнаружены с помощью светового микроскопа.

Ядрышко является единственным признаком ядра неделящейся клетки, видимым в световом микроскопе. В электронном микроскопе оно представляет плотную массу, состоящую из округлых частиц, по размерам, форме и химическому составу сходных с рибосомами.

Хромосомы содержат большую часть информации для регулиро-

вания метаболических процессов в клетке (часть информации содержится в ДНК митохондрий и хлоропластов).

Хромосомы состоят из ДНК и пяти различных белков—гистонов с очень высоким содержанием остатков аминокислот лизина и аргинина и относительно небольшой молекулярной массой — от 11 до 21 кДа. Гистоны несут положительный заряд, а фосфатные группы ДНК — отрицательный, связываясь с ДНК электростатическими силами, поэтому гистоны образуют нуклеопротеиновый комплекс, который и называется *хромосомой*. Каждая хромосома содержит одну очень длинную молекулу ДНК и несколько миллионов молекул белков гистонов. Эукариотические клетки растений и животных каждого вида содержат определенное число хромосом — от 4 до нескольких сот (в клетках человека 46 хромосом).

Возможная структура хромосомы в период деления клетки представлена на рис. 10.

Как видно из рис. 10, молекула ДНК из компактной формы, которую она имеет в неделящейся клетке, перешла в более вытянутую и образовала нукleosомы, состоящие из восьми молекул гистонов, вокруг которых навита в 1,75 оборота двойная спираль ДНК, что соответствует 140 нуклеотидным парам (80 на один оборот).

В ядре клетки идет процесс удвоения ДНК (репликация), синтез различных видов РНК и ядерных белков. Ядро передает в систему цитоплазмы информацию, определяющую синтез белков и других химических соединений, необходимый для нормальной жизнедеятельности клетки.

ПЛАСТИДЫ

Пластиды — это органеллы с двойной мембраной, встречающиеся исключительно в растительных клетках. Они подразделяются на пропластиды, хлоропласты, этиопласты, хромопласты и амилопласты.

Пропластиды — предшественники всех других типов пластид. Это небольшие органеллы, бесцветные или бледно-зеленые, сферической или эллипсоидной формы диаметром 1...1,5 мкм. Число их в клетке колеблется от 7 до 40.

Хлоропласты — органеллы зеленого цвета. Наличие зеле-

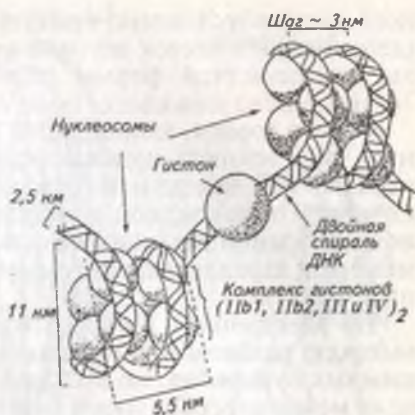


Рис. 10. Структура фрагмента хромосомы в период деления клетки (по Т. Гудвину и Э. Мерсеру, 1986)

ного цвета обусловлено присутствием в составе фотосинтезирующего аппарата клеток зеленых растений хлорофилла. Это органеллы эллипсоидной формы, длинная ось которых равна от 3 до 10 мкм. Число их в клетке колеблется от 200 до 400.

Строго говоря, хлоропласты содержат три мембраны — наружную, внутреннюю и тилакоидную. Последняя образует систему мембран или ламелл и погружена в матрикс, или строму. Основной единицей тилакоидной мембраны является окруженный одинарной мембраной тилакоид. Он плоский, в сечении выглядит как пара мембран, параллельных друг другу и соединенных в стопки или граны (рис. 11).

На электронной микрофотографии (рис. 11, б) эти мембраны выглядят разбитыми на отдельные фрагменты, имеющие вид уплощенных пузырьков, но в хлоропласте они, вероятно, соединены в одну мембрану, образующую многочисленные складки. Как видно из рисунка, отдельные тилакоиды связаны между собой в стопкообразные структуры, которые называются гранами.

Мембраны хлоропластов делят их внутреннее пространство на три объема (или компартмента): межмембранное пространство между наружной и внутренней мембранами, тилакоидное пространство — систему тилакоидов и строму, или матрикс.

В тилакоидной мембране локализованы ферменты, осуществляющие перенос электронов по окислительной цепи, здесь расположены все пигменты — хлорофиллы и каротиноиды, необходимые для световых реакций фотосинтеза. Массовая доля хлорофиллов от 4 до 5 %, каротиноидов до 1 % сухой массы хлоропласта. Вблизи тилакоидов располагаются крахмальные зерна, пластоглобулы, содержащие пластохиноны и рибосомы, содержащие молекулы РНК.

В составе хлоропластов от 20 до 50 хромосом, каждая из которых содержит кольцевую ДНК и полный аппарат для биосинтеза белка.

Хлоропласты — это солнечные энергетические установки, в которых за счет энергии солнечного света осуществляется синтез органических веществ — углеводов. Располагая собственной ДНК, хлоропласты генетически автономны. Они способны к самовоспроизведению, синтезируя необходимые белки. Эти особенности хлоропластов позволяют считать их потомками цианобактерий, которые также способны к фотосинтезу. На одной из стадий эволюции клеток эукариотов они захватили клетки цианобактерий и перешли к симбиозу с ними.

Э т и о п л а с т ы — это пластиды, из которых развиваются хлоропласты, так как только семядоли прорастающих семян выходят на свет. В этиопластах присутствуют многие из хлоропластных белков, каротиноиды, протохлорофилл и хиноны, есть рибосомы и ДНК.

Х р о м о п л а с т ы — это пластиды, содержащие каротиноиды. Они придают многим овощам, фруктам, а также некоторым корнеплодам, например моркови, желтую, оранжевую и красную окраску.

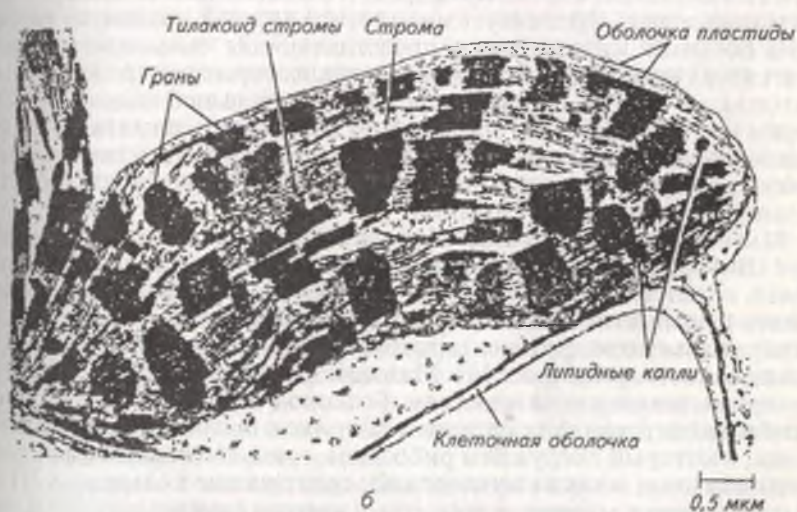
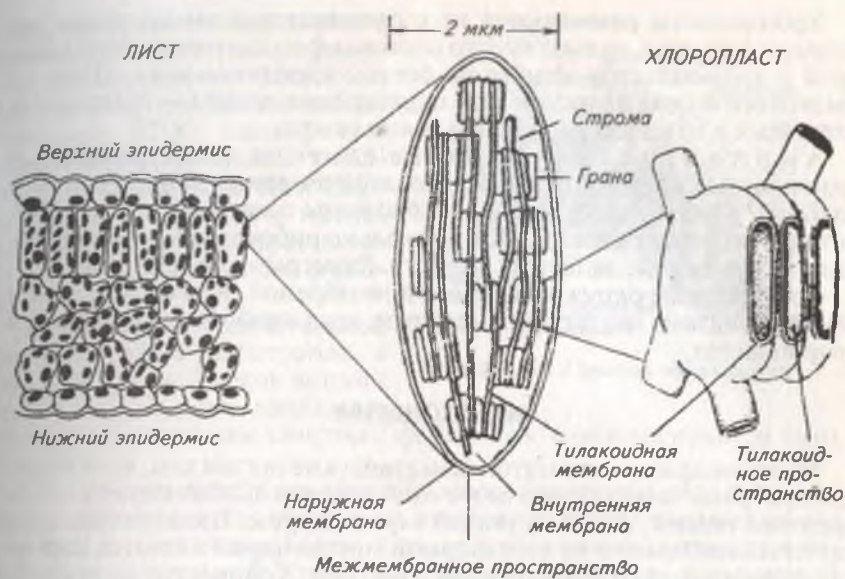


Рис. 11. Строение хлоропластов:

а — схема строения; б — электронная микрофотография (по Р. Raven с соавт., 1990)

Хромопласты развиваются из хлоропластов и имеют такую же форму и размеры, только вместо системы фотосинтетических мембран у хромопластов мембраны богаты каротиноидами. Одна из физиологических функций их в окрашенных плодах — привлекать животных и птиц для распространения семян.

Амилoplastы — это зрелые пластиды, почти полностью заполненные крахмалом. Они находятся в клетках тканей семян и клубней. Крахмальные зерна расположены в матрице или строми, которая содержит также ДНК и несколько рибосом. Основная функция — отложение запасных веществ. Размеры — до 100 мкм.

Все пластиды окружены двойной мембраной. Кроме того, в них имеется система внутренних мембран, хотя наиболее развита она в хлоропластах.

МИТОХОНДРИИ

Митохондрии — это цитоплазматические органеллы, являющиеся центрами внутриклеточного окисления и снабжающие клетки энергией тканей, не участвующих в фотосинтезе. В клетках высших растений наиболее обычной формой митохондрий является короткая палочка с полусферическими концами. Количество митохондрий в клетке зависит от размера, типа и возраста клетки. У метаболически активных клеток примерно 1/5 объема цитоплазмы занята митохондриями. Существует мнение, что в клетке находится только одна большая митохондрия, представляющая сильно разветвленную структуру со множеством выростов, которые распределяются в цитоплазме клетки, а отдельные относительно небольшие по размерам митохондрии, которые можно обнаружить в клетке при исследовании, представляют лишь фрагменты этой единственной митохондрии, разрезанной при приготовлении тонких срезов растительной ткани для исследования.

Митохондрии окружены оболочкой, состоящей из двух мембран. Внутренняя мембрана состоит из множества складок или крист, образующих узкую шейку у стенки мембраны и заканчивающихся формой глобулы или пластинки. Внешняя, или наружная, мембрана митохондрии повторяет контур внутренней мембраны, за исключением крист (рис. 12). Межмембранное пространство внутри крист заполнено веществом белковой природы. Внутренняя мембрана митохондрии окружает матрикс с высоким содержанием белка, в который погружены рибосомы, гранулы, содержащие фосфаты кальция, а также нуклеотиды, содержащие кольцевую ДНК. Высказывается мнение о том, что у митохондриальной ДНК информационная емкость невелика — она способна кодировать не более 80 белков, и, следовательно, основная часть белков митохондрий кодируется ДНК ядра клетки.

В матриксе в виде мультиферментных комплексов локализованы ферменты, необходимые для окисления пировиноградной кис-

лоты, жирных кислот и цикла лимонной кислоты. Кроме того, там находятся несколько идентичных копий митохондриальной ДНК, специфические митохондриальные рибосомы, тРНК и различные ферменты, участвующие в проявлении признаков митохондриального набора генов (генома).

Компоненты дыхательной цепи переноса электронов в виде структуры блоков встроены во внутреннюю мембрану.

Здесь же расположен комплекс ферментов, ответственный за синтез АТФ.

Внутренняя мембрана образует многочисленные складки, увеличивающие общую поверхность мембраны. В ней содержатся белки трех главных типов: белки, катализирующие окислительные реакции в дыхательной цепи; ферментный комплекс, называемый АТФ-синтетазой, который синтезирует в матриксе АТФ; специфические транспортные белки, регулирующие перенос метаболитов в матрикс и из него. Так как электрохимический градиент, энергию которого использует АТФ-синтетаза, создается на этой мембране при участии дыхательной цепи, важно, чтобы мембрана была непроницаема для большей части малых ионов.

Внутренняя мембрана на $2/3$ состоит из белка и на $1/3$ — из полярных липидов, наружная мембрана — на $1/6$ из белков и на $5/6$ из полярных липидов, не менее половины которых представлены фосфолипидами.

Внутренняя мембрана является барьером для многих ионов, перемещение через нее возможно только с помощью ферментных транспортных систем.

Так как наружная мембрана содержит белок (так называемый порин), образующий широкие каналы, она проницаема для всех молекул массой до 10 000 Да. Кроме того, в состав этой мембраны входят ферменты, участвующие в синтезе митохондриальных липидов и переводящие липидные субстраты в такие формы, которые затем метаболизируются в матриксе.

Митохондрии в клетке способны делиться путем выпячивания внутренней мембраны, которое разделяет матрикс митохондрии на два объема, вначале окруженные одной общей наружной мембраной. Затем происходит разделение двух образовавшихся митохондрий.

В межмембранном пространстве находится несколько ферментов, которые используют выходящий из матрикса АТФ для фосфорилирования других нуклеотидов.



Рис. 12. Строение митохондрии

Происхождение митохондрий, по-видимому, аналогично происхождению хлоропластов. Высказывается предположение, что в процессе эволюции митохондрии произошли от протокариотических клеток (типа бактерий), которые были захвачены эукариотическими клетками и перешли к симбиозу с ними. Физиологическая роль митохондрий в клетке обусловлена их высокой специфичностью к окислению химических соединений, отложенных в запас или поступающих в клетку извне.

РИБОСОМЫ

Рибосомы — это органеллы, состоящие из РНК и белка, важнейшей функцией которых является участие в синтезе белка.

Растительные клетки содержат рибосомы трех типов: цитоплазматические, митохондриальные и хлоропластные.

Они имеют форму сфероидов, оси которых составляют 19 и 26 нм. Рибосомы состоят из двух субъединиц — большой и малой, которые диссоциируют при низких концентрациях (до 0,1 ммоль) в среде ионов магния. Процесс диссоциации обратим — при повышении концентрации ионов магния происходит ассоциация субъединиц в рибосомы. Малая субъединица расположена на большой субъединице так, что между ними находится канал, в котором могут размещаться матричная РНК (мРНК) и другие вещества, участвующие в процессе синтеза белка. Большая субъединица содержит три молекулы рибосомальной РНК (рРНК) с молекулярными массами 1300, 40 и 50 кДа, малая субъединица рибосомы содержит одну молекулу рРНК с молекулярной массой 700 кДа. Обе субъединицы содержат также от 40 до 50 белков в большой и около 30 — в малой. Молекулярная масса рибосомы в целом около 4,5 млн Да (рис. 13).

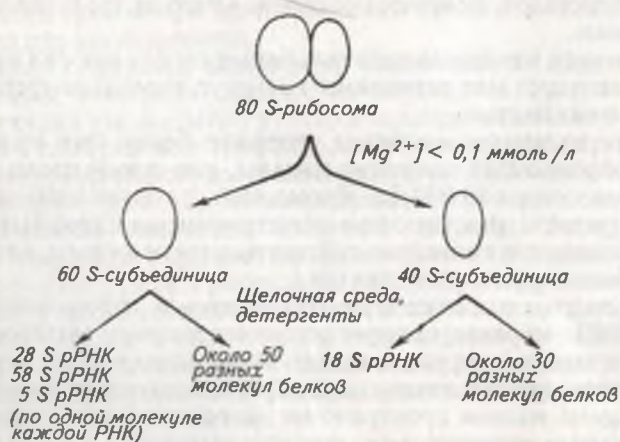


Рис. 13. Белковые компоненты рибосомы

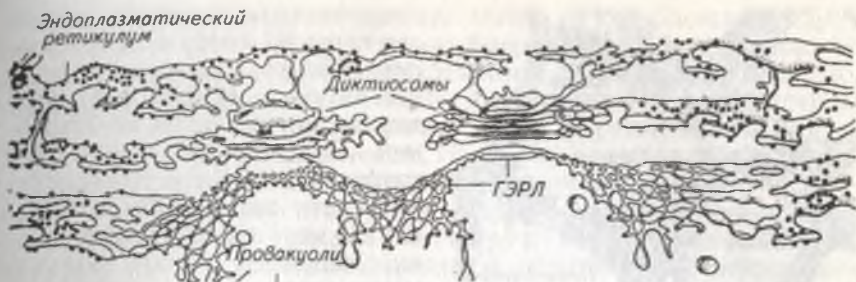


Рис. 14. Строение эндоплазматического ретикулума и диктиосом (по Р. Raven с соавт., 1990)

ЭНДОПЛАЗМАТИЧЕСКИЙ РЕТИКУЛУМ

Эндоплазматический ретикулум, или эндоплазматическая сеть, состоит из уплощенных мембранных мешочков, называемых *цистернами*. Цистерны могут быть покрыты рибосомами, и тогда эндоплазматический ретикулум называется *шероховатым*. Если на поверхности цистерн рибосомы отсутствуют, эндоплазматический ретикулум называется *гладким* (ГЭРЛ) (рис. 14).

Шероховатый эндоплазматический ретикулум осуществляет транспорт белков, синтезированных рибосомами на его поверхности. Растущая полипептидная цепь белковой молекулы остается присоединенной к мембране эндоплазматического ретикулума, удерживая как бы якорем образующую его рибосому.

Эндоплазматический ретикулум — это динамичная структура, в мембраны которой встроено множество ферментов, ответственных за обмен веществ в клетке.

При разрушении клетки путем гомогенизации эндоплазматический ретикулум разрывается так же, как и плазмалемма и тонопласт, на небольшие фрагменты, образующие в присутствии воды микросомную фракцию клетки.

ВАКУОЛЬ

Вакуоль — это часть объема протопласта клетки, ограниченная мембраной, называемая тонопластом и заполненная клеточным соком, состав которого может варьировать. Изменчивы и размеры вакуолей, а также их число в клетке (рис. 15).

Основной компонент содержимого клеточного сока вакуолей — вода. В клеточном соке растворены неорганические ионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), углеводы (сахароза, другие сахара, слизи), органические кислоты (щавелевая, уксусная, яблочная и др.), фенольные соединения (флавоноиды и танины), азотистые



Рис. 15. Электронная микрофотография клеток в листе табака. Основной объем клетки занят вакуолями (по Р. Raven с соавт., 1990)

соединения (аминокислоты, амиды, пептиды, водо- и солерастворимые белки, некоторые из которых являются ферментами), бета-лаины (бетанин в свекле), алкалоиды. В растущей клетке при сохранении высокой ее оводненности эти соединения растворены. По мере обезвоживания клетки, например клеток созревающих семян и зерна, концентрация растворенных веществ в клеточном соке возрастает и в нем начинают появляться кристаллы оксалата кальция, аморфные и кристаллические соединения различной природы, например глобуиды фитина, кристаллоиды за-

пасных белков, образующие вакуолярные белковые тела.

Вакуоли в клетках растений выполняют несколько функций. Они обеспечивают механическую жесткость клетки за счет поддержания тургора клетки. Осмотически активные вещества, содержащиеся в вакуоле в высоких концентрациях, всасывают воду внутрь вакуоли, последняя увеличивается в объеме и прижимает протопласт к окружающей его клеточной стенке, создавая опору растительной ткани.

Вакуоли семян, закончивших созревание на растении, могут быть полностью заполнены белковыми телами или алейроновыми зернами (запасными белками). Кроме того, вакуоли служат местом локализации вторичных продуктов обмена клетки, которые выполняют различные функции — защищают растение от животных или насекомых-вредителей, а также содержат эфирные масла и смолы, привлекающие насекомых-опылителей.

Среди органелл растительной клетки нет лизосом, которые в клетках животных катализируют гидролиз всех основных клеточных компонентов — нуклеиновых кислот, белков, углеводов и липидов. Образовавшиеся продукты гидролиза возвращаются в цитоплазму и вновь используются.

В вакуолях растений обнаружены многие из гидролаз, характерных для лизосом животных. Это дает основание полагать, что вакуоли выполняют в растительной клетке функции лизосом.

АППАРАТ ГОЛЬДЖИ

Аппарат Гольджи состоит из ряда отдельных элементов, называемых диктиосомами. Каждая диктиосома построена из стопки плоских, ограниченных мембраной мешочков диаметром

1...2 мкм, называемых цистернами. Число их колеблется от 4 до 8. Цистерны могут иметь различную форму — от плоского диска до сложной структуры с сильноизрезанной периферийной частью. Цистерны окружены маленькими пузырьками. Новые цистерны образуются из мембран эндоплазматического ретикулума, которые расположены вблизи диктиосом. На другом конце аппарата Гольджи, наиболее удаленном от эндоплазматического ретикулума, происходит распад самой старой цистерны на отдельные пузырьки. В цистернах аппарата Гольджи синтезируется множество различных соединений под действием ферментов, образованных рибосомами шероховатого эндоплазматического ретикулума и перешедших к месту формирования диктиосом. Здесь они заключаются в пузырьки и переходят в цистерны.

Синтезируемые в диктиосомах соединения движутся в цистерне до ее распада, а затем сливаются с тонопластом, плазмалеммой или поступают в вакуоль клетки.

МИКРОТЕЛЬЦА

Микротельца — это органеллы, имеющие сферическую или сплюснутую форму, диаметром от 0,2 до 1,5 мкм. Наиболее изучены два типа микротелца — пероксисомы и глиоксисомы.

Пероксисомы находятся в фотосинтезирующих клетках листьев высших растений. Они составляют примерно 1/3 содержания матрикса хлоропластов и примерно 1/2 матрикса митохондрий, участвуя в процессе фотодыхания.

Глиоксисомы локализованы в клетках эндосперма или семядолей семян масличных растений, отлагающих в запас липиды, в клетках алейронового слоя и щитке зерна злаковых растений — пшеницы, ячменя, кукурузы. Обнаружены глиоксисомы также в нефотосинтезирующих тканях высших растений, а также в растениях других классов, включая голосеменные, папоротникообразные, мхи, грибы и водоросли. Впервые глиоксисомы были выделены из прорастающих семян клешевины. Они присутствуют в прорастающих семенах масличных растений до тех пор, пока рост проростков идет за счет использования запасных липидов.

Глиоксисомы тесно связаны с липидными сферосомами — органеллами, в которых откладываются запасные липиды масличных семян (рис. 16). Это обусловлено основной функцией глиоксисом — превращением запасных липидов в углеводы. В глиоксисомах присутствуют ферменты глиоксилатного цикла.

Микротельца не содержат генетических и биосинтетических механизмов. Наиболее вероятно, что они образуются из эндоплазматического ретикулума.

У многих масличных растений запасные липиды откладываются в клетках семядолей, которые при прорастании выходят на поверхность почвы и становятся на короткое время фотосинтезирующими

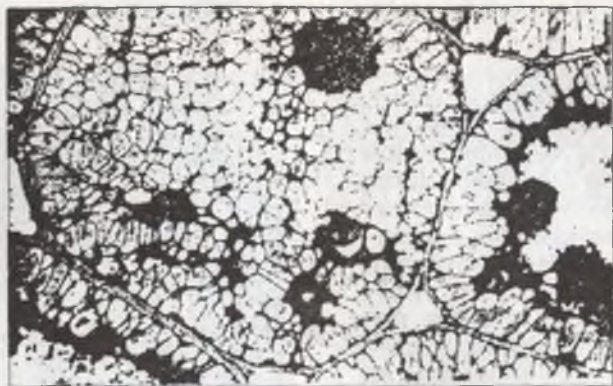


Рис. 18. Электронная фотография ($\times 7500$) отложений запасных липидов в виде сферосом в клетках семян крамбе (по Т. Гудвину и Э. Мерсеру, 1986)

метр которых варьирует от 0,2 до 20 мкм в зависимости от характера растительной ткани и вида растения. Они формируются в эндосперме семян бобовых и злаковых растений и состоят из матрицы, или матрикса, окруженного однослойной мембраной, с которой связано около трех десятков различных белков.

В матрице алейронового слоя семян (зерна) злаковых растений часто встречаются включения — глобиды, которые обнаружены также в белковых телах многих различных растений. Известны также белковые тела, включающие наряду с глобидами кристаллоиды (рис. 19), а также друзы кристаллов оксалата кальция.

Нередко в одном и том же семени одновременно можно обнаружить белковые тела нескольких типов.

Глобиды белковых тел состоят из фитина — кальциевая и магниевая соль инозитфосфорной кислоты. Кристаллоиды состоят из кристаллических белков, а также гликопротеинов — лектинов, под влиянием которых идет агрегирование запасных белков в пределах белковых тел. В состав белковых тел также входят ферменты — протеазы, глюкозидазы, липазы и фосфатазы, активизирующиеся в период прорастания семян и мобилизующие запасные белки в составе белковых тел.

Белковые тела способны образовывать скопления, в которых они могут быть деформированы из-за плотной укладки в объеме клетки.

Крахмальные зерна. Как правило, запасаются во многих семенах, клубнях и корневищах и используются, когда эти органы прорастают или образуют ростки.

Крахмальные зерна — это органеллы, форма и размеры которых характерны для каждого вида растения. Форма их может быть сферической, яйцевидной, чечевицеобразной или неправильной, раз-

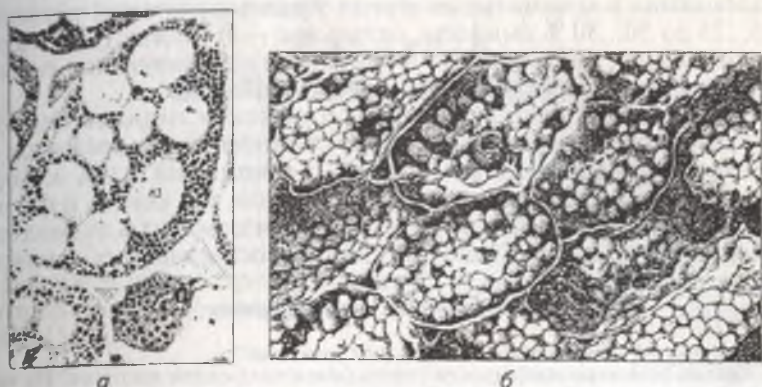
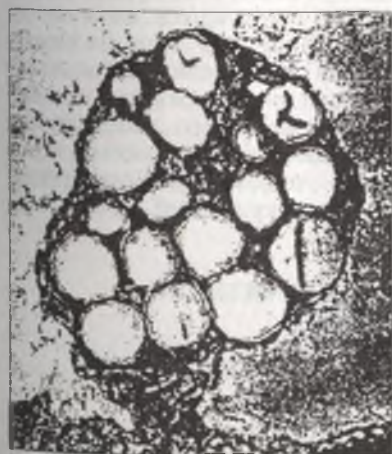


Рис. 19. Отложения запасных белков в клетках:

а — сканирующая электронная микрофотография ($\times 780$) белковых тел в семязоле семян тыквы. Семязоли обезжирены ацетоном (липидные сферосомы удалены). Белковые тела выглядят как многочисленные сферические гранулы диаметром от 4 до 6 мкм (по L. Rey с соавт., 1991); *б* — световая микроскопия ($\times 680$) белковых тел в семязоле люпина. Белковые тела выглядят как мелкие окрашенные гранулы диаметром от 1 до 4 мкм. КЗ — крахмальные зерна (по L. Rey с соавт., 1991)

мер последних колеблется от 1 до 100 мкм в диаметре (или поперечнике) (рис. 20). В состав крахмальных зерен входит до 20 % воды, половина которой химически связана с крахмалом.

Крахмальные зерна имеют слоистую структуру. Основной химический компонент — крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов — амилозы и амилопектина. Соотношение амилозы и



а

1 мкм

Рис. 20. Отложения запасных углеводов (крахмала):

а — крахмальные зерна из клеток зародыша семян сои. Крахмальные зерна выглядят как округлые светлые гранулы, более мелкие темные гранулы — липидные сферосомы (по L. Rey с соавт., 1991); *б* — строение амилопластов клеток корня сои. Видны скопления крахмала в трех амилопластах (по D. Alberts с соавт., 1994)



б

1 мкм

амилопектина в крахмальных зернах у разных растений варьирует от 15...25 до 50...80 % амилозы, остальное — амилопектин. В крахмальных зернах присутствуют ферменты, гидролизующие полисахариды крахмала, в частности α - и β -амилазы и др.

В растительных клетках запасные отложения липидов, белков и полисахаридов сформированы в виде специфических органелл, окруженных однослойной мембраной, в липидный слой которой встроены белки-ферменты, осуществляющие как синтез и формирование запасных отложений, так и мобилизацию их в период прорастания или роста растительной ткани и составляющих ее клеток.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем растительная клетка отличается от животной?
2. Каковы основные особенности стенки (оболочки) клеток растения? Из каких химических соединений она состоит?
3. Каким образом обеспечивается взаимодействие растительных клеток?
4. Из каких органелл состоит растительная клетка? С помощью каких методов можно разделить содержимое клетки на фракции? Охарактеризуйте получаемые фракции.
5. Каковы особенности строения и свойств биомембран клетки? Какими способами осуществляется перенос вещества через мембрану?
6. Какие органеллы содержат наследственную информацию?
7. Что общего в строении хлоропластов и митохондрий и в чем их различие?
8. Каковы функции вакуоли в клетке растения?
9. Какие функции в клетке выполняют эндоплазматический ретикулум, аппарат Гольджи?
10. Какую функцию выполняют в клетке микротельца?
11. Что такое цитоскелет клетки?
12. В какой форме откладываются запасные вещества (белки, углеводы, липиды, фитин) в клетке?

Раздел II

СТАТИЧЕСКАЯ БИОХИМИЯ

В земной коре встречается около 100 химических элементов, из которых только 16 постоянно присутствуют в живых организмах (табл. 1).

Таблица 1

Обязательные элементы в живых организмах

Главные элементы	Макроэлементы	Микроэлементы
Водород (H)	Натрий (Na)	Марганец (Mn)
Углерод (C)	Магний (Mg)	Железо (Fe)
Азот (N)	Хлор (Cl)	Кобальт (Co)
Кислород (O)	Калий (K)	Медь (Cu)
Фосфор (P)	Кальций (Ca)	Цинк (Zn)
Сера (S)		

На долю первых четырех главных элементов приходится 99 % массы живых организмов и 1 % всех других: углерод составляет от 50 до 60 % массы организмов; водород — от 3 до 4, кислород — от 25 до 30, азот — от 8 до 10 %. В то же время в земной коре на долю углерода, водорода и азота приходится около 1 %. Восемь химических элементов, входящих в состав живых организмов, присутствуют в морской воде. Это дало основание для двух гипотез, связанных с возникновением жизни на Земле. Первая гипотеза: в процессе эволюции живыми организмами были отобраны из окружающей среды соединения, содержащие углерод, водород, кислород и азот благодаря их особой приспособленности для участия в процессах жизнедеятельности, и вторая — вода морей и океанов является той средой, где на Земле зародилась жизнь.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

МИНЕРАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ РАСТЕНИЙ

Кроме четырех главных химических элементов, обязательно входящих в состав живых организмов, в клетках растений обычно присутствуют почти все химические элементы, способные посту-

пать в клетки растения из окружающей среды. Массовая доля химических элементов этой группы в растениях колеблется в широких пределах — от долей процентов до следов (табл. 2).

Таблица 2

Содержание химических элементов в растениях

Химические элементы	Массовая доля в пересчете на сухое вещество	
	мкмоль/г	мг% или %
		мг%
Молибден (Mo)	0,01	0,01
Медь (Cu)	0,10	0,6
Цинк Zn	0,30	2
Марганец (Mn)	1,0	5
Железо (Fe)	2,0	10
Бор (B)	2,0	2
Хлор (Cl)	3,0	10
		%
Сера (S)	30	0,1
Фосфор (P)	60	0,2
Магний (Mg)	80	0,2
Кальций (Ca)	125	0,5
Калий (K)	250	1,0
Азот (N)	1000	1,5
Кислород (O)	30000	45
Углерод (C)	35000	45
Водород (H)	60000	6

Все элементы, массовая доля которых в растении оценивается согласно табл. 2 в мг%, условно называют микроэлементами, а те элементы, доля которых оценивается в %, — макроэлементами. Остальные элементы (не приведенные в табл. 2), присутствующие в растении в количествах, не превышающих 10 мг%, называют ультрамикроэлементами.

Известно, что некоторые растения способны извлекать из почвы и концентрировать в своих клетках определенные химические элементы в относительно больших количествах, включая ультрамикроэлементы. Так, в семенах винограда концентрируется уран, в зернах кукурузы — селен, морские водоросли концентрируют в своих тканях бром и йод, некоторые виды мхов — серебро, грибы — целый ряд тяжелых металлов, брусника — марганец.

Минеральные элементы в растениях способны образовывать комплексы с веществами органической природы. Это особенно характерно для железа, меди, кобальта, цинка, марганца и некоторых других.

Биологические функции элементов и комплексов разнообразны — они входят в состав или активизируют до 300 разнообразных ферментов, например медь входит в состав фермента полифенолок-

сидазы, железо — пероксидазы и каталазы, цинк — карбоангидразы, марганец — аргиназы.

Роль металлов в таких металлозависимых ферментах различна. Они стабилизируют структуру белковой части фермента (такие свойства проявляют калий, кальций, хлор, цинк), связывают субстрат в активном центре фермента (магний, калий, марганец, цинк), участвуют в самом процессе ферментативного катализа (медь, железо, молибден, марганец). Кобальт входит в состав витамина B_{12} , железо в комплексе с серой входит в состав железосерных белков, участвующих в дыхании. Известны также металлоорганические соединения растений неферментативного характера, но с высокой биологической активностью. Это хлорофиллы, в состав которых входит магний; соединения металлов с нуклеиновыми кислотами и белками; соединения, имеющие структуру гема. Все эти соединения влияют на обмен веществ растений. Бор, марганец, цинк и медь влияют на рост растений, марганец, медь и молибден — на образование семян, медь и железо — на дыхание.

Функции таких макроэлементов, как кальций, магний, натрий, калий, фосфор, сера и хлор, в живых организмах не менее многообразны. Кальций, натрий и калий являются регуляторами ряда важных процессов, происходящих в цитоплазме клетки. Фосфор входит в состав молекул фосфолипидов, участвует в построении биомембран клетки, является необходимым компонентом системы переноса энергии в клетке в форме АТФ, а также в составе молекул нуклеиновых кислот, участвует в воспроизведении наследственной информации живых организмов.

Среди микроэлементов, присутствующих в пищевых продуктах, выделяют группу незаменимых микроэлементов, обязательных в пище животных и человека. Известно 15 незаменимых микроэлементов, биологические функции десяти из них определены. Как правило, они связаны с участием микроэлементов в ферментативных реакциях. Это железо, йод, медь, марганец, цинк, кобальт, молибден, селен, ванадий и никель. Кроме этих микроэлементов в число незаменимых включены хром, олово, фтор, кремний и мышьяк, присутствие которых обязательно для нормальной жизнедеятельности организмов, но биологическая функция которых не установлена.

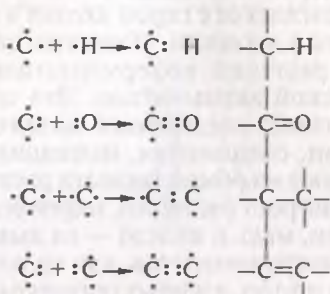
По-видимому, следует полагать, что все химические элементы, а не только незаменимые, постоянно присутствующие в клетках и тканях живых организмов, являются необходимыми для их жизнедеятельности независимо от их массовой доли в клетках.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДА, ВАЖНЫЕ ДЛЯ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

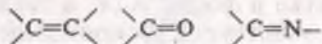
Все органические вещества, входящие в состав живых организмов, — белки, липиды, углеводы и др. — содержат атомы углерода. Углерод имеет ряд уникальных химических свойств, исключитель-

но важных для живых организмов. Его атомный номер равен 6, в его ядре 6 протонов и 6 нейтронов, а на орбитах 6 электронов.

Вступая в химическую реакцию, углерод приобретает стабильную (заполненную) электронную оболочку из 8 электронов путем обобществления 4 электронов. Таким образом, атом углерода четырехвалентен и способен соединяться с другими элементами ковалентной связью с образованием множества органических веществ.



Особенностью углерода является также его способность образовывать двойные и тройные связи. Такими же свойствами обладают кислород и фосфор. Наиболее известны у углерода двойные связи:



В составе живых организмов соединения с тройной связью встречаются редко, например $\text{—C}\equiv\text{N}$ в нитрилгликозидах. Очень важной особенностью углерода является способность его атомов образовывать стабильные цепи или кольца на основе ковалентных связей. Поэтому ковалентные связи между атомами углерода можно рассматривать как скелет важнейших органических молекул в составе живых организмов.

Ковалентно связанные атомы углерода способны образовывать множество разнообразных структур, которые лежат в основе скелетов многочисленных органических биомолекул. К углеродным скелетам могут присоединяться различные функциональные группы, замещая атомы водорода (табл. 3).

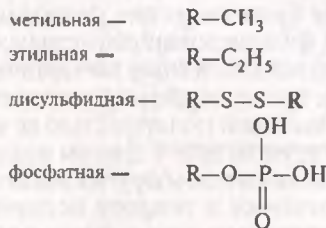
Таблица 3

Функциональные группы, характеризующие классы органических соединений

Функциональная группа	Строение	Классы соединений
Гидроксильная	R—O—H	Спирты
Карбонильные:		
альдегидная	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} $	Альдегиды

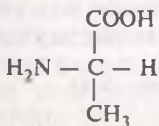
Функциональная группа	Строение	Классы соединений
кетонная	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C = O \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$	Кетоны
Карбоксильная	$\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ R - C \\ \diagdown \\ OH \end{array}$	Органические кислоты
Аминогруппа	$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ R - N \\ \diagdown \\ H \end{array}$	Амины, аминокислоты
Амидогруппа	$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ R - C - N \\ \quad \diagdown \\ O \quad H \end{array}$	Амиды
Сульфгидрильная	$R - S - H$	Тиолы
Сложноэфирная	$\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ R_1 - C - O - R_2 \end{array}$	Сложные эфиры
Эфирная	$R_1 - O - R_2$	Простые эфиры

В состав живых организмов могут также входить некоторые другие функциональные группы, участвующие в образовании структур биомолекул. К ним относятся:

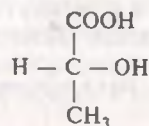


и некоторые другие.

Как уже было отмечено выше, большинство биомолекул содержит несколько различных функциональных групп, поэтому они являются полифункциональными:



Аланин



Молочная кислота

К особым свойствам углерода относится практически постоянная валентность, равная четырем, способность образовывать прочные ковалентные связи, включая двойные и тройные, и особенно

способность образовывать длинные углеродные цепи. Все эти свойства обеспечили углероду ведущее положение в живых организмах.

Разнообразие молекул живых организмов на основе углерода проявляется в их молекулярных массах, линейных размерах, химических и физических свойствах. Сохраняя общую закономерность, из малых молекул складываются крупные, свойства которых могут существенно отличаться друг от друга.

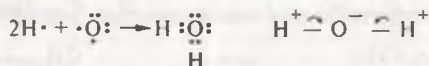
Как правило, наличие в составе живых организмов полимеров всегда сопровождается присутствием исходных мономеров. Мономеры, в свою очередь, синтезируются из еще более простых неорганических соединений: диоксида углерода, азота и воды.

ВОДА И ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

Обязательный компонент живых организмов — вода. Она является наиболее распространенным веществом в живой природе. В большинстве живых организмов ее массовая доля составляет от 60 до 95 %. Вода объединяет составные части живой клетки и представляет собой среду, в которой осуществляются транспорт питательных веществ, течение катализируемых ферментами метаболических реакций, перенос химической энергии. Поэтому все структурные элементы клеток живых организмов и их функции приспособляются к химическим и физическим свойствам воды.

Вода — не только самый большой по массовой доле компонент живых организмов. Ее биологические функции определяются особыми химическими и физическими свойствами, резко отличающимися от свойств других, аналогичных по химическому строению соединений. Необычные свойства воды обусловлены главным образом малыми размерами и высокой полярностью ее молекул и их способностью соединяться в группы друг с другом водородными связями.

По сравнению с большинством других жидкостей вода имеет высокую температуру кипения и теплоту испарения, что свидетельствует о сильном притяжении друг к другу соседних молекул. Это объясняется тем, что каждый из двух атомов водорода в молекуле воды объединяет свой электрон с одним из электронов атома кислорода. Две образующиеся электронные пары обуславливают угловую форму молекулы воды. Более электроотрицательный атом кислорода стремится притянуть электроны атомов водорода, поэтому на них локализуются частичные положительные заряды:



Хотя молекула воды в целом электронейтральна, ее частичные отрицательный и положительный заряды пространственно разделены, что приводит к возникновению у нее электрического дипольного момента (рис. 21, а). Две соседние молекулы воды могут при-

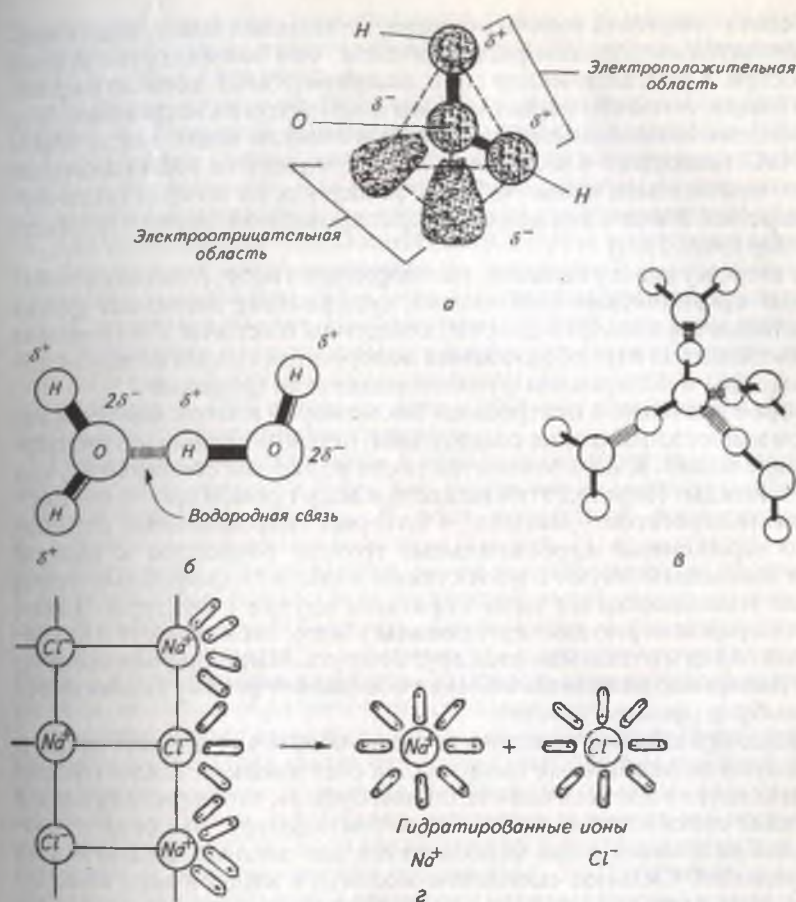


Рис. 21. Полярные свойства молекул воды:

а — распределение зарядов в молекуле воды; *б* — образование водородной связи между молекулами воды; *в* — структура кластера из пяти молекул воды; *г* — распределение молекул воды вокруг ионов при растворении NaCl

тягиваться друг к другу за счет сил электростатического взаимодействия между частичным положительным и отрицательным зарядами. Такой тип электростатического притяжения называется *водородной связью* (рис. 21, б, в).

Водородные связи намного слабее ковалентных, но благодаря своей многочисленности они обеспечивают высокую устойчивость жидкой воды. Время полужизни каждой из водородных связей составляет менее $1 \cdot 10^{-9}$ с, поэтому вода не вязкая, а подвижная жидкость.

За счет полярных свойств молекул, описанных выше, вода является значительно лучшим растворителем, чем большинство других жидкостей. Кристаллические соли, например NaCl, хорошо растворимы в воде, но почти нерастворимы в неполярных жидкостях. Это обусловлено биполярным характером молекулы воды. Когда кристалл NaCl помещают в воду, биполярные молекулы воды начинают сильно притягивать ионы Na^+ и Cl^- , извлекая их из кристаллической решетки. В итоге эти ионы в гидратированной форме переходят в раствор (рис. 21, а).

Ко второму классу веществ, растворимых в воде, относятся нейтральные органические соединения, содержащие полярные функциональные группы. Это спирты, альдегиды и кетоны. Растворение их происходит за счет образования водородных связей между молекулами воды и полярными функциональными группами.

Особое значение в построении биомембран клеток живых организмов имеют химические соединения, нерастворимые, но диспергируемые водой. К ним относятся такие полярные соединения, как фосфолипиды. Переход этих веществ в воду происходит за счет образования агрегатов — мицелл, в которых гидрофильные отрицательно заряженные карбоксильные группы обращены к водной фазе и взаимодействуют с молекулами воды, а гидрофобные неполярные углеводородные цепи спрятаны внутри структуры. Такие мицеллы равномерно диспергированы в воде, так как несут отрицательный заряд и отталкиваются друг от друга. Мицеллярная организация полярных липидных молекул составляет основу биологических мембран оргanelл клеток.

Живые организмы успешно приспособились к водной среде и используют ее необычные свойства. За счет высокой теплоемкости вода действует в клетках как «тепловой буфер», поддерживающий в организме относительно постоянную температуру. Высокая теплота парообразования воды используется для защиты организма от перегрева. Сильное сцепление молекул в жидкой воде обеспечивает эффективный перенос в растениях растворенных питательных веществ от корней к листьям. Кроме того, многие важные биологические свойства макромолекул живых организмов (белков, нуклеиновых кислот) обусловлены их взаимодействием с молекулами воды, входящими как составной компонент их структуры.

Содержание воды в вегетативных органах растений составляет от 80 до 95 %, в семенах — от 8 до 15, в других органах — от 60 до 70 %.

Чистая вода, контактирующая с воздухом, имеет рН около 5,6. Кислая среда обусловлена взаимодействием (растворением) диоксида углерода атмосферного воздуха с водой.

Количество воды в растительном сырье и продуктах питания оказывает существенное влияние на их пищевую ценность, качество, активность микробиологических и биохимических процессов. Наличие большого количества влаги приводит к увеличению ин-

тенсивности дыхания растительного сырья, к развитию микрофлоры и насекомых на поверхности и внутри продуктов, что может повлечь за собой порчу сырья.

По форме связи с растительными тканями вода может быть свободной и связанной. Свободная вода имеет физическую (механическую) форму связи с материалом и удаляется при высушивании, отжиге, прессовании. Связанная же вода соединена с органическими веществами химическим путем и при высушивании не удаляется. Для определения содержания влаги в сырье или готовых продуктах используют метод доведения до постоянной массы высушиванием при температуре 105°C или высушиванием при температуре 130°C в течение 40 мин. Необходимо отметить, что даже свободная вода, удаляемая из растительного сырья или готового продукта при определении влажности высушиванием, не является, строго говоря, свободной. Она всегда связана с другими химическими компонентами высушиваемых материалов.

Полярность молекул воды и образование между ними водородных связей приводят к тому, что почти все ее молекулы образуют взаимосвязанные группы. В воде комнатной температуры из 3...5 молекул образуются кластеры (см. рис. 21, в), молекулы в которых постоянно обмениваются, но не высвобождаются полностью. Благодаря этому вода из всех жидкостей имеет самую высокую диэлектрическую проницаемость, самое высокое поверхностное натяжение, самую высокую теплоемкость и теплоту парообразования. Вода — единственная жидкость, плотность которой выше плотности льда, который образуется при ее замерзании.

Суммируя биологические функции воды в живых организмах, кроме роли в поддержании структуры цитоплазмы и общей структуры клеток живых организмов, необходимо отметить ее роль в процессе фотосинтеза, в реакциях гидролиза и окисления органических веществ в клетке. Вода также является растворителем для органических и неорганических соединений, поступающих в клетку, обеспечивает диффузию и транспорт неорганических ионов и органических соединений, распространение семян и их набухание при прорастании.

МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

В живых организмах наиболее широко представлены четыре типа соединений — полимеров, образующих макромолекулы, состоящие из повторяющихся единиц — мономеров. Это белки, нуклеиновые кислоты, углеводы и липиды. Макромолекулы составляют около 90 % сухого вещества клеток живых организмов.

Для первых трех типов макромолекул общими являются три свойства:

связи между субъединицами или мономерами образуются путем конденсации за счет выделения молекул воды;

при образовании связей затрачивается энергия; связи между субъединицами или мономерами разрываются под действием воды, т. е. в результате гидролиза.

Некоторые характеристики макромолекул белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика биополимеров

Биополимеры	Основные параметры			
	Момеры	Средняя молекулярная масса, Да	Структура молекул	Тип связи
Белки	Аминокислоты	$10^4 \dots 10^6$	Неразветвленная цепь глобулярной или фибриллярной формы	Пептидная
Нуклеиновые кислоты	Нуклеотиды	$10^4 \dots 10^{10}$	Неразветвленная цепь, имеющая форму спирали	Сложно-эфирная
Полисахариды	Моносахариды	$10^4 \dots 10^6$	Разветвленные или неразветвленные структуры нитевидной или шаровидной формы	Простая эфирная

В молекулах белков и нуклеиновых кислот очень важна последовательность расположения субъединиц (мономеров). В зависимости от расположения их в молекуле свойства и функции макромолекулы изменяются. Рассматривая последовательность аминокислотных остатков или нуклеотидов в цепи мономеров молекулы как запись информации о свойствах макромолекулы, ее «коде», молекулы белков и нуклеиновых кислот принято называть «информационными» молекулами.

Молекулы полисахаридов, состоящие из одного или двух типов мономеров, не имеют информативных свойств. Также не проявляют «информативности» молекулы липидов. Молекулярные массы липидов относительно невелики — они варьируют от 700 до 2600 Да, хотя надмолекулярные структуры, образуемые липидами в клетке (в биомембранах), могут иметь молекулярные массы, превосходящие молекулярные массы белков.

В то же время липиды не образуют полимеров, таких, как полимеры белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов. В природных условиях липиды способны образовывать крупные ассоциаты. Наиболее легко образуют ассоциаты полярные липиды, одна часть молекулы у которых гидрофильна, а другая — гидрофобна. Форма и размеры ассоциатов определяются химической природой липида, его концентрацией, а также составом и полярностью среды, в которой растворен липид.

Слабополярные липиды, такие, как триацилглицеролы, воски, образуют ассоциаты в виде округлых капель; полярные липиды, такие, как фосфолипиды и гликолипиды, образуют структуры типа двойного слоя (бислоя). Одной из причин этого является наличие у последних гидрофильной части и двух гидрофобных жирно-кислотных «хвостов», не позволяющих их молекулам образовывать агрегаты с малым радиусом. Природными ассоциатами, состоящими из полярных липидов со встроенными белками и другими химическими соединениями, являются биомембраны органелл клетки.

Контрольные вопросы

1. Какие химические элементы являются главными в составе живых организмов?
2. Какие химические свойства углерода обуславливают его ведущую роль в составе живых организмов?
3. Какие важнейшие функциональные группы органических соединений участвуют в образовании биомолекул?
4. Какие свойства воды обуславливают ее ведущую биологическую функцию в живых организмах?
5. Какие важнейшие макромолекулы входят в состав живого организма и какова их биологическая роль?
6. В чем отличия полимерных молекул белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов от полимерных ассоциатов липидов?

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ВЕЩЕСТВА РАСТЕНИЙ

Азотсодержащие вещества растений включают белки и небелковые вещества — продукты неполного синтеза белков — аминокислоты и пептиды, а также нуклеиновые — дезоксирибонуклеиновую (ДНК) и рибонуклеиновую (РНК) кислоты и соединения нуклеотидной природы с высокоэнергетическими связями, такие, как аденозинтрифосфат (АТФ) и аденозиндифосфат (АДФ). Относительно небольшую величину по массовой доле в растениях составляют азотсодержащие основания в составе фосфолипидов, гликозиды и алкалоиды, содержащие азот, и, наконец, соединения азота неорганической природы (рис. 22).

БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Из органических веществ, входящих в состав растений и других живых организмов, наиболее важными в биологическом отношении являются белковые вещества, или белки. Составляя основу цитоплазмы клеток, белки выполняют основную роль в жизни всех организмов.

Основная масса белков растений концентрируется в семенах и плодах. В других тканях растений их массовая доля относительно невелика по сравнению с тканями животных, где белки составляют до половины и более массы сухого вещества живой клетки.

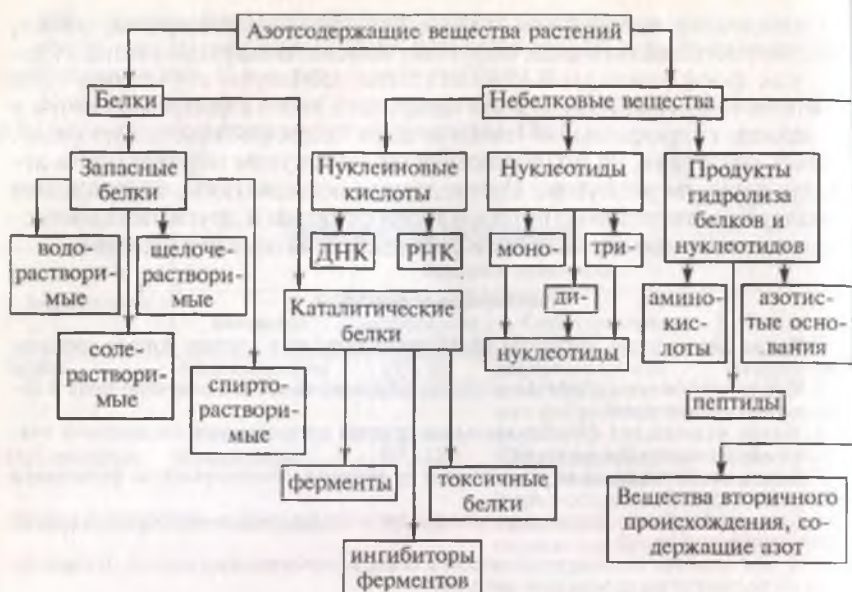


Рис. 22. Классификация азотсодержащих веществ растений

Так, массовая доля белков в вегетативных органах растений — стеблях, листьях, корнях — колеблется от 0,3 до 3,0 %, зато в зерне злаков белков — от 8 до 15 %, в семенах масличных растений — от 18 до 28, в семенах бобовых растений — от 25 до 50 % (в пересчете на сухое вещество).

Величина массовой доли белковых веществ в зерне и семенах во многом определяет биологическую ценность продуктов, получаемых при технологической переработке, лишь в некоторых случаях наличие белков осложняет технологию переработки растительного сырья и ухудшает качество получаемых продуктов. Так, повышенное содержание белков в корнеплодах свеклы затрудняет кристаллизацию сахарозы из маточных растворов и снижает выход готового сахара.

При высоком содержании белковых веществ в листьях табака качество дыма ухудшается — табачный дым приобретает неприятный запах жженных перьев. Такое табачное сырье ценится ниже.

В то же время в виноделии присутствие белков в винограде, а затем в виноградном сусле придает специфический аромат виноматериалам. В хлебопечении повышенное содержание белка в зерне пшеницы во многом определяет высокое качество и органолептические свойства хлеба.

В растениях белки выполняют разнообразные функции, важней-

шими из которых являются каталитическая, запасная, защитная и структурная. В зависимости от выполняемой в живом организме функции белки делят на несколько классов.

Наиболее многочисленная группа белков — это белки-ферменты, катализирующие биохимические реакции. Каждый из десятков тысяч таких белков обладает уникальной структурой и содержит активный центр, способный «узнавать» среди множества различных молекул определенную молекулу и избирательно взаимодействовать с ней. С помощью белков-ферментов в живой клетке достигается закономерная последовательность химических превращений веществ, обеспечивающая жизнедеятельность организмов.

Запасные белки в больших количествах накапливаются в клетках зерна и семян при созревании на растении, а затем при прорастании зерна и семян гидролизуются до аминокислот или низкомолекулярных пептидов, используемых затем клеткой для формирования нового растения на ранних стадиях развития.

Защитные белки предохраняют живой организм от разрушения или способствуют его выживанию при повреждении. Защитная функция белков — токсинов, вырабатываемых растениями, заключается в том, что они защищают растения от поедания их животными, а также ингибируют протеолитические ферменты насекомых-вредителей, повреждающих семена многих растений.

Структурные белки входят в состав покровных тканей растений, в том числе семян и плодов. Они составляют также структурную основу биомембран клеток, обеспечивая сохранение органеллами клетки необходимой последовательности биохимических реакций.

Элементарный состав белков включает углерод, кислород, водород, азот, иногда серу или селен. В состав белков могут входить также железо, медь, цинк, фосфор и некоторые другие элементы. Так, например, в составе белка зерна пшеницы содержится: углерода — от 51 до 53 %, кислорода — от 21 до 23, водорода — от 6 до 8, азота — от 16 до 19, серы — от 0,7 до 1,3 %.

АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ СВОЙСТВА

Структурными компонентами белков — их мономерами — являются аминокислоты. При кипячении с крепкими кислотами, щелочами, а также под действием гидролитических ферментов белковые вещества распадаются на аминокислоты.

Несмотря на то что в природе известно свыше 150 аминокислот, белки состоят в основном из 20 аминокислот (одна из них — пролин, строго говоря, является не аминокислотой, а иминокислотой).

В некоторых белках есть и другие редко встречающиеся «необычные» аминокислоты. Они образуются из обычных 20 аминокислот уже после включения их в состав белковой молекулы.

Аминокислоты — это алифатические, ароматические или гетероциклические соединения, содержащие по крайней мере одну ами-

но- и одну карбоксильную группу. По химическому строению это производные жирных кислот, у которых водород в α -положении замещен на аминную ($-\text{NH}_2$) группу. Каждая аминокислота кроме химического имеет тривиальное (традиционное) название, происходящее иногда от источника, из которого аминокислота была впервые выделена, или ее свойств, например аспарагиновая кислота — первая аминокислота, открытая в 1806 г., была обнаружена в проростках бобового растения аспарагуса, глутаминовая кислота — в клейковине пшеницы (в переводе с английского «gluten» — клейковина). Глицин получил свое название за сладкий вкус (от греческого «glykos» — сладкий). Буквенные обозначения аминокислот приведены в табл. 5.

Таблица 5

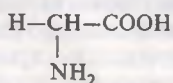
Буквенные обозначения аминокислот

Название	Сокращенные обозначения	
	трехбуквенные	однобуквенные
Изолейцин	Ile	I
Фенилаланин	Phe	F
Валин	Val	V
Лейцин	Leu	L
Триптофан	Trp	W
Метионин	Met	M
Аланин	Ala	A
Глицин	Gly	G
Пролин	Pro	P
Цистеин	Cys	C
Тирозин	Tyr	Y
Треонин	Thr	T
Серин	Ser	S
Глутамин	Gln	Q
Аспарагин	Asn	N
Гистидин	His	H
Глутаминовая кислота	Glu	E
Аспарагиновая кислота	Asp	D
Лизин	Lys	K
Аргинин	Arg	R

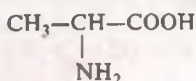
Классификация аминокислот. Существует несколько способов классификации аминокислот, входящих в состав белков. В основу одного из способов классификации положено количество аминных и карбоксильных групп в молекулах. Различают:

1. *Моноаминомонокарбоновые кислоты:*

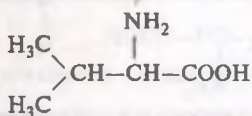
Глицин (аминоуксусная кислота)



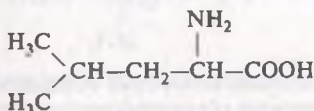
L-Аланин (α -аминопропионовая кислота)



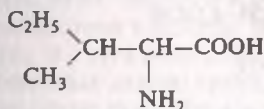
L-Валин (α -аминоизовалериановая кислота)



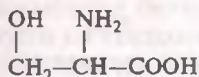
L-Лейцин (α -аминоизокапроновая кислота)



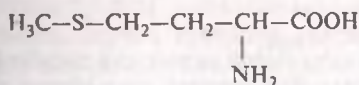
L-Изолейцин (α -амино- β -этил- β -метилпропионовая кислота)



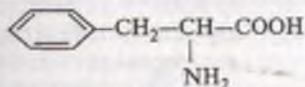
L-Серин (α -амино- β -оксипропионовая кислота)



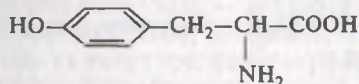
L-Метионин (α -амино- γ -метилтиол-*n*-масляная кислота)



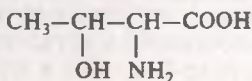
L-Фенилаланин (α -амино- β -фенилпропионовая кислота)



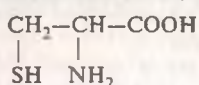
L-Тирозин (α -амино- β -оксифенилпропионовая кислота)



L-Треонин (α -амино- β -оксимасляная кислота)

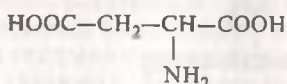


L-Цистеин (α -амино- β -тиопропионовая кислота)

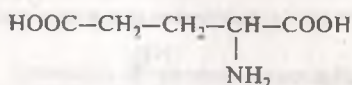


2. Моноаминодикарбоновые аминокислоты:

L-Аспарагиновая кислота (амиопоянтарная кислота)

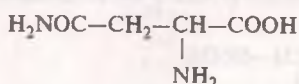


L-Глутаминовая кислота (α -аминоглутаровая)

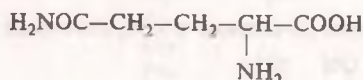


Эти кислоты могут входить в состав белков как в виде кислот, так и в виде амидов: аспарагина и глутамина.

Аспарагин

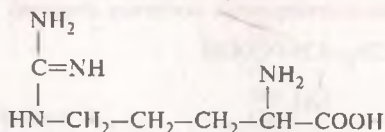


Глутамин

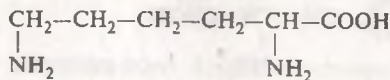


3. Диаминомонокарбоновые аминокислоты:

L-Аргинин (α -амино- δ -гуанидил- η -валериановая кислота)

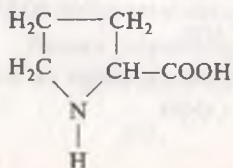


L-Лизин (α -, ϵ -диаминокапроновая кислота)

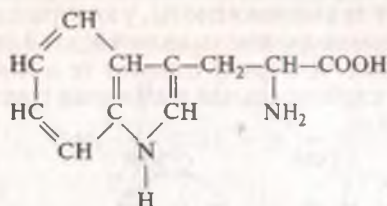


4. Гетероциклические аминокислоты:

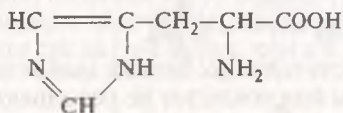
L-Пролин (пирролидин- α -карбоновая кислота)



L-Триптофан (α -амино- β -индолилпропионовая кислота)



L-Гистидин (α -амино- β -имидазолпропионовая кислота)



По другой классификации аминокислоты подразделяют в зависимости от химического строения боковой цепи в молекуле аминокислоты на алифатические: глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин; гидроксикаминокислоты: серин и треонин; дикарбоксильные: аспарагиновая и глутаминовая кислоты; амиды дикарбоксильных аминокислот: аспарагин и глутамин; аминокислоты с катионообразующими группами в боковых цепях: гистидин, лизин, аргинин; серосодержащие аминокислоты: цистеин и метионин; ароматические аминокислоты: фенилаланин, тирозин, триптофан; иминокислоту: пролин.

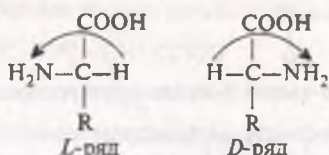
Наконец, аминокислоты белков принято также делить на три группы в зависимости от состояния аминокислоты — ее электрического заряда, полярности, гидрофобности — при нейтральных рН. Первая группа аминокислот включает «заряженные» аминокислоты: аспарагиновую и глутаминовую кислоты, лизин, аргинин, гистидин; вторая группа — полярные аминокислоты: глицин, аспарагин, глутамин, серин, треонин, цистеин, тирозин; третья группа — гидрофобные аминокислоты: аланин, валин, лейцин, изолейцин, пролин, метионин, фенилаланин, триптофан.

Свойства аминокислот. Физические свойства. Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Большинство из них легко растворяются в воде и 80%-ном этаноле. Многие α -аминокислоты обладают сладким вкусом, иногда с некоторым неприятным привкусом.

Оптические свойства. Стереоспецифичность, свойственная многим биомолекулам, — это характерная особенность молекулярной логики живых клеток, которая подтверждает, что трехмерная структура биомолекул имеет чрезвычайно важное значение для их биологических функций. Аминокислоты являются оптически активными соединениями, за исключением глицина. Это объясняется наличием в α -положении асимметрического или хирального атома углерода.

Формы *L* и *D* относятся к абсолютной конфигурации аминокислот. Принадлежность к *L*- или *D*-ряду определяется взаимным рас-

положением аминной и карбоксильной групп и радикала аминокислот. К *L*-ряду относят те аминокислоты, у которых атом водорода, карбоксильная и аминная группы находятся по отношению друг к другу по часовой стрелке. К *D*-ряду относят те аминокислоты, у которых атом водорода, карбоксильная и аминная группы находятся против часовой стрелки:



Все встречающиеся в растительных белках аминокислоты принадлежат к *L*-ряду. *D*-формы аминокислот не усваиваются организмом человека и животных и часто являются ингибиторами ферментативных реакций. *D*-формы аминокислот встречаются у некоторых антибиотиков. Синтетические аминокислоты являются рацематами, т. е. смесью, состоящей из 50 % *L*-аминокислот и 50 % *D*-аминокислот.

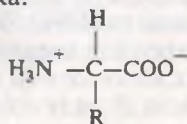
Молекулы, имеющие асимметрический атом углерода, способны вращать плоскость поляризованного луча вправо. В этом случае их обозначают знаком (+) или влево — знаком (−). Принадлежность к *L*-или *D*-ряду может не совпадать с направлением отклонения плоскости поляризованного луча. Поэтому различают *L* (+) — аминокислоты, относящиеся к *L*-ряду и вращающие плоскость поляризации вправо; *L* (−) — аминокислоты *L*-ряда и отклоняющие луч поляризованного света влево. По аналогии имеются аминокислоты *D* (+)- и *D* (−)-рядов. Направление отклонения поляризованного луча зависит от природы растворителя, pH среды и других факторов.

Ароматические аминокислоты поглощают ультрафиолетовые лучи — триптофан и тирозин — при 280 нм, фенилаланин — при 260 нм. Молекулы аминокислот имеют высокие дипольные моменты, а их растворы — высокую диэлектрическую проницаемость.

Изоэлектрическая точка. Аминокислоты представляют собой биполярные ионы (внутренние соли). Под действием электрического тока они мигрируют к катоду или аноду (в зависимости от pH среды). Значение pH среды, при которой устанавливается равенство положительных и отрицательных зарядов, называется *изоэлектрической точкой*.

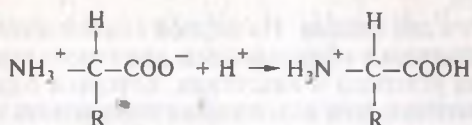
В изоэлектрической точке аминокислоты электрически нейтральны. Превращения аминокислот в водной среде можно проиллюстрировать следующими схемами.

Изоэлектрическая точка:



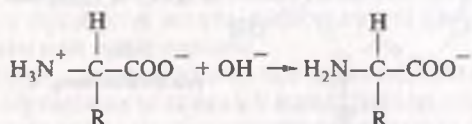
Биполярный ион, аминокислота не мигрирует ни к катоду, ни к аноду.

Кислая среда (рН ниже, чем в изоэлектрической точке):



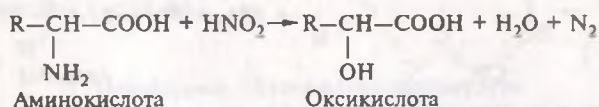
Вследствие наличия недиссоциированной карбоксильной группы аминокислота ведет себя, как катион, — мигрирует к катоду.

Щелочная среда (рН выше, чем в изоэлектрической точке):



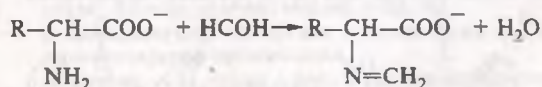
Вследствие наличия заряженной карбоксильной группы аминокислота ведет себя, как анион, — мигрирует к аноду.

Взаимодействие с азотистой кислотой.



Эту реакцию используют для определения аминокислот по количеству выделившегося газообразного азота (метод Ван — Слаяка).

Взаимодействие с формальдегидом. Реакция идет в щелочной среде:

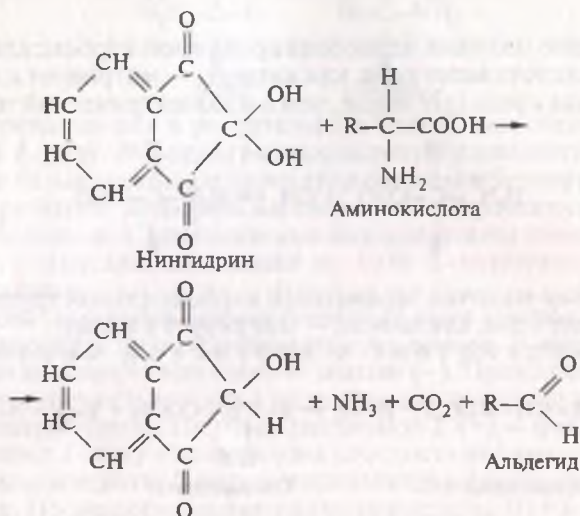


Образующееся алкилдиеновое производное обладает кислотными свойствами и легко оттитровывается щелочью. Реакция используется для определения аминокислот (по количеству пошедшей на титрование щелочи). Метод получил название метода формольного титрования, или метода Сёренсена.

Нингидриновая реакция. Нингидрин (трикетогидринден) — специфический реактив на α-аминокислоты. Эта реакция зависит от рН среды. При рН < 5 образуются аммиак, диоксид углерода и альдегид. По количеству выделившегося CO₂ определяют содержание аминокислот.

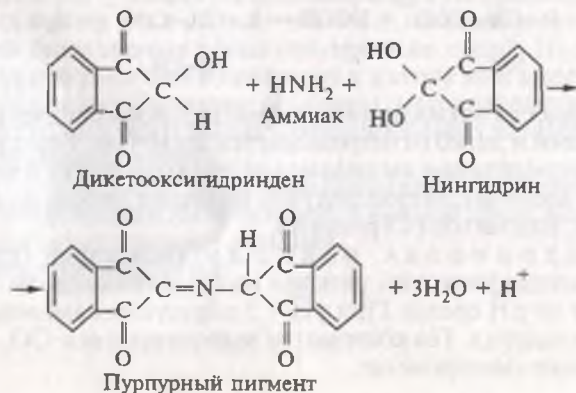
При $\text{pH} > 5$ реакция протекает с образованием соединения сине-фиолетового цвета, которое дают аминокислоты, за исключением пролина и оксипролина, которые образуют с нингидрином продукты желтого цвета.

Реакция идет в две стадии. На первой стадии аминокислота реагирует с нингидрином с образованием дикетооксигидриндена, аммиака, диоксида углерода и альдегида, который содержит на один атом углерода меньше, чем исходная аминокислота:

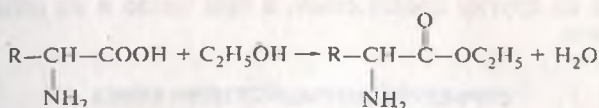


На второй стадии образовавшиеся дикетооксигидринден и аммиак реагируют со второй молекулой нингидрина с образованием пурпурного пигмента.

Аммонийная соль енольной формы образовавшегося соединения окрашена в интенсивный сине-фиолетовый цвет:



Взаимодействие со спиртами с образованием сложных эфиров.



Эта реакция применяется для разделения и определения аминокислот путем фракционной перегонки их эфиров в вакууме.

Меланоидиновая реакция. Аминокислоты могут вступать в реакцию с соединениями, содержащими свободную карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$. Частный случай этой реакции — взаимодействие аминокислот с восстанавливающими сахарами. В результате образуются продукты желто-коричневого цвета, так называемые *меланоидины* или *сахароамины*.

Растения могут синтезировать все аминокислоты, входящие в состав белков. Организм человека и животных не может синтезировать все аминокислоты, необходимые для синтеза белков. Аминокислоты, не синтезируемые организмами человека и животных, но входящие в состав их белков, получили название *незаменимых* или *обязательных аминокислот*.

Для человека такими незаменимыми аминокислотами являются 10 аминокислот (табл. 6).

Таблица 6

Незаменимые (обязательные) аминокислоты

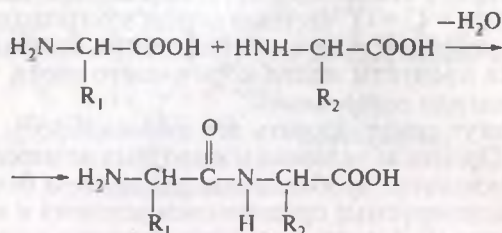
Название	Распространение
Валин	В свободном виде содержится в семенах и проростках зерна и семян. Встречается, как правило, в меньших количествах, чем другие аминокислоты
Тreonин	Там же, встречаются в виде фосфорных эфиров
Лейцин	Встречается в больших количествах в белках некоторых растений (зеин кукурузы). В свободном состоянии найден в вике, люпине, тыкве, фасоли, семенах акации и вишни
Изолейцин	В свободном виде обнаружен в ростках вика и мелассе свеклосахарного производства
Метионин	Источник $-\text{CH}_3$ -групп в организме при синтезе пектиновых веществ, липидов, никотина, гордеина ячменя, холина
Лизин	Содержится в небольших количествах в некоторых растениях
Аргинин	Широко распространен в свободном состоянии в люпине (3... 5 %), тыкве, капусте, люцерне, фасоли, горохе, клеверине, пшенице и других растениях
Гистидин	Путь синтеза в растениях неизвестен
Фенилаланин	В свободном виде обнаружен в семенах и стеблях, но в малом количестве
Триптофан	Встречается в относительно малых количествах

Эти аминокислоты входят в состав белков, но могут также находиться в живых организмах и в свободном состоянии.

Остальные 10 аминокислот (заменяемые аминокислоты), входящие в состав белка, могут синтезироваться организмами животных и человека из других соединений, в том числе и из незаменимых аминокислот.

СТРУКТУРА ПЕПТИДНОЙ ЦЕПИ БЕЛКА

В составе белковой молекулы аминокислоты образуют неразветвленную цепь, в которой они связаны ковалентными полипептидными связями:

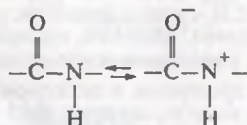


Образовавшееся соединение, являющееся результатом взаимодействия двух молекул аминокислот, называется дипептидом, а

связь $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ — пептидной.

Свободная карбоксильная группа дипептида может соединяться с аминной группой еще одной молекулы какой-либо аминокислоты, в результате образуется трипептид. В случае соединения пептидными связями четырех остатков аминокислот получается тетрапептид, пяти — пентапептид и т. д. Общее название соединений, состоящих из нескольких аминокислот, — полипептиды (рис. 23, а, б, в).

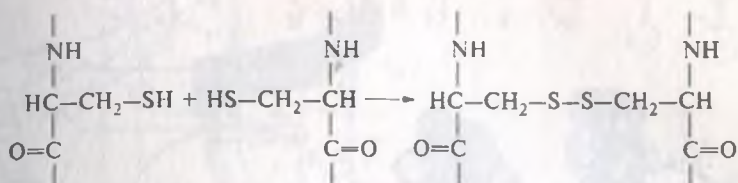
Пептидная связь за счет резонанса характеризуется высокой степенью стабильности:



Это приводит к тому, что иминогруппа $-\text{NH}-$ не способна принимать или отдавать протон в области рН от 0 до 14 и пептидная связь является «жесткой», исключая свободное вращение атомов вокруг нее.

Пептидные цепочки аминокислот (в белке их может быть одна, две или несколько) могут быть сшиты внутри себя или между

собой за счет образования ковалентной дисульфидной связи между —SH-группами, расположенными в полипептидной цепи цистеинов:

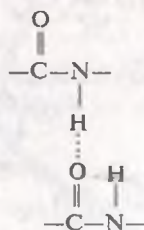


Последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи с учетом дисульфидных связей составляет первичную структуру белковой молекулы, образованной связями ковалентной природы.

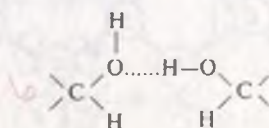
Все многообразие биохимических свойств природных белков обусловлено последовательностью соединения аминокислот с различными боковыми радикалами — *R*-группами в их полипептидной цепи.

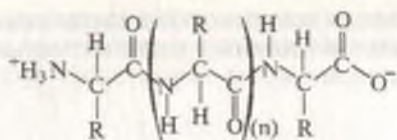
Различие химических свойств *R*-групп аминокислот ведет к появлению в структуре белковой молекулы химических связей различной прочности — ионных, водородных связей и гидрофобных взаимодействий.

Водородные связи возникают в результате дипольных взаимодействий между положительно заряженным ковалентно связанным водородным атомом и отрицательно заряженным ковалентно связанным атомом — акцептором. Ниже приведены примеры различных водородных связей (обозначены пунктиром), образующихся в белках. Водородная связь между пептидными группами:

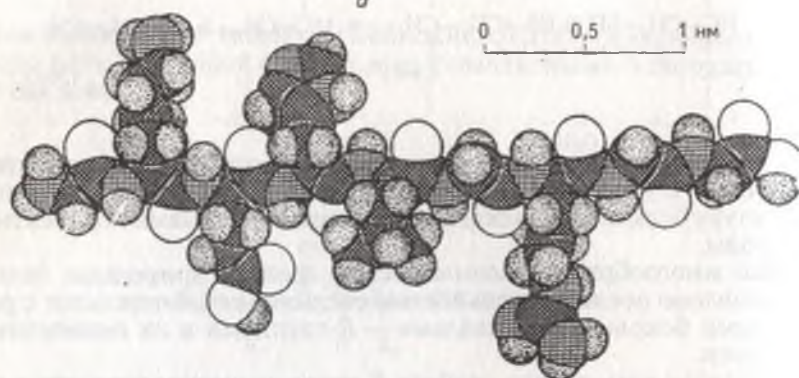


Водородная связь между двумя гидроксильными группами:



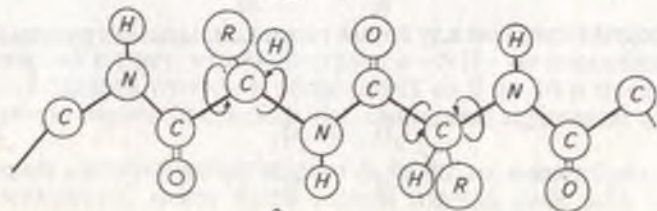
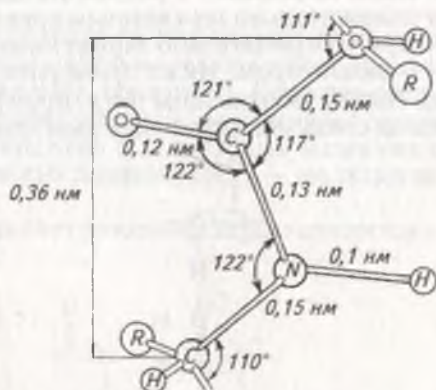


a

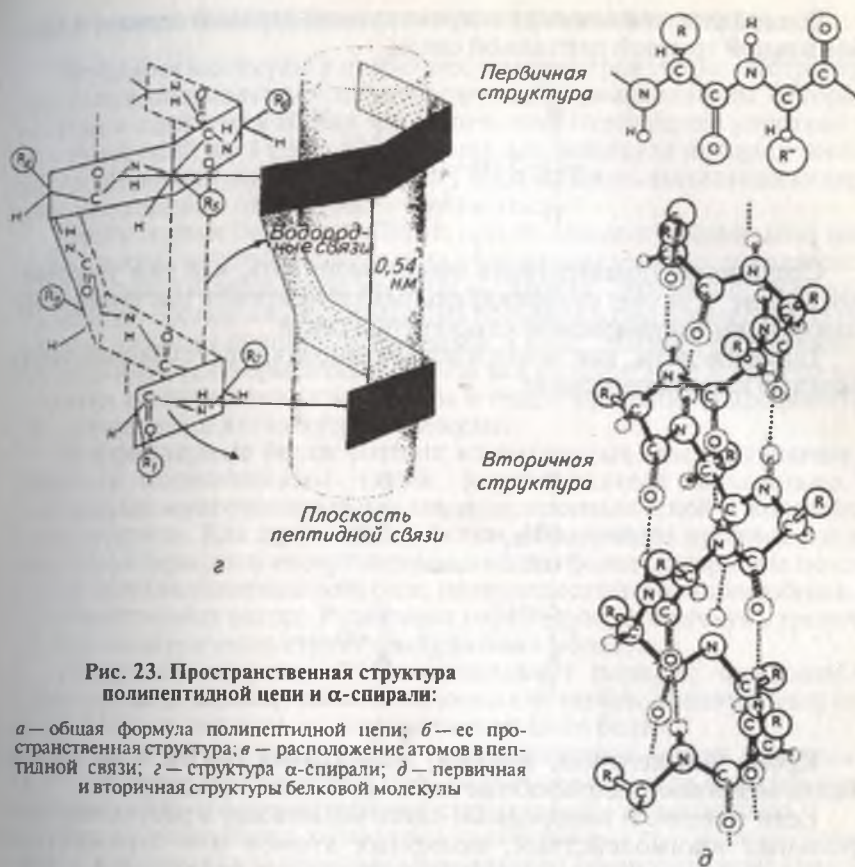


■ Углерод □ Кислород ▨ Водород ▩ Азот

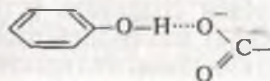
б



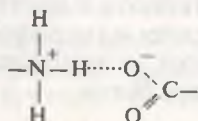
в



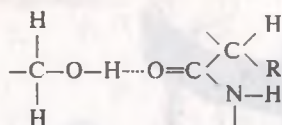
Водородная связь между заряженной карбоксильной группой и гидроксильной группой тирозина:



Водородная связь между заряженной аминной группой и заряженной карбоксильной группой:

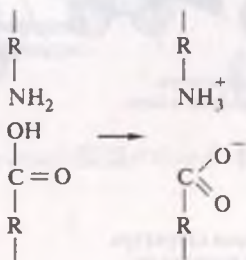


Водородная связь между гидроксильной группой серина и карбонильной группой пептидной связи:



Соединение полипептидов может возникать, как уже указывалось выше, и за счет сульфгидрильных группировок цистеина с образованием дисульфидной ковалентной связи.

Такие кислоты, как лизин и аспарагиновая, могут образовывать солевые или ионные связи:



Кроме ковалентных, ионных, водородных связей в молекуле белка возникают гидрофобные взаимодействия или связи.

Если ионные и водородные связи возникают в результате дипольных взаимодействий, полярных атомов или заряженных групп двух или более полярных молекул, то гидрофобные взаимодействия связывают неполярные (гидрофобные) части одной или нескольких молекул в водных растворах. Энергия каждого такого взаимодействия мала, но из-за большого числа таких взаимодействий они способны создавать устойчивые структуры. Под влиянием гидрофобных взаимодействий происходит сближение неполярных участков полипептидной цепи за счет вытеснения молекул воды и ослабления их взаимодействия с водной средой.

Способностью к гидрофобному взаимодействию обладают боковые цепи (*R*-группы) валина, лейцина, изолейцина, фенилаланина, пролина, триптофана, метионина и цистеина.

Ионные, водородные связи и гидрофобные взаимодействия определяют и стабилизируют специфическую пространственную структуру молекулы каждого белка.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА БЕЛКОВОЙ МОЛЕКУЛЫ

По форме молекулы и особенностям пространственной структуры белки подразделяют на *глобулярные*, форма молекулы которых близка к сферической или эллиптической (отношение короткой и длинной осей до 1 : 50), и *фибриллярные*, молекула которых имеет более удлиненную форму и может образовывать многомолекулярные нитевидные структуры — фибриллы.

Глобулярные белки состоят из одной полипептидной цепи или нескольких, плотно свернутых за счет нековалентных и ковалентных связей в компактную частицу — глобулу. Эти белки, разнообразные по составу аминокислотных остатков и биологическим функциям, обычно хорошо растворимы в воде. Многие глобулярные белки являются ферментами. Почти все их полярные *R*-группы находятся на поверхности молекулы и гидратированы, гидрофобные *R*-группы находятся внутри молекулы.

Фибриллярные белки состоят из вытянутых или скрученных в спирали полипептидных цепей, расположенных параллельно и связанных многочисленными связями нековалентной и ковалентной природы. Как правило, это белки, образующие прочные жесткие структуры, они нерастворимы в воде и более однородны по составу аминокислотных остатков, преимущественно гидрофобных, в полипептидных цепях. Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белковых молекул.

Первичной структурой белка называют порядок чередования (последовательность) аминокислотных остатков, соединенных ковалентными связями, в полипептидной цепи белка.

За счет внутрицепочечных взаимодействий между боковыми *R*-группами полипептидная цепь белка свертывается в «нативную» (природную) пространственную структуру самопроизвольно.

Для каждого белка характерна единственная трехмерная структура, обусловленная чередованием жестких полипептидных связей, одинарных связей, соотношением размеров, электрических зарядов и полярности боковых групп (*R*-групп аминокислот), дипольных взаимодействий и водородных связей между ними.

Все эти особенности полипептидной цепи каждого конкретного белка обуславливают формирование только одной нативной пространственной конфигурации — вторичной структуры белковой молекулы.

Вторичная структура белка — это ориентация в пространстве аминокислотных остатков, соединенных в полипептидную цепь. Различают три основных типа вторичной структуры полипептидных цепей: α -спираль, β -структура (складчатый слой) и беспорядочный клубок.

При образовании α -спирали полипептидная цепь закручивается вокруг оси. Наиболее устойчива правая α -спираль. Стабилизация спирали достигается за счет того, что витки спирали «сшиты» водо-

родными связями между $>\text{NH}$ -группой данного остатка аминокислоты с $>\text{CO}$ -группой четвертого от него остатка. Число водородных связей максимально возможное, их направленность почти параллельна продольной оси α -спирали. На каждый виток приходится 3,6 аминокислотного остатка. Число атомов в цикле, образованном водородной связью, равно 13. Стабильность α -спирали усиливается также за счет взаимодействия направленных вниз диполей пептидных связей (рис. 23 г, д).

Кроме правой α -спирали известны и другие спиральные вторичные структуры полипептидных цепей, отличающиеся направленностью диполей полипептидных цепей, числом атомов в цикле от 10 до 16 и числом аминокислотных остатков на виток — от 3 до 4,4.

В β -структуре (складчатом слое) пептидные цепи располагаются параллельно друг другу, образуя пространственную фигуру, подобную складчатому листу, сложенной гармошкой. Как правило, такую структуру образуют вытянутые полипептидные цепи. Различают два типа структур: параллельную, если направление полипептидных цепей одинаково, и антипараллельную, если полипептидные цепи направлены навстречу друг другу (рис. 24).

Стабилизация β -структуры достигается за счет образования мецепочечных водородных связей, в которых принимают участие все пептидные связи. Все водородные связи лежат в плоскости складок β -структуры, R -группы расположены рядами выше и ниже плоскости рисунка 24. Полипептидные цепи вытянуты не полностью, поэтому образуют не плоскость, а «гофрированный» слой.

Вторичная структура белковой молекулы определяется ее первичной структурой. Поэтому, выяснив аминокислотную последо-

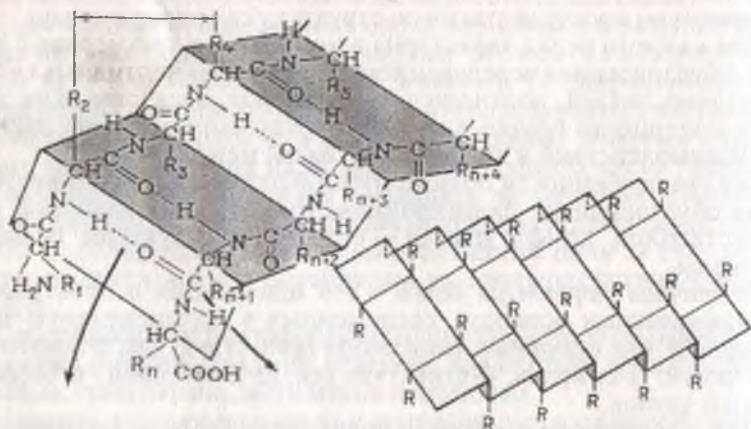


Рис. 24. Пространственная схема вторичной структуры белковой молекулы. Схема β -структуры (или β -слоя) — «складчатый лист»

тельность в полипептидной цепи, можно предсказать ее вторичную структуру, так как аминокислоты существенно различаются по способности образовывать α -спираль или β -структуру (табл. 7).

Таблица 7

Способность аминокислот белков образовывать α -спираль или β -структуру

Аминокислота, способная образовывать		Способность аминокислоты образовывать вторичную структуру
α -спираль	β -структуру	
Глутамин, аланин, лейцин	Валин, изолейцин, метионин	Активно образуют
Гистидин, глутамин, валин, фенилаланин, триптофан, метионин	Триптофан, тирозин, глутамин, лейцин, цистеин	Склонны к образованию
Лизин, изолейцин	Аланин	Слабо образуют
Аспарагин, аргинин, серин, триптофан, цистеин	Аспарагин, аргинин, глицин	Безразличны к данной структуре
Аспарагин, тирозин	Гистидин, лизин, серин, аспарагин	Противостоят образованию структуры
Глицин, пролин	Глутамин	Нарушают данный тип структуры

Содержание α -спиралей (степень спирализации) полипептидной цепи в молекуле белка колеблется от 5 до 80 %. Содержание β -структуры — от 0 до 45 %. Остальная часть молекулы белка не имеет какой-либо правильной, периодической организации в пространстве, и ее обозначают как «беспорядочный клубок» (рис. 25). В то же время такие участки в каждом белке имеют свою фиксированную конформацию, которая определяется аминокислотным составом этого участка, а также пространственной структурой смежных обла-



Рис. 25. Структуры олигомерного белка:

а — вторичная; *б* — третичная; *в* — четвертичная

стей молекулы белка, окружающих «беспорядочный клубок». Следует отметить, что в структуре «беспорядочного клубка» полипептидная цепь более подвижна — она легче изменяет свою пространственную форму, тогда как спирали и складчатые слои представляют собой значительно более жесткие структуры.

При различных технологических процессах α -спирали и β -структуры белков могут переходить друг в друга. Этим, в частности, объясняется уменьшение размеров шерстяных вещей при стирке их в горячей воде. У фибриллярного белка — кератина шерсти вторичная структура представлена α -спиралью. При технологической обработке шерсти кератин утрачивает α -спиральную конформацию и его полипептидная цепь приобретает вытянутую β -конформацию, имеющую шаг 0,70 нм. При замачивании в горячей воде и последующей сушке β -структура вновь приобретает α -спиральную форму и полипептидная цепь укорачивается.

Третичная структура белка образуется самопроизвольно и зависит от размера, формы и полярности аминокислотных остатков, их последовательности расположения в полипептидной цепи, т. е. от первичной структуры белка, а также от типа ее вторичной структуры, определяя пространственную организацию белковой молекулы. Она возникает в результате взаимодействия между цепочками полипептидов и поддерживается дисульфидными и ионными связями, гидрофобными и электростатическими взаимодействиями. Третичная структура, также как и вторичная, обусловлена аминокислотной последовательностью в полипептидной цепи, но если вторичная структура определяется взаимодействием аминокислот в близлежащих участках цепи, то третичная структура зависит от аминокислотной последовательности далеко расположенных друг от друга участков цепи. Образование изгибов полипептидной цепи, а также направление и угол поворота цепи в этих изгибах обусловлены числом и положением определенных аминокислотных остатков, таких, как пролин, треонин и серин, которые способствуют образованию изгибов спиральных участков белка.

В результате множества сравнительно слабых связей все части пептидной цепи белка оказываются фиксированными относительно друг друга, образуя компактную структуру — глобулу, специфическую для всех глобулярных белков.

Известно несколько типов третичной структуры глобулярных белков, различающихся по преимущественному содержанию в их молекуле α -спиралей и β -структур.

Фибриллярные белки при формировании третичной структуры не образуют глобул — их полипептидные цепи не сворачиваются, а остаются вытянутыми в виде линейных цепей, группируясь в волокна — фибриллы, основой которых, как и у глобулярных белков, являются спирали (преимущественно α -спирали) и β -складчатые структуры. Полипептидные цепи в фибриллах сшиты дисульфидными связями или связями на основе остатка аминокислоты лизи-

на. Известны также фибриллярные белки, не имеющие ковалентных связей между полипептидными цепями. Они удерживаются водородными связями или гидрофобными взаимодействиями.

Молекула многих глобулярных белков состоит более чем из одной глобулы. Такие белки обладают четвертичной структурой и называются *олигомерными белками*.

Четвертичная структура — это ассоциация нескольких полипептидных цепей, которая образуется посредством нековалентных связей (водородных, ионных, гидрофобных взаимодействий, электростатического притяжения). Каждая полипептидная цепь, участвующая в образовании четвертичной структуры, называется *субъединицей* или *протомером*. Молекулы белков, обладающие четвертичной структурой, при определенных условиях могут диссоциировать на субъединицы — протомеры, а при других условиях вновь ассоциировать, образуя димеры, а затем первоначальную олигомерную молекулу (см. рис. 25).

Белки с молекулярной массой более 50 кДа почти всегда являются олигомерными и содержат в среднем 10 протомеров, образующих димеры и тетрамеры. Четвертичная структура белка является такой же специфичной, уникальной характеристикой данного белка, как и другие уровни структуры.

Протомеры соединяются между собой нековалентными связями, располагающимися на контактной поверхности каждого из них. Так как эти связи слабые, между каждой парой протомеров образуются десятки связей.

Процесс самосборки четвертичной структуры из протомеров отличается высокой специфичностью; контактные поверхности на одном протомере точно соответствуют контактным поверхностям другого протомера так, что при контакте разноименно заряженные ионные R-группы или R-группы, способные образовывать водородные связи или гидрофобные поверхности, совпадают. Такие контактные поверхности называют *комплементарными*, они подходят друг к другу, как ключ к замку, поэтому ошибочное соединение протомеров в олигомерном белке или соединение с другими белками невозможно.

Комплементарные взаимодействия лежат в основе практически всех биохимических процессов в живых организмах, включая ферментативные процессы, процессы переноса соединений через мембраны, защитные реакции белков и множество других процессов, проходящих с участием белковых молекул.

ДЕНАТУРАЦИЯ БЕЛКОВ

Нативная конформация глобулярного белка исключительно лабильная и подвержена изменениям под влиянием химических агентов или энергетических и механических нагрузок. Под влиянием внешних факторов может происходить разрыв большого числа

связей, стабилизирующих пространственную структуру белковой молекулы, упорядоченная уникальная для каждого белка конформация пептидной цепи нарушается и белковая молекула целиком или большая ее часть принимает форму беспорядочного клубка — происходит его денатурация.

Денатурация белка — это внутримолекулярная перегруппировка его молекулы, не сопровождающаяся расщеплением пептидной связи. Аминокислотная последовательность белка не изменяется.

В результате денатурации происходит нарушение четвертичной, третичной и вторичной структур белка, образованных нековалентными связями, и биологическая активность белка утрачивается полностью или частично, обратимо или необратимо в зависимости от денатурирующих агентов, интенсивности и продолжительности их действия.

Денатурация вызывается высокими температурами — нагреванием раствора белка до 60...80 °С, действием низких и высоких значений pH, интенсивным перемешиванием растворов белка или встряхиванием, а также действием поверхностно-активных веществ, обладающих полярными молекулами — мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, гуанидинхлорида $[(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{N}^+\text{H}_2]\text{Cl}^-$, меркаптоэтанола $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Мочевина и гуанидинхлорид образуют новые ионные и водородные связи в белковой молекуле, меркаптоэтанол восстанавливает дисульфидные связи, соединяющие отдельные части пептидной цепи белка; разрушает ионные ассоциаты и ассоциаты неполярных частиц.

Кроме высоких температур из физических факторов денатурирующее действие на белковую молекулу оказывают высокое давление, излучения различной частоты и природы: α -, β -, γ -излучения, токи высокой частоты, ультразвук и др.

Из химических факторов денатурацию белков вызывают соли тяжелых металлов — олова, меди, ртути, мышьяка, кадмия, свинца, марганца и др., нарушающие нативное распределение связей, стабилизирующих белковую молекулу.

Обработка белка денатурирующими агентами приводит к разворачиванию и в случае олигомерных белков к диссоциации олигомерного белка на протомеры. Механизм денатурирующего действия высоких температур и интенсивного встряхивания очевиден. Низкие pH превращают $-\text{COO}^-$ -группы белка в $-\text{COOH}$, а высокие $-\text{NH}_3^+$ в $-\text{NH}_2$, поэтому ион-ионные взаимодействия в белковой молекуле нарушаются. Полярные денатурирующие агенты образуют новые для молекулы белка водородные и ионные связи с амино- и карбонильными группами пептидной цепи и некоторыми группами радикалов (*R*-групп) аминокислот, подменяя их собственные (нативные) внутримолекулярные связи в белковой молекуле. В результате вторичная и третичная структуры белка изменяются.

При денатурации кроме потерь биологической активности воз-

никают потери или снижаются растворимость белка и его водопоглотительная способность, происходит изменение вязкости растворов белка, а также механических свойств белоксодержащих продуктов.

Денатурация белков имеет большое значение во многих технологических процессах пищевой промышленности — при выпечке хлеба, сушке макарон, овощей, зерна и семян, отжиге растительного масла на прессах, консервировании, кулинарной обработке пищевых продуктов и ряде других.

Под влиянием денатурации белки пищевых продуктов приобретают большую доступность действию протеолитических ферментов, возрастает реакционная способность химических групп, входящих в состав белковой молекулы, изменяется форма белковой молекулы — она «разрыхляется» или становится более компактной в зависимости от условий денатурации, гидрофобность белка растет.

При определенных условиях — медленном охлаждении раствора белка, денатурированного нагреванием, или удалении (например, диализом) из раствора белка полярных денатурирующих соединений — происходит ренатурация, или обратимая денатурация, — восстановление исходной (нативной) конформации белковой молекулы с восстановлением биохимической активности. Обратимая денатурация возможна также в зерне пшеницы, риса, ржи и других злаковых растений в период хранения в складе после тепловой сушки.

Процесс образования нативной структуры белковой молекулы — процесс самопроизвольный, так как эта структура отвечает минимуму свободной энергии молекулы.

ГИДРОФИЛЬНОСТЬ БЕЛКОВ

Белки, как и аминокислоты, — амфотерные электролиты, которые мигрируют в электрическом поле со скоростью, зависящей от их суммарного заряда и рН среды. При определенном для каждого белка значении рН его молекулы электронейтральны. *Изoeлектрическая точка белка* зависит от числа и природы заряженных групп в молекуле. Белковая молекула заряжена положительно, если рН среды ниже величины ее изоэлектрической точки, и отрицательно, если рН среды выше значения изоэлектрической точки данного белка. В изоэлектрической точке белок обладает наименьшей растворимостью и наибольшей вязкостью, в результате чего происходит наиболее легкое осаждение белка из раствора — коагуляция белка. Изоэлектрическая точка — одна из характерных констант белков. Однако если довести раствор белка до изоэлектрической точки, то сам по себе белок все же не выпадет в осадок. Это объясняется гидрофильностью белковой молекулы. На поверхности белков расположены различные гидрофильные группы, притягивающие дипольные молекулы воды. Гидрофильность различных групп раз-

ная. Пептидная связь $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array} \right]$ связывает одну молекулу воды, карбоксильная группа $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array} \right]$ — 4 молекулы воды, $-\text{NH}_3^+$ -аминная группа — 1 и т. д. Поэтому вокруг белковой молекулы находится так называемая гидратационная оболочка, придающая устойчивость белковым растворам и препятствующая осаждению молекулы белка (рис. 26).

Если удалить эту водную оболочку у белковой глобулы, т. е. уменьшить ее гидратацию, то молекулы белка начнут агрегировать, образуя более крупные частицы, и под действием собственной силы тяжести начнут оседать из раствора в виде осадка.

Удалить водную оболочку можно с помощью органических растворителей (спирта, ацетона) или солей щелочных или щелочно-земельных металлов. Поскольку молекулы солей, спирта или ацетона более гидрофильны, чем белковые глобулы, они снимают с белка водную оболочку, в результате чего он легко выпадает в осадок.

Так как осаждение белка из раствора достигается путем добавления к белковому раствору достаточного количества солей, процесс выделения белка из раствора под влиянием солей носит название *высаливания*. Осаждающая способность соли зависит от химической природы как катиона, так и аниона. По своей осаждающей способ-

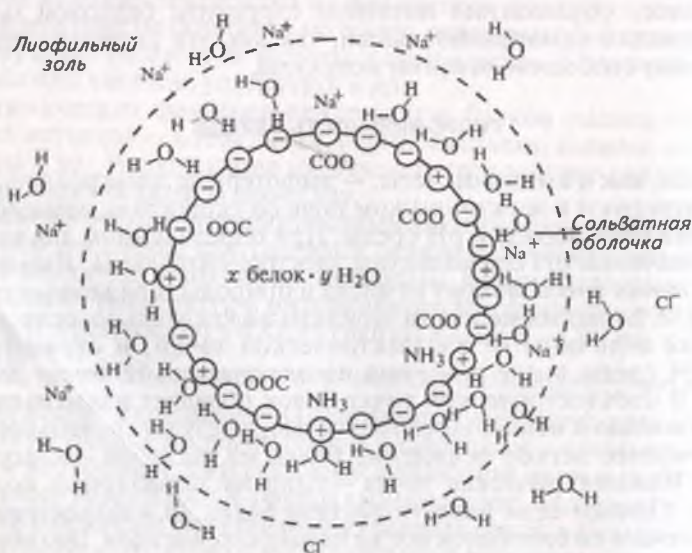


Рис. 26. Схема гидратной оболочки вокруг белковой молекулы в присутствии HCl

ности катионы и анионы объединены в так называемые лиотропные ряды, где они размещены по уменьшающейся слева направо осаждающей способности.

Лиотропные ряды:

катионы: Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ;

анионы: SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , J^- , CNS^- .

Высаливание широко применяют для выделения белков, при этом денатурации не происходит.

При определенных условиях белковые растворы набухают, превращаются в коллоидные системы — гели. В гелях растворитель и белок образуют одну внешне гомогенную массу, подобную студню. Высушенный гель, помещенный в воду, впитывает ее в очень больших количествах. Это впитывание воды называется *набуханием геля*. Процессы набухания белков играют важную роль в пищевой промышленности. Набухание зерна при его обработке водой — замочке, кондиционировании и прорастании, набухание муки при изготовлении теста, образование студней при добавлении желатина к различным кондитерским изделиям — все эти процессы связаны с набуханием белков. Явление, обратное набуханию, т. е. выделение воды из геля, называется *синерезисом*.

КЛАССИФИКАЦИЯ БЕЛКОВ

Все природные белки (протеины) подразделяют на два больших класса: простые и сложные.

Простые белки гидролизуются кислотами или щелочами до аминокислот и не дают при гидролизе других органических и неорганических соединений. Они состоят только из остатков α -аминокислот.

Классификация простых белков основана на растворимости.

1. *Альбумины* — белки, которые растворяются в воде. К этим белкам относятся белок куриного яйца, белки зародыша семян злаковых (однодольных) растений, белки семян двудольных растений. Из водных растворов эти белки хорошо высаливаются, а при кипячении — денатурируют. Название белков обычно связано с ботаническим названием растения, в котором они локализованы. Альбумины у пшеницы и риса называются лейкозинами, гороха — леугмелинами, а у клешевины — рицинами.

2. *Глобулины* — белки, растворимые в солях. Обычно для их экстракции применяют 10%-ный раствор NaCl . Глобулины составляют большую часть белков семян масличных культур. Многие альбумины и глобулины обладают ферментативными свойствами. Глобулины кукурузы получили название маизин, фасоли — фазеолин, гороха — леугеин, конопли — эдестин, арахиса — арахин, тыквы — курбидин.

3. *Проламины* — белки, которые растворяются в 60 — 80%-ном растворе этилового спирта. Название «проламины» они получили

вследствие того, что в их состав входит большое количество аминокислоты пролина. Проламины синтезируются только в семенах злаковых растений. Проламины пшеницы называют глиадинами, кукурузы — зеинами, сорго — каферинами.

4. *Глютелины* — белки, которые извлекаются из растительных тканей разбавленными растворами щелочей (0,2%-ный NaOH). Глютелин пшеницы — это глютенин, риса — оризенин.

Проламины и глютелины составляют основную массу клейковины пшеницы. Качество клейковины, а следовательно, и муки зависит от количества и соотношения глиадина и глютенина.

Кроме этих четырех групп белков к простым относят также следующие белки со специфическими свойствами:

5. *Протамины* — это белки небольшой молекулярной массы, состоящие на 80 % из щелочных аминокислот и не содержащие серы. Эти белки обнаружены только в сперме (молоках) рыб. По величине молекул протамины — самые малые белки. Некоторые из них даже состоят из семи аминокислот, среди которых аргинин, пролин и серин составляют больше половины молекулы. Концевые аминокислоты — это аргинин и пролин. Существуют протамины, содержащие и другие аминокислоты, среди которых преобладает гистидин. Однако у всех протаминов основные свойства объясняются присутствием аргинина. Некоторые протамины являются циклопептидами.

6. *Гистоны* — низкомолекулярные белки также основного характера, содержатся в хромосомах клеточных ядер и играют важную роль в образовании структуры хроматина. Гистоны — настоящие белки, в их состав входят почти все белковые аминокислоты. Они характеризуются высоким содержанием основных аминокислот: примерно каждая четвертая аминокислота — это аргинин или лизин. Они локализованы у растений в ядре клетки, рибосомах и митохондриях, где играют роль структурных элементов этих органоидов.

Сложные белки кроме аминокислотных остатков белковой части молекулы содержат также небелковую, или простетическую, группу. Простетическая группа может быть представлена химическими веществами различной природы (табл. 8).

Таблица 8

Простетические группы некоторых сложных белков

Простетическая группа	Сложный белок
Атомы (ионы) металлов	Металлопротеины
Фосфатные группы H_3PO_4	Фосфопротеины
Хлорофилл	Хромопротеины
Моно- и олигосахариды	Гликопротеины
Триацилглицеролы и сложные липиды	Липопротеины
Флавиноксиклотиды	Флавопротеины
Рибонуклеиновые кислоты	Рибонуклеопротеины (рибосомы)
Дезоксирибонуклеиновые кислоты	Дезоксирибонуклеопротеины (хроматин)

Связи между полипептидными цепями белка и простетической группой могут быть ковалентными и нековалентными.

Сложный белок, или холопротеин, в зависимости от химической природы может диссоциировать на белковую часть или апопротеин и простетическую группу:

Холопротеин $\rightleftharpoons$ Апопротеин + Простетическая группа.

Среди сложных белков липопротеины и нуклеопротеины различаются очень высокой сложностью строения, образуя в живой клетке надмолекулярные структуры, специфическая организация которых обусловлена биохимическими процессами, протекающими с участием этих белков.

Таблица 9

Массовая доля простых белков в некоторых растениях и их тканях

Растение	Орган	Массовая доля суммарного белка, % СВ	Массовая доля простых белков, % от суммы			
			Альбумины	Глобулины	Проламины	Глютелины
Подсолнечник	Семена	13...19	22	65	0	19
Клещевина	»	17...30	10	90	Следы	Следы
Соя	»	26...45	1...3	95	Следы	Следы
Пшеница	»	10...20	3...5	6...10	40...50	30...40
Рис	»	8...10	5	15	10	70
Кукуруза	»	7...13	Следы	5...6	50...55	30...45
Сахарная свекла	Корень	0,2...0,6	10	32	0	58
Лук	Луковица	6...14	Следы	77	6	15
Огурец	Плоды	0,6...0,9	11	85	0	4
Капуста	Листья	0,2	24	56	7	13

Как видно из табл. 9, семена содержат большое количество белков, а в вегетативных органах, сочных ягодах и плодах его содержание очень мало. Главной причиной этого следует считать содержание воды в органах: в семенах оно составляет 5...15 %, а в корнях, листьях, плодах — 70...95 %. Большое значение имеет возраст растения или его органа — в процессе старения на строительство органов и целого растения затрачивается больше углеводов, в связи с чем содержание белков относительно уменьшается. В молодых же органах, в которых идут интенсивные биохимические процессы, количество белков высокое. Если рассчитать массовую долю белков на сухое вещество растения, то в вегетативных органах содержание белков будет колебаться от 30 до 40 %.

Контрольные вопросы

1. Каково значение белков в обмене веществ?
2. Что входит в элементарный состав белков?
3. Какие качественные реакции на белки вы знаете?
4. Какие физико-химические свойства белков вы знаете?
5. Что такое изоэлектрическая точка белка?
6. Что такое высаливание?

7. Что такое нативная конформация белка? Чем первичная, вторичная, третичная, четвертичная структуры отличаются друг от друга?
8. Что такое денатурация белка и какие факторы и условия ее вызывают?
9. Как классифицируются белки?
10. Что такое простетическая группа белка?
11. Что такое олигомерный белок?
12. Как классифицируются аминокислоты?
13. Какие свойства характерны для аминокислот?
14. Что такое незаменимые аминокислоты?
15. Как определяется биологическая ценность белка?
16. Какие типы связей встречаются в белковой молекуле и какова их роль в структуре белков?

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И НУКЛЕОТИДЫ

Нуклеиновые кислоты — это макромолекулы кислотного характера, содержащиеся в основном в ядре клетки, а также в цитоплазме. При ферментативном гидролизе нуклеиновых кислот образуются нуклеотиды, в состав которых входят: азотистые гетероциклические основания — производные пиримидина или пурина; углеводы — пентоза (рибоза или дезоксирибоза); один, два или три остатка фосфорной кислоты.

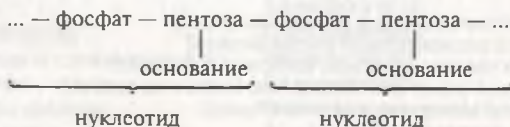
Все природные нуклеотиды можно условно разделить на две группы: мононуклеотиды — мономерные звенья нуклеиновых кислот и другие нуклеотиды, не входящие в нуклеиновые кислоты, но выполняющие важную роль в регулировании метаболизма.

В живых организмах присутствует два типа нуклеиновых кислот: рибонуклеиновая кислота (РНК) и дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). Их биологическая функция заключается в хранении и передаче наследственной генетической информации живых организмов — наследственных признаков, определяя вид, форму, химический состав и функции живой клетки и всего организма в целом.

Осуществляя контроль за синтезом белков в клетке, нуклеиновые кислоты, как и белки, необходимы для жизни.

ПЕРВИЧНАЯ СТРУКТУРА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

По химической структуре нуклеиновые кислоты состоят из цепочек нуклеотидов — чередующихся остатков пентозы — рибозы или дезоксирибозы и фосфорной кислоты (фосфата) с азотистыми основаниями, присоединенными к углеводным фрагментам N-гликозидной связью:



Соседние нуклеотиды связаны друг с другом посредством сложноэфирной связи между пентозой одного и фосфатной группой другого нуклеотида. Азотистые основания не участвуют в образовании никаких других ковалентных связей, кроме тех, которые связывают их с остатками моносахаридов сахарофосфатной цепи.

Соединение азотистого основания и пентозы (без остатка фосфорной кислоты) называют нуклеозидом, а нуклеиновые кислоты — соответственно полимерами нуклеозидмонофосфатов.

Строение главных азотистых оснований и пентоз представлено на рис. 27.

Дезоксирибонуклеотиды используются в живых организмах для образования ДНК. Функции рибонуклеотидов более разнообразны. Основная масса их расходуется на образование РНК и вместе с ДНК участвует в синтезе белков.

Мононуклеотиды связываются в полимеры — природные нуклеиновые кислоты путем образования сложноэфирных связей между 3'-углеродным атомом пентозы одного мононуклеотида, фосфатом и 5'-углеродным атомом пентозы другого нуклеотида (рис. 28).

Разные нуклеиновые кислоты отличаются друг от друга числом мононуклеотидных остатков в молекуле (точнее, азотистых оснований), так как пептозофосфатные части у всех мономеров одинаковы). Для обозначения первичной структуры нуклеиновых кислот используются однобуквенными символами нуклеозидов (русскими или латинскими): А (А) — аденозин, Г (G) — гуанозин, Ц (C) — цитидин, У (U) — уридин, Т (T) — тимидин.

Главные мононуклеотиды, входящие в состав ДНК и РНК, отличаются набором азотистых оснований (см. рис. 27).

Таким образом, в структуре РНК не встречается тимидин (Т), а в структуре ДНК — уридин (У).

Из четырех разных нуклеотидов может быть построено огромное количество вариантов нуклеиновых кислот.

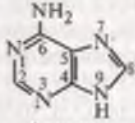
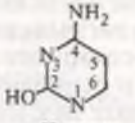
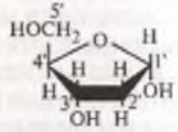
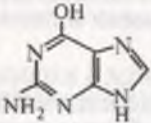
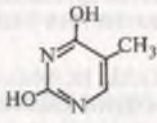
Таким образом, первичная структура нуклеиновых кислот — это последовательность расположения нуклеозидфосфатов в линейной цепи, на одном конце которой находится 5'-фосфатная группа (это 5'-конец), а на другом — свободная 3'-ОН группа (3'-конец).

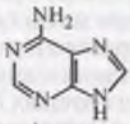
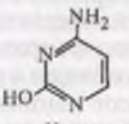
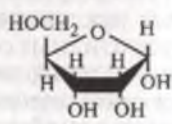
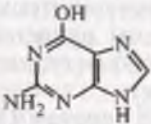
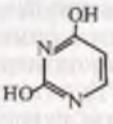
ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

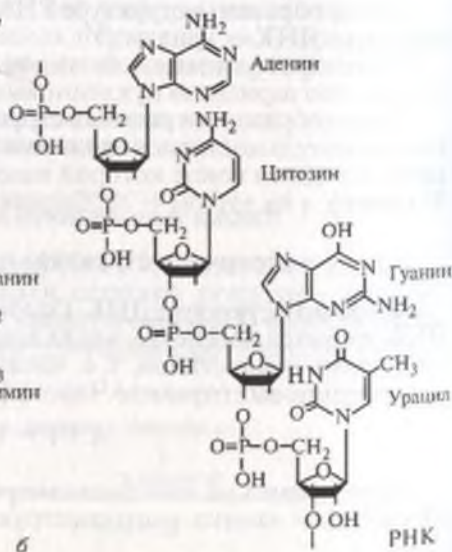
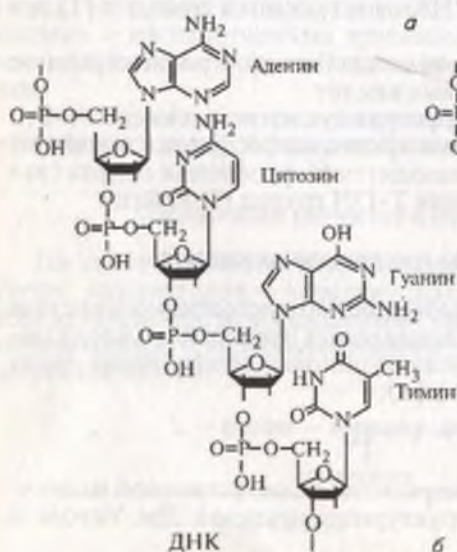
Вторичная структура ДНК. Особенностью нуклеотидного состава ДНК является равенство числа адениловых нуклеотидов числу цитидиловых нуклеотидов, т. е. числа пуриновых нуклеотидов числу пиримидиновых (правило Чаргафа):

$$A + G = T + C.$$

Основываясь на этой закономерности, не свойственной молекулам РНК, и данных рентгеноструктурных анализов, Дж. Уотсон и

ДНК	Пурины  Аденин	Пиримидины  Цитозин	Сахар 
	 Гуанин	 Тимин	Дезоксирибоза

РНК	Пурины  Аденин	Пиримидины  Цитозин	Сахар 
	 Гуанин	 Урацил	Рибоза



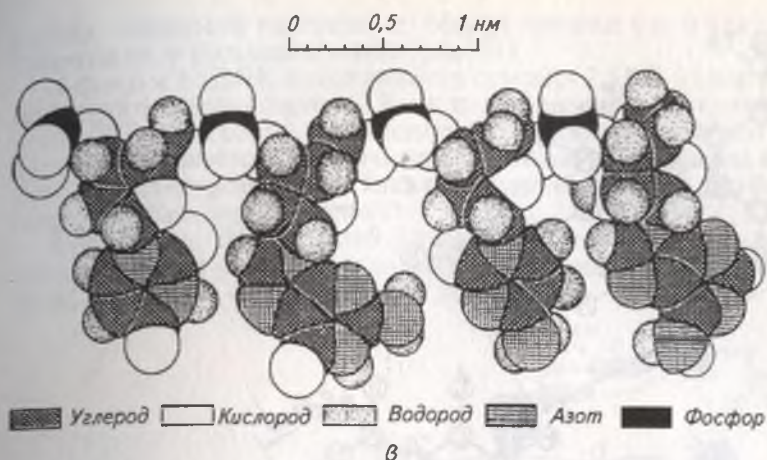


Рис. 27. Структурные компоненты нуклеиновых кислот: азотистые основания — пурины, пиримидины и сахара (а); фрагменты полинуклеотидных цепей ДНК и РНК (б); пространственная структура фрагмента полинуклеотидной цепи РНК (в)

Ф. Крик в 1953 г. предложили модель строения вторичной структуры ДНК в виде двух правозакрученных спиральных полинуклеотидных цепей, переплетенных друг с другом и противоположно направленных. Эта структура двойной спирали стабилизирована межцепочечными водородными связями между специфическими парами азотистых оснований, которые направлены от сахарофосфатного остова каждой цепи внутрь спирали перпендикулярно ее оси.

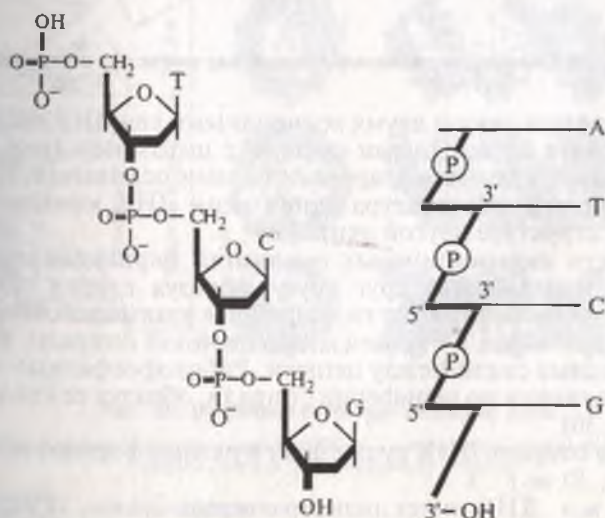


Рис. 28. Схема фрагмента полимерной цепи нуклеиновой кислоты

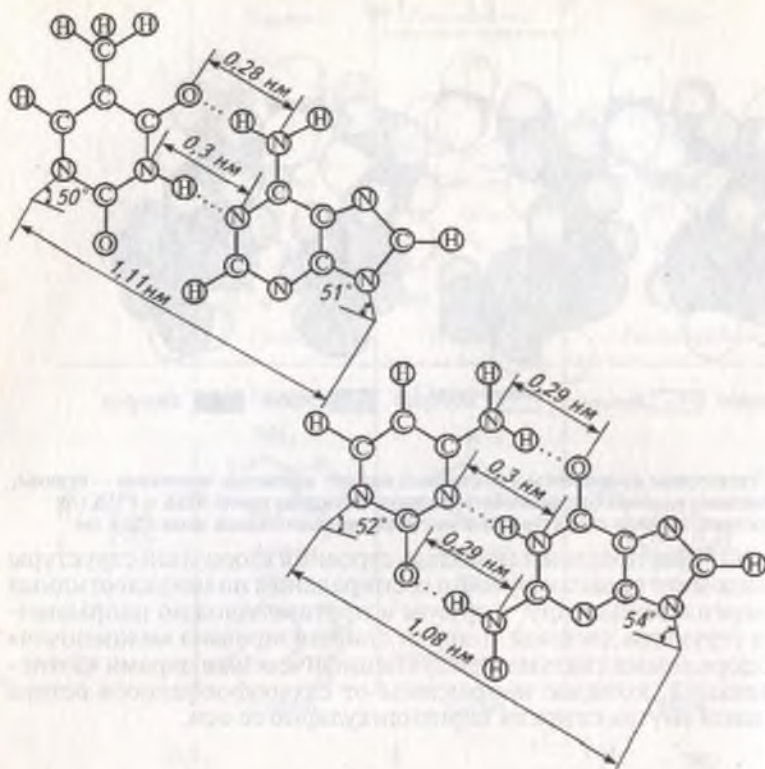


Рис. 29. Образование комплементарных пар азотистых оснований

Аденин всегда связан двумя водородными связями с тиминном, а гуанин — тремя водородными связями с цитозином (рис. 29). Эти пары называют комплементарными парами оснований, благодаря которым первичная структура одной цепи ДНК комплементарна первичной структуре другой цепи.

Плоскости пиримидиновых оснований перпендикулярны оси спирали и параллельны друг другу, образуя стопку оснований. Между стопками возникают гидрофобные взаимодействия, вносящие основной вклад в стабилизацию двойной спирали, больший, чем водородные связи между цепями. Рибозофосфатные части цепей располагаются по периферии спирали, образуя ее ковалентный остов (рис. 30).

Двойная спираль ДНК существует в разных формах, обозначенных на рис. 30, в: 1...3.

В-ф о р м а ДНК имеет диаметр спирали 2,1 нм, 10 пар оснований на виток, шаг спирали 3,4 нм; пары оснований перпендикулярны продольной оси спирали; продольная ось спирали пронизывает

стопку оснований посередине. Между цепями расположены две «бороздки» — большая и малая (рис. 31).

А-форма ДНК имеет диаметр спирали 2,5 нм, 11 пар оснований на виток, шаг спирали 2,8 нм; пары оснований наклонены под углом 20° к плоскости, перпендикулярной продольной оси спирали; они обвивают продольную ось так, что внутри нее вдоль имеется полость диаметром 0,8 нм. Также есть две «бороздки», но большая шире и глубже, чем в В-форме.

С-форма ДНК имеет 9,3 пары оснований на виток, которые наклонены под углом 6° к плоскости, перпендикулярной оси спирали, и немного — относительно друг друга.

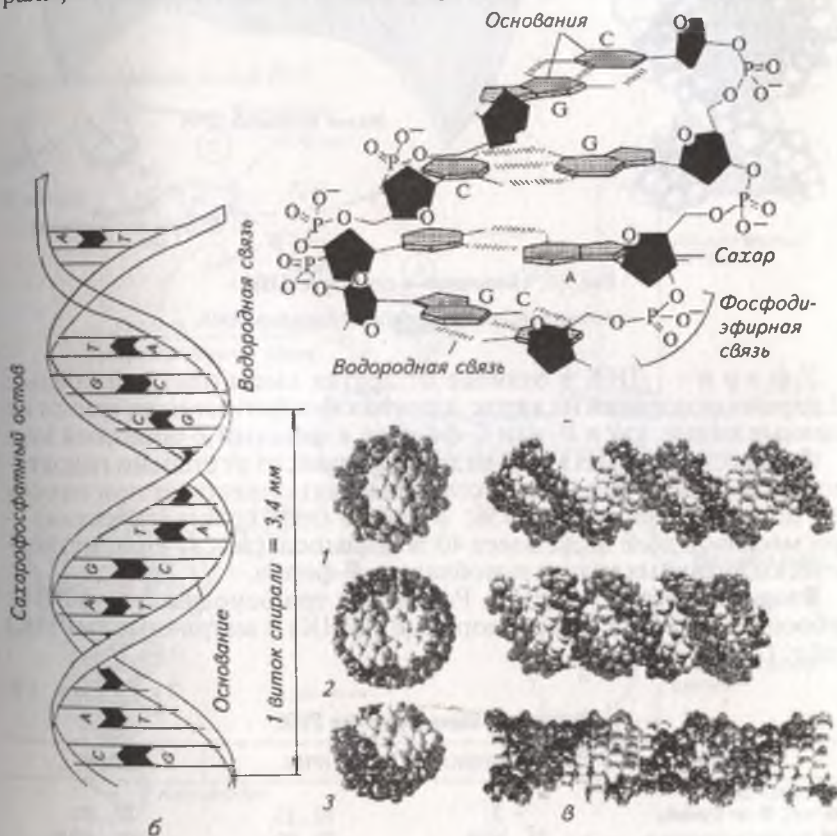


Рис. 30. Вторичная структура молекулы ДНК:

а — схема химических связей в молекуле ДНК; б — схема двойной спирали ДНК; в — три формы спирали ДНК (вид сверху и сбоку):

1. В-форма	} правозакрученные
2. А-форма	
3. Z-форма	

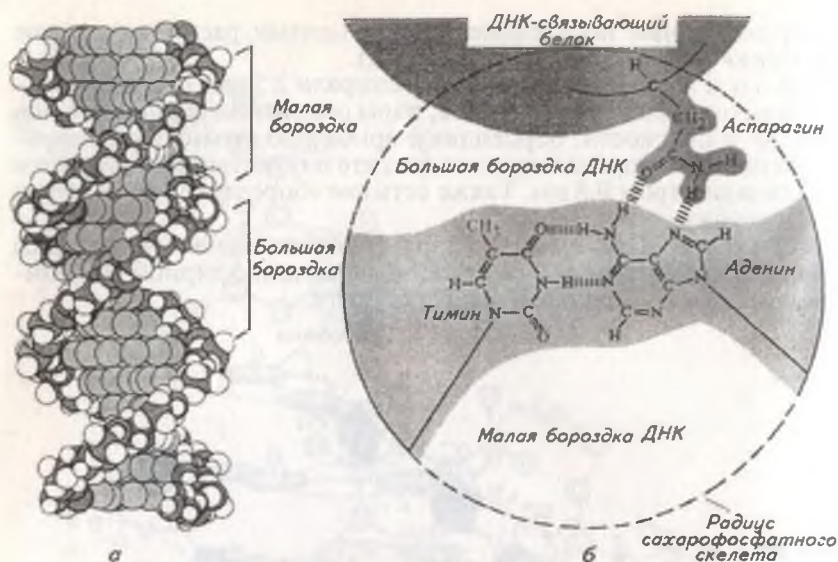


Рис. 31. «Бороздки» в структуре ДНК:

а — малая и большая; б — фрагмент структуры ДНК

Z-форма ДНК в отличие от других имеет левую спираль с 12 парами оснований на виток, а пентозофосфатные цепи имеют не плавные линии, как в *B*- или *C*-формах, а ломаный *Z*-образный вид.

Форма спирали ДНК, по-видимому, зависит от степени гидратации молекулы. *A*-форма (кристаллическая) существует при массовой доле воды не выше 40%; *B*-форма (паракристаллическая) — при массовой доле воды более 40%. Предполагается, что в метаболически активных тканях преобладает *B*-форма.

Вторичная структура РНК. Различают три основных типа РНК: рибосомные (рРНК), транспортные (тРНК) и матричные (мРНК) (табл. 10).

Таблица 10

Некоторые характеристики РНК

Свойства	мРНК (иРНК)	тРНК	рРНК
Массовая доля в клетке, % от суммы	~ 2	10...15	80...90
Число нуклотидов в молекуле	75...3000	70...90	1500...4500
Молекулярная масса, Да	$25 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^4 \dots 3,1 \cdot 10^4$	$0,3 \cdot 10^6 \dots 1,6 \cdot 10^6$
Форма молекулы	Вытянутая	«Клеверный лист»	Компактная
Коэффициент седиментации	6S—25S	4S	28S, 18S, 16S

Рибосомные РНК подразделяют на 28S-рРНК с молекулярной массой 1,5 млн Да; 18S-рРНК с молекулярной массой около 700 000 Да и 16S-рРНК с молекулярной массой около 30 000 Да. В сумме на долю рРНК приходится свыше 80 % всей РНК клетки.

Транспортные РНК составляют около 10...15 % всей массы РНК клетки. Имеется несколько десятков видов тРНК с различной первичной структурой, молекулярная масса которых около 2500 Да.

Матричные РНК составляют около 2 % всей РНК клетки. Существует огромное количество мРНК, отличающихся друг от друга первичной структурой — по числу разных белков в организме. Иногда мРНК называют иРНК (информационные РНК).

Сахарофосфатный остов РНК

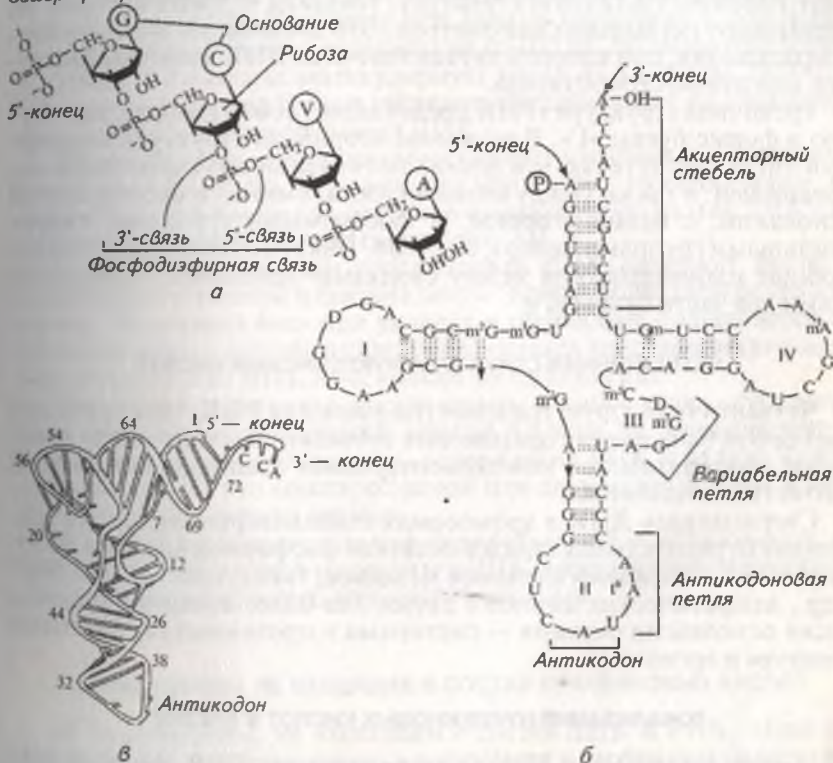


Рис. 32. Пространственная структура РНК:

а — схема химических связей в молекуле РНК (первичная структура); б — «клеверный лист» — плоскостная схема; в — «клеверный лист» — трехмерная схема (б, в — вторичные структуры)

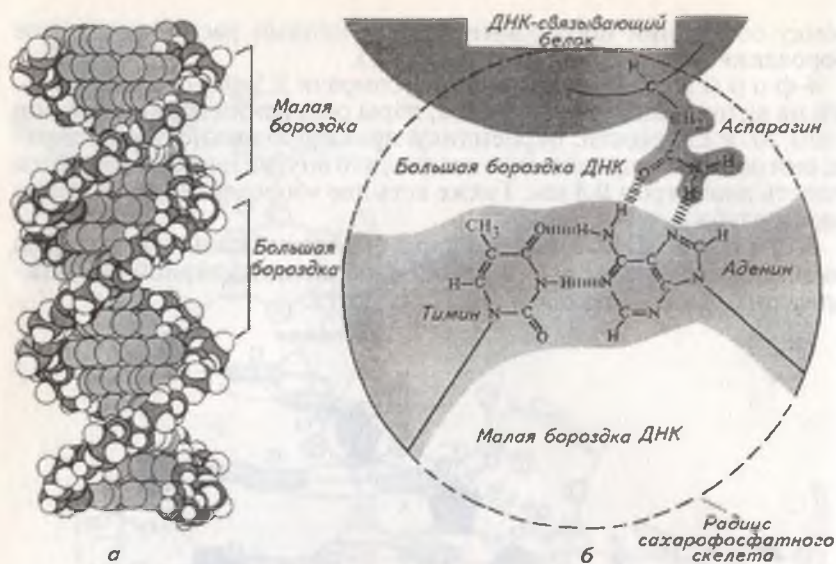


Рис. 31. «Бороздки» в структуре ДНК:

а — малая и большая; б — фрагмент структуры ДНК

Z-форма ДНК в отличие от других имеет левую спираль с 12 парами оснований на виток, а пентозофосфатные цепи имеют не плавные линии, как в В- или С-формах, а ломанный Z-образный вид.

Форма спирали ДНК, по-видимому, зависит от степени гидратации молекулы. А-форма (кристаллическая) существует при массовой доле воды не выше 40 %; В-форма (паракристаллическая) — при массовой доле воды более 40 %. Предполагается, что в метаболически активных тканях преобладает В-форма.

Вторичная структура РНК. Различают три основных типа РНК: рибосомные (рРНК), транспортные (тРНК) и матричные (мРНК) (табл. 10).

Таблица 10

Некоторые характеристики РНК

Свойства	мРНК (иРНК)	тРНК	рРНК
Массовая доля в клетке, % от суммы	~ 2	10...15	80...90
Число нуклеотидов в молекуле	75...3000	70...90	1500...4500
Молекулярная масса, Да	$25 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^4 \dots 3,1 \cdot 10^4$	$0,3 \cdot 10^6 \dots 1,6 \cdot 10^6$
Форма молекулы	Вытянутая	«Клеверный лист»	Компактная
Коэффициент седиментации	6S—25S	4S	28S, 18S, 16S

Рибосомные РНК подразделяют на 28S-рРНК с молекулярной массой 1,5 млн Да; 18S-рРНК с молекулярной массой около 700 000 Да и 16S-рРНК с молекулярной массой около 30 000 Да. В сумме на долю рРНК приходится свыше 80 % всей РНК клетки.

Транспортные РНК составляют около 10...15 % всей массы РНК клетки. Имеется несколько десятков видов тРНК с различной первичной структурой, молекулярная масса которых около 2500 Да.

Матричные РНК составляют около 2 % всей РНК клетки. Существует огромное количество мРНК, отличающихся друг от друга первичной структурой — по числу разных белков в организме. Иногда мРНК называют иРНК (информационные РНК).

Сахарофосфатный остов РНК

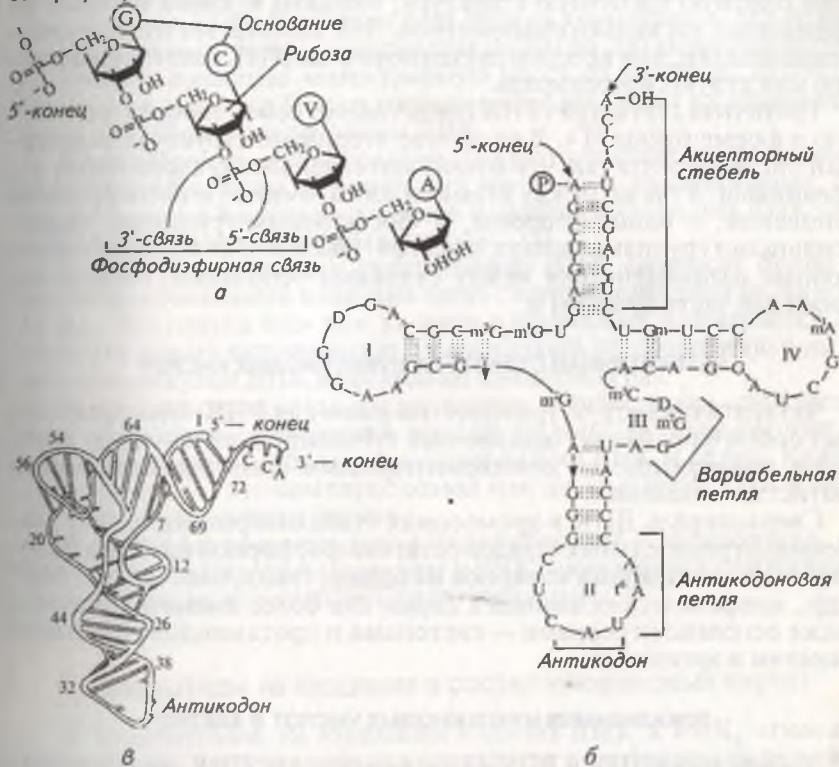


Рис. 32. Пространственная структура РНК:

а — схема химических связей в молекуле РНК (первичная структура); б — «клеверный лист» — плоскостная схема; в — «клеверный лист» — трехмерная схема (д, е — вторичные структуры)

Молекулы РНК построены из одной полинуклеотидной цепи, но отдельные их участки могут образовывать двойные спирали из-за присутствия комплементарных нуклеотидных пар А—У и Г—Ц. Такие спирализованные участки называют шпильками, включающими 20...30 нуклеотидных пар. Они чередуются с неспирализованными участками. Транспортная РНК имеет вторичную структуру, которая представляет собой четыре спирализованных участка и три или четыре одноцепочечные петли — так называемый «клеверный лист» (рис. 32).

ТРЕТИЧНАЯ СТРУКТУРА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Молекулы ДНК в клетках живых организмов могут достигать нескольких сантиметров (при средней толщине до 10 нм). Они образуют плотную третичную структуру, толщина и длина которой не превышают нескольких нанометров. Это достигается путем суперспирализации, при которой двухцепочечные ДНК закручены в правую или левую суперспираль.

Третичная структура тРНК представляет собой глобулу, вытянутую в форме буквы «Г». В ее основе вторичная структура «клеверный лист» свернута так, что возникают связи между азотистыми основаниями, а также между атомами азота, амино- и оксигруппами оснований, с одной стороны, и фосфатными группами, гидроксильными группами пептоз, с другой. Наконец, возникают гидрофобные взаимодействия между стопками оснований, составляющими две части буквы «Г».

ЧЕТВЕРТИЧНАЯ СТРУКТУРА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Четвертичная структура известна лишь для РНК. Она представляет собой блок из двух одинаковых субъединиц, связь между которыми поддерживается комплементарными взаимодействиями их азотистых оснований.

Сверхспираль ДНК в хромосомах стабилизирована за счет «гашения» отрицательных зарядов остатков фосфорной кислоты положительными зарядами катионов металлов, таких, как Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и др., алифатических аминов с двумя или более аминогруппами, а также основными белками — гистонами и протаминами, богатыми лизином и аргинином.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В КЛЕТКЕ

Локализация ДНК и РНК в клетке различна. ДНК локализована в ядре клетки, РНК — в ядре и цитоплазме. Только тРНК находится преимущественно в цитоплазме в растворенном виде. Как правило, нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК) в живой клетке находятся в форме нуклеопротеинов. Основные структуры, содержащие нуклео-

протеины, — это хроматин, где локализована ДНК, и рибосомы, где локализована РНК.

Структура хроматина изменяется в зависимости от фазы цикла деления клетки. В фазе покоя хроматин равномерно распределен в объеме ядра клетки, в фазе деления образует компактные структуры — хромосомы. Хромосома — это хроматиновая нить, свернутая в спираль. Примерно 2/3 массы хроматина составляют белки, 1/3 — ДНК. В составе хроматина также содержится РНК, составляя до 10 %. Половина всех белков хроматина — это основные (щелочные) белки, содержащие от 100 до 200 аминокислотных остатков и имеющие молекулярную массу от 10 000 до 20 000 Да. Щелочной характер белков гистонов обуславливает их взаимодействие с фосфатными группами ДНК.



Рис. 33. Суперспираль ДНК на нуклеосоме:

темная спираль — молекула ДНК; Н1, Н2А, Н2Б, Н3, Н4 — молекулы белков—гистонов

На электронно-микроскопических фотографиях хроматин имеет вид нитей с тесно нанизанными «бусами» — нуклеосомами, содержащими по 8 молекул гистонов и намотанную на них ДНК длиной около 150 нуклеотидных пар (рис. 33).

Между нуклеосомами суперспираль ДНК содержит около 50 азотистых оснований и связана лишь с одной молекулой белка—гистона. Эта «нитка бус» при укладке в сферосому подвергается дополнительному скручиванию, укорачиваясь по сравнению с вытянутой молекулой ДНК в несколько миллионов раз.

Рибонуклеопротеины локализованы в рибосомах — субклеточных частицах молекулярной массой 4,5 млн Да. Они состоят из большой и малой субъединиц, содержащих РНК и белки. Каждая субъединица — это комплекс одной или двух молекул РНК и двух-трех десятков молекул белков.

В клетке встречаются также полирибосомы — образования, состоящие из вытянутой молекулы мРНК, окруженной глобулярными белками, на которую нанизаны рибосомы.

НУКЛЕОТИДЫ, НЕ ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

К нуклеотидам, не входящим в состав ДНК и РНК, относятся нуклеотиды, встречающиеся в клетке или в свободном виде в качестве продуктов гидролиза или синтеза нуклеиновых кислот, или в виде компонентов многих важных соединений коферментной природы (моно- и динуклеотиды, содержащие один, два или три остатка фосфорной кислоты).

Молекулы РНК построены из одной полинуклеотидной цепи, но отдельные их участки могут образовывать двойные спирали из-за присутствия комплементарных нуклеотидных пар А—У и Г—Ц. Такие спирализованные участки называют шпильками, включающими 20...30 нуклеотидных пар. Они чередуются с неспирализованными участками. Транспортная РНК имеет вторичную структуру, которая представляет собой четыре спирализованных участка и три или четыре одноцепочечные петли — так называемый «клеверный лист» (рис. 32).

ТРЕТИЧНАЯ СТРУКТУРА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Молекулы ДНК в клетках живых организмов могут достигать нескольких сантиметров (при средней толщине до 10 нм). Они образуют плотную третичную структуру, толщина и длина которой не превышают нескольких нанометров. Это достигается путем суперспирализации, при которой двухцепочечные ДНК закручены в правую или левую суперспираль.

Третичная структура тРНК представляет собой глобулу, вытянутую в форме буквы «Г». В ее основе вторичная структура «клеверный лист» свернута так, что возникают связи между азотистыми основаниями, а также между атомами азота, amino- и оксигруппами оснований, с одной стороны, и фосфатными группами, гидроксильными группами пептоз, с другой. Наконец, возникают гидрофобные взаимодействия между стопками оснований, составляющими две части буквы «Г».

ЧЕТВЕРТИЧНАЯ СТРУКТУРА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Четвертичная структура известна лишь для РНК. Она представляет собой блок из двух одинаковых субъединиц, связь между которыми поддерживается комплементарными взаимодействиями их азотистых оснований.

Сверхспираль ДНК в хромосомах стабилизирована за счет «гашения» отрицательных зарядов остатков фосфорной кислоты положительными зарядами катионов металлов, таких, как Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и др., алифатических аминов с двумя или более аминогруппами, а также основными белками — гистонами и протаминами, богатыми лизином и аргинином.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В КЛЕТКЕ

Локализация ДНК и РНК в клетке различна. ДНК локализована в ядре клетки, РНК — в ядре и цитоплазме. Только тРНК находится преимущественно в цитоплазме в растворенном виде. Как правило, нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК) в живой клетке находятся в форме нуклеопротеинов. Основные структуры, содержащие нуклео-

протеины, — это хроматин, где локализована ДНК, и рибосомы, где локализована РНК.

Структура хроматина изменяется в зависимости от фазы цикла деления клетки. В фазе покоя хроматин равномерно распределен в объеме ядра клетки, в фазе деления образует компактные структуры — хромосомы. Хромосома — это хроматиновая нить, свернутая в спираль. Примерно 2/3 массы хроматина составляют белки, 1/3 — ДНК. В составе хроматина также содержится РНК, составляя до 10 %. Половина всех белков хроматина — это основные (щелочные) белки, содержащие от 100 до 200 аминокислотных остатков и имеющие молекулярную массу от 10 000 до 20 000 Да. Щелочной характер белков гистонов обуславливает их взаимодействие с фосфатными группами ДНК.

На электронно-микроскопических фотографиях хроматин имеет вид нитей с тесно нанизанными «бусами» — нуклеосомами, содержащими по 8 молекул гистонов и намотанную на них ДНК длиной около 150 нуклеотидных пар (рис. 33).

Между нуклеосомами суперспираль ДНК содержит около 50 азотистых оснований и связана лишь с одной молекулой белка — гистона. Эта «нитка бус» при укладке в сферосому подвергается дополнительному скручиванию, укорачиваясь по сравнению с вытянутой молекулой ДНК в несколько миллионов раз.

Рибонуклеопротеины локализованы в рибосомах — субклеточных частицах молекулярной массой 4,5 млн Да. Они состоят из большой и малой субъединиц, содержащих РНК и белки. Каждая субъединица — это комплекс одной или двух молекул РНК и двух-трех десятков молекул белков.

В клетке встречаются также полирибосомы — образования, состоящие из вытянутой молекулы мРНК, окруженной глобулярными белками, на которую нанизаны рибосомы.



Рис. 33. Суперспираль ДНК на нуклеосоме:

темная спираль — молекула ДНК; H1, H2A, H2B, H3, H4 — молекулы белков — гистонов

НУКЛЕОТИДЫ, НЕ ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

К нуклеотидам, не входящим в состав ДНК и РНК, относятся нуклеотиды, встречающиеся в клетке или в свободном виде в качестве продуктов гидролиза или синтеза нуклеиновых кислот, или в виде компонентов многих важных соединений коферментной природы (моно- и динуклеотиды, содержащие один, два или три остатка фосфорной кислоты).

Одним из важнейших соединений нуклеотидной природы является аденозинтрифосфат (АТФ) (рис. 34).

АТФ состоит из азотистого пуринового основания — аденина, *D*-рибозы и трех остатков фосфорной кислоты. Вторая и третья молекулы фосфорной кислоты присоединяются друг к другу макроэргической связью, которая при гидролизе освобождает большое количество химической энергии (от 40 до 60 кДж/моль) в зависимости от локализации реакции в клетке. Таким образом, в АТФ имеется две макроэргические связи. АТФ выступает в роли переносчика химической энергии, связывающей клеточные процессы, сопровождающиеся выделением энергии, с теми реакциями, которые протекают с потреблением энергии. Обратный процесс — синтез АТФ из АДФ и неорганического фосфора сопровождается потреблением энергии:



Подобная реакция называется реакцией фосфорилирования. Различают: 1) фотосинтетическое фосфорилирование (в этом процессе АТФ синтезируется за счет солнечной энергии, которая используется при фотосинтезе); 2) гликолитическое фосфорилирование, когда синтез АТФ происходит вследствие выделения энергии при окислении органических веществ без доступа кислорода воздуха (анаэробная фаза дыхания, или процесс гликолиза); 3) окисли-

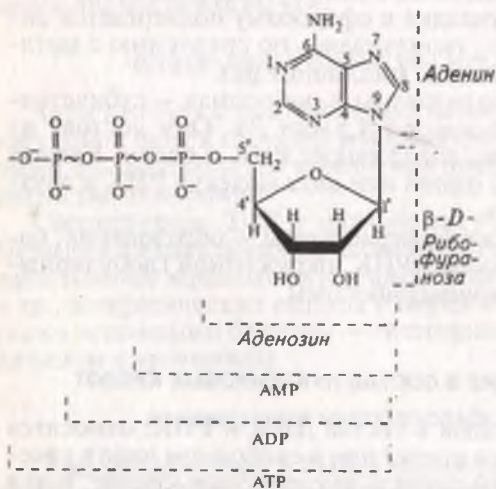


Рис. 34. Строение молекул АТФ (аденозин-5'-трифосфата), АДФ (аденозин-5'-дифосфата), АМР (аденозин-5'-монофосфата) и их компонентов

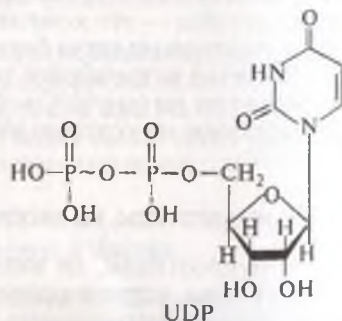


Рис. 35. Строение молекулы UDP (уридин-5'-дифосфата)

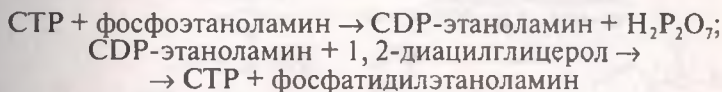
тельное фосфорилирование, происходящее при окислении органических веществ при потреблении кислорода воздуха (аэробная фаза дыхания, или цикл трикарбоновых кислот, цикл лимонной кислоты, или цикл Кребса).

Другим соединением, у которого макроэргическая связь образуется между кислородом и фосфором, является UDP (уридиндифосфат). В состав UDP входит азотистое основание — урацил, D-рибоза и два остатка фосфорной кислоты, соединенные друг с другом макроэргической связью (рис. 35).

UDP является коферментом гликозилтрансфераз, способных переносить глюкозу на какой-либо акцептор. Перенос глюкозы посредством UDP называется *трансгликозилированием*. UDP играет большую роль в превращении углеводов, в частности в синтезе сахарозы и крахмала.

Аналогичную роль переносчика молекул выполняет СТР — цитидинтрифосфат (цитидинтрифосфорная кислота), участвующий в синтезе фосфолипидов — переносе остатков холина, этаноламина, серина и др. на фосфатидную кислоту (рис. 36).

Реакция идет по схеме:



Цитидинтрифосфат может образовываться из UTP (уридинтрифосфорной кислоты) (рис. 37).

Наиболее распространенные нуклеозиды и нуклеозидионофосфаты приведены ниже (табл. 11).

Сложный нуклеозиддифосфат, называемый коферментом А (CoA), состоящий из последовательно соединенных 3'-фосфат-5'-пиррофосфатаденозина, витамина пантотеновой кислоты и β-аминоэтантанола, является переносчиком ацилов жирных кислот, кото-

Рис. 36. Строение молекулы СТР (цитидин-5'-трифосфата)

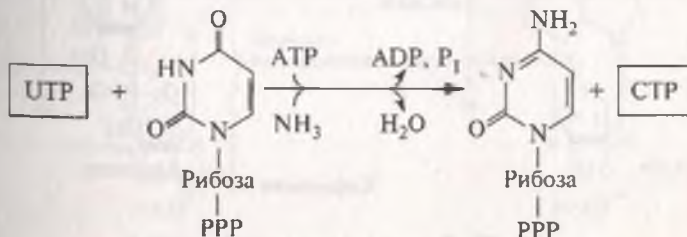
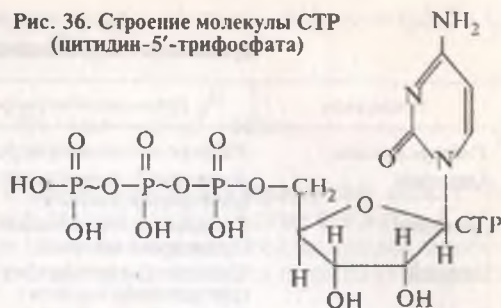


Рис. 37. Схема образования СТР из UTP

Нуклеозиды и нуклеозидмонофосфаты

Нуклеозиды	Нуклеозидмонофосфаты	Сокращенное обозначение моно-, ди- и трифосфатов
<i>Рибонуклеозиды</i>	<i>Рибонуклеозидмонофосфаты</i>	
Аденозин	Аденозин-5-монофосфат (адениловая кислота)	AMP, ADP, ATP
Гуанозин	Гуанозин-5-монофосфат (гуаниловая кислота)	GMP, GDP, GTP
Цитидин	Цитидин-5-монофосфат (цитидиловая кислота)	CMP, CDP, CTP
Уридин	Уридин-5-монофосфат (уридиловая кислота)	UMP, UDP, UTP
<i>Дезоксирибонуклеозиды</i>	<i>Дезоксирибонуклеозидмонофосфаты</i>	
Дезоксиаденозин	Дезоксиаденозин-5-монофосфат (дезоксиадениловая кислота)	dAMP, dADP, dATP
Дезоксигуанозин	Дезоксигуанозин-5-монофосфат (дезоксигуаниловая кислота)	dGMP, dGDP, dGTP
Дезоксицитидин	Дезоксицитидин-5-монофосфат (дезоксицитидиловая кислота)	dCMP, dCDP, dCTP
Тимидин*	Тимидин-5-монофосфат (тимидиловая кислота)	dTMP, dTDP, dTTP

* Тимидин встречается только в ДНК.

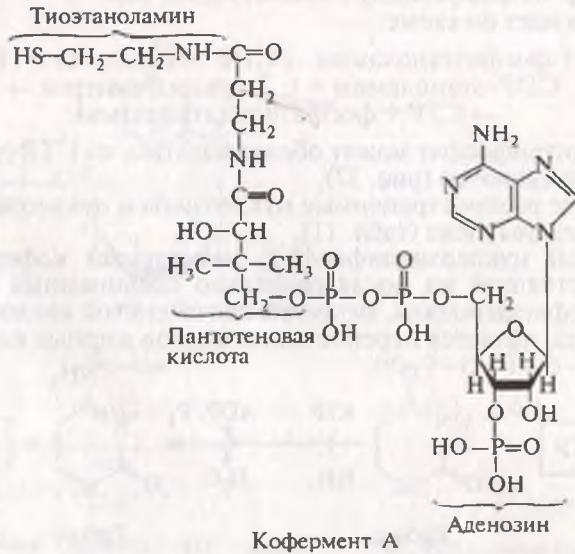
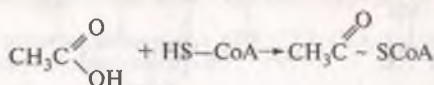


Рис. 38. Строение молекулы кофермента А

рые в процессе синтеза связываются с концевой —SH-группой CoA, макроэргической связью (рис. 38):



В обменных реакциях активироваться коферментом может не только уксусная кислота, но и другие органические кислоты. С образованием активированных остатков органических кислот протекают процессы аэробной фазы дыхания, синтеза и распада жирных кислот и т. д.

Помимо перечисленных нуклеотидов особое место в окислительно-восстановительных процессах в клетке занимают NAD^+ и NADP^+ .

NAD^+ (никотинамидадениндинуклеотид) и NADP^+ (никотинамидадениндинуклеотидфосфат) способны существовать в клетке в окисленной (NAD^+ и NADP^+) и восстановленной формах ($\text{NADH} + \text{H}^+$ и $\text{NADPH} + \text{H}^+$).

Составная часть NAD^+ и NADP^+ — никотинамид или его предшественник ниацин (никотиновая кислота) — является витамином PP. При окислении субстратов происходит запасание водорода (в виде протонов водорода) в молекулах $\text{NADH} + \text{H}^+$ или $\text{NADPH} + \text{H}^+$. При восстановительных процессах водород расходуется на гидрирование (рис. 39). Более подробно действие NAD^+ и NADP^+ рассматривается в разделе «Ферменты».

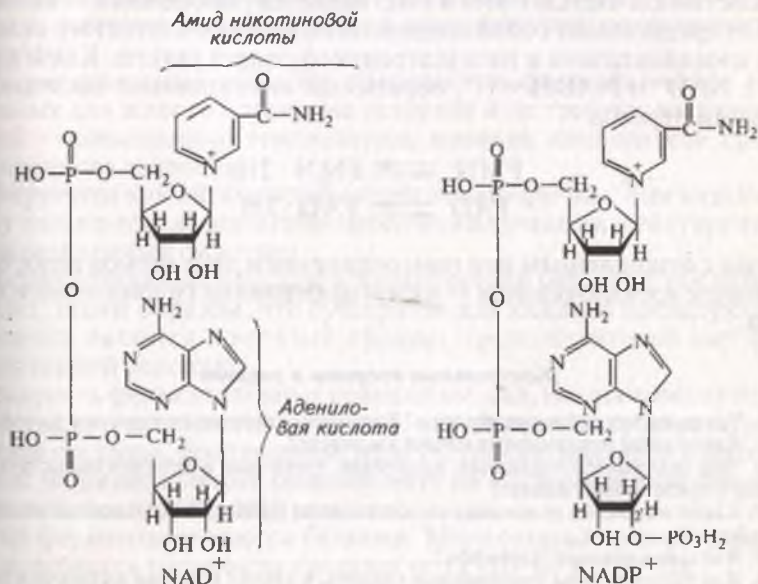


Рис. 39. Строение молекулы NAD^+ и NADP^+

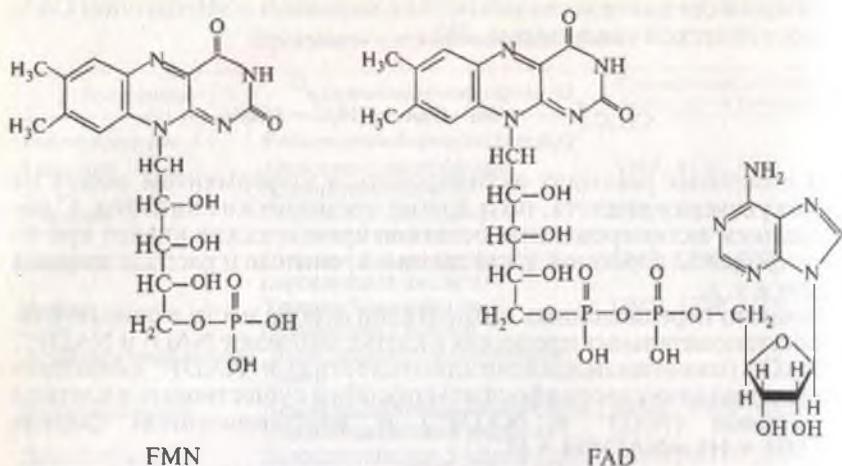
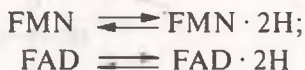


Рис. 40. Строение молекулы FMN и FAD

Переносчиками водорода являются также FMN (флавиномононуклеотид) и FAD (флавинадениндинауклеотид) (рис. 40).

Составной частью FMN и FAD является рибофлавин — витамин В₂. Он представляет собой соединение сложного азотистого основания изоаллоксазина и пятиуглеродного спирта рибита. Как и в случае с NAD⁺ и NADH + H⁺, обратимый окислительно-восстановительный переход



связан с отщеплением или присоединением двух атомов водорода в молекуле изоаллоксазина — путем отщепления гидрид-иона и протона.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое нуклеиновые кислоты? Каковы их химическое строение и свойства?
2. Какие типы нуклеиновых кислот вы знаете?
3. Чем отличаются первичная, вторичная, третичная и четвертичная структуры молекул нуклеиновых кислот?
4. Какие азотистые основания входят в состав ДНК и РНК? Какие основания у них общие?
5. Что такое правило Чаргаффа?
6. Как распределены нуклеиновые кислоты в клетке и какова их биологическая роль?
7. Какие нуклеотиды не входят в состав ДНК и РНК?

8. Какие нуклеотидполифосфаты имеют макроэргические связи в составе молекулы и какова их биохимическая роль?

9. Назовите важнейшие нуклеозиды и соответствующие им нуклеозидмонофосфаты.

10. Напишите структурные формулы АТФ, СТР, CoA-SH, NADH, FAD. В каких биохимических процессах они участвуют?

ФЕРМЕНТЫ

Одной из специфических особенностей живой клетки является ее способность осуществлять сложнейшие реакции за очень короткое время и при сравнительно низкой температуре. Это достигается благодаря образованию в живых организмах особо активных катализаторов, называемых ферментами.

Ферменты — это биологические катализаторы, синтезируемые в клетке и представляющие собой либо простые, либо сложные белки, в состав которых входят неаминокислотные компоненты.

ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТОВ КАК БИОЛОГИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ферменты как биологические катализаторы имеют ряд особенностей, которые отличают их от катализаторов неорганической природы:

ферментативные реакции протекают в физиологически нормальных для живого организма условиях и не требуют жестких условий — повышенной температуры, высокой кислотности среды, избыточного давления;

ферменты как катализаторы строго специфичны, они катализируют только определенные биохимические реакции, действуя лишь на определенный субстрат;

ферментативные реакции в живых организмах идут последовательно, таким образом, что субстратом для каждого последующего фермента является конечный продукт предшествующей ему ферментативной реакции;

скорость ферментативных реакций высока, но она зависит от количества или активности фермента, концентрации субстрата, pH и состава раствора, температуры, присутствия активаторов и ингибиторов. Ферментативные реакции идут со 100%-ным выходом и не дают побочных продуктов реакции;

все ферменты являются белками. Молекулярная масса ферментов колеблется в широких пределах от $12 \cdot 10^3$ до $10 \cdot 10^6$ Да;

ферменты образуют в клетке мультиферментные системы, как правило, связанные с клеточными структурами.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ФЕРМЕНТОВ

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ и от температуры, так как эти факторы приводят к увеличению частоты и энергии столкновения реагирующих молекул. Чем выше температура — мера кинетической энергии молекул, тем чаще они могут сталкиваться и тем, следовательно, выше скорость реакции.

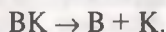
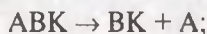
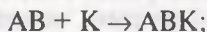
Но скорость реакции зависит не только от концентрации и температуры. Общее число столкновений молекул реагирующих веществ значительно больше, чем число прореагировавших молекул, так как индивидуальные молекулы при постоянной температуре сильно различаются по количеству содержащейся в них энергии. Вступают в реакцию только те молекулы, которые находятся в активном состоянии, т. е. обладают энергией, необходимой для преодоления активационного барьера реакции.

Скорость любой химической реакции пропорциональна концентрации молекул, находящихся в активированном состоянии. Молекулы будут активированы, если получат дополнительное количество энергии, называемое энергией активации.

Энергия активации — это количество энергии E , которое необходимо сообщить молекулам реагирующих веществ, чтобы перевести их в активное состояние, соответствующее вершине энергетического (активационного) барьера. Эту энергию молекулы могут получить путем повышения температуры реагирующих веществ. Как правило, повышение температуры на 10°C ускоряет химическую реакцию приблизительно в 2 раза.

Ускорить химическую реакцию можно также путем добавления к реагирующим веществам катализатора. Сущность действия катализаторов заключается в том, что катализатор снижает энергию активации, направляя реакцию «обходным» путем, что позволяет молекулам преодолевать энергетический (активационный) барьер на более низком уровне (рис. 41).

Как видно из рис. 41, катализатор снижает энергию активации $E_{\text{акт}}$ реагирующих веществ, не влияя при этом на изменение свободной энергии (ΔH) в ходе реакции и на конечное состояние равновесия. Реакция $AB \rightarrow A + B$ в присутствии катализатора К идет следующим образом:



Катализатор К на промежуточной стадии реакции взаимодействует с реагентом АВ, образуя комплекс АВК, которому необходим (достаточен) более низкий уровень энергии активации $E_{\text{1акт}}$ по срав-

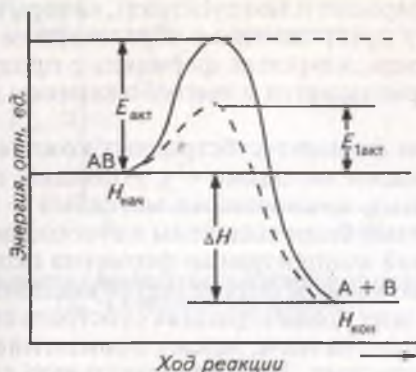


Рис. 41. Изменение энергии активации реагирующих веществ в реакции $AB \rightarrow A + B$ в присутствии катализатора и без него:

$H_{исх}$, $H_{кон}$ — энергия соответственно исходных веществ и конечных продуктов; ΔH — тепловой эффект реакции; $E_{акт}$, $E_{1акт}$ — энергия активации соответственно некатализируемой и катализируемой реакций

нению с $E_{акт}$ исходного вещества АВ. Затем комплекс АВК распадается на ВК и продукт реакции А, соединение ВК, в свою очередь, распадается на продукт В и свободный катализатор, который может вновь вступить в химическую реакцию, повторяя весь цикл. Поэтому в присутствии катализаторов, снижающих энергию активации, гораздо большая доля молекул вступает в реакцию в единицу времени.

Так, например, при гидролизе сахарозы на глюкозу и фруктозу в водной среде требуется 133,9 кДж/моль. В присутствии ионов H^+ энергия активации снижается до 107,1 кДж/моль, а при действии фермента β -фруктофуранозидазы она составляет 39,3 кДж/моль.

Ферменты, так же как и катализаторы другой природы, образуют комплексы с субстратами, которые затем в ходе катализа распадаются на фермент и продукты реакции.

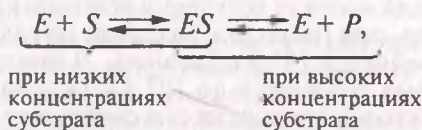
Снижение энергии активации реакции гидролиза сахарозы под влиянием фермента происходит вследствие некоторой деформации молекул субстрата. Эта деформация ослабляет внутримолекулярные связи и делает молекулу значительно более способной к реакции.

Все ферменты — это белки, и, подобно всем белкам, они могут избирательно присоединять другие белковые молекулы, например при образовании четвертичной структуры глобулярных белков, или способны избирательно присоединять определенные соединения — лиганды. Однако белки-ферменты в отличие от белков неферментативной природы не только присоединяют лиганды, но и катализируют химическое превращение лиганда. Лиганд, присоединившийся к белку-ферменту, называют *субстратом фермента*. Таким образом, механизм действия фермента состоит в образова-

нии комплекса (фермент плюс субстрат), который затем подвергается химическому превращению с образованием продуктов реакции. В свою очередь, комплекс фермента с продуктами или продуктом реакции распадается с высвобождением свободного фермента.

Существование фермент-субстратных комплексов было доказано как косвенными методами — с помощью спектрофотометрии, так и прямыми химическими методами — комплексы ферментов с субстратами были выделены в свободном виде.

При постоянной концентрации фермента скорость ферментативной реакции во многом определяется концентрацией субстрата. При очень низких концентрациях субстрата скорость ферментативной реакции очень мала, затем с повышением концентрации субстрата она возрастает. Измеряя начальную скорость реакции при всевозрастающих концентрациях субстрата, можно установить, что приращение скорости реакции становится все меньше, стремясь к бесконечно малой величине, а зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается гиперболической кривой (рис. 42). Это приводит к тому, что максимальная скорость реакции $v_{\max}$ не может быть достигнута даже при максимальной концентрации субстрата $S_{\max}$. Причиной этому служит возрастание скорости распада фермент-субстратного комплекса на фермент и продукты реакции, когда фермент практически полностью насыщен субстратом, а концентрация свободного фермента предельно низкая:



так как из-за гиперболического характера зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата $v_{\max}$ измерить невозможно. Скорость реакции, катализируемой ферментом, принято оценивать по величине концентрации субстрата, при которой данный фермент обеспечивает скорость реакции, равную половине ее максимальной скорости.

Рассмотрим зависимость скорости реакции от концентрации субстрата.

Скорость ферментативной реакции может быть измерена по убыли субстрата S или приросту продукта реакции P за единицу времени. Реакцию в простейшем случае можно представить как двухстадийный процесс:

1) образование фермент-субстратного комплекса — присоединение субстрата к активному центру фермента E :

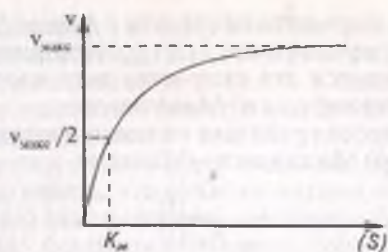
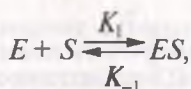


Рис. 42. Зависимость скорости v ферментативной реакции от концентрации субстрата S (K_m — константа Михаэлиса)



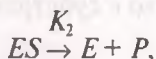
где K_1 и K_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакций.

Константу равновесия этой реакции называют *субстратной константой*.

$$K_s = \frac{K_{-1}}{K_1} = \frac{[E][S]}{[ES]},$$

где квадратные скобки [...] указывают, что содержание (концентрация) данного соединения выражено в молях на литр;

2) химическое превращение субстрата в ходе ферментативной реакции:



где K_2 — константа скорости реакции образования продукта; P — продукт реакции.

Отношение суммы констант скорости реакции, в которых фермент-субстратный комплекс распадается, к константе скорости реакции, в которой он образуется, называется константой или *концен-трацией Михаэлиса* (K_m):

$$K_m = \frac{(K_{-1} + K_2)}{K_1}.$$

Если $K_{-1} \gg K_2$, то $K_m \approx K_s$.

График зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата, как уже отмечалось, имеет вид гиперболы. При высокой концентрации субстрата, когда все молекулы фермента находятся в виде фермент-субстратных комплексов, ES , произошло полное насыщение фермента и скорость ферментативной реакции становится максимальной ($v_{\max}$). При полунасыщении,

когда $1/2$ молекулы фермента находится в форме ES , скорость реакции будет соответственно равна $1/2 v_{\max}$. Концентрация субстрата, при которой достигается эта скорость, дает численную величину константы (или концентрации) Михаэлиса.

Зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается уравнением Михаэлиса—Ментен:

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]},$$

отсюда

$$K_m = [S] \left(\frac{v_{\max}}{v} - 1 \right),$$

а при $v = 1/2 v_{\max}$ $K_m = [S]$.

Константа K_m имеет размерность концентрации и представляет собой количество субстрата, необходимое для связывания половины имеющегося фермента и достижения половины максимально возможной скорости реакции. Поэтому K_m измеряют для оценки специфичности действия определенного фермента по отношению к данному субстрату.

В большинстве случаев ферментативные реакции в живых организмах идут более сложным путем — в реакции могут участвовать несколько субстратов и фермент-субстратных комплексов; некоторые реакции могут быть обратимыми. Однако усложняются только расчеты коэффициентов — принципиальная основа кинетики ферментативных реакций, разработанная Михаэлисом и Ментен, сохраняется. Константа K_m является важной характеристикой фермента, определяя его родство к субстрату (табл. 12).

Таблица 12

Значение констант Михаэлиса — Ментен (K_m) для катализа ферментом гексокиназой фосфорилирования сахаров

Субстрат	K_m , моль/л	Субстрат	K_m , моль/л	Субстрат	K_m , моль/л
Глюкоза	$8 \cdot 10^{-6}$	Аллоза	$8 \cdot 10^{-3}$	Манноза	$5 \cdot 10^{-6}$
$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $		$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $		$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	

Как следует из данных табл. 12, количество глюкозы, необходимое для 50%-го насыщения фермента, в 1000 раз меньше, чем необходимо для 50%-го насыщения аллозой. Следовательно, фермент предпочтительнее взаимодействует с глюкозой — он более специфичен к ней (реакция протекает тем быстрее, чем ниже K_m). K_m для маннозы практически равен K_m для глюкозы. Сравнивая структуру субстратов, можно видеть, что отличие аллозы от глюкозы и маннозы, так существенно сказавшееся на величине K_m и, следовательно, скорости реакции фосфорилирования, обусловлено пространственной ориентацией ОН-группы у третьего (сверху) атома углерода и активного центра фермента, по которому идет образование фермент-субстратного комплекса.

СТРОЕНИЕ ФЕРМЕНТОВ

Фермент-субстратный комплекс ES — это реально существующее химическое соединение. Как уже указывалось выше, предшествующим событием при выполнении любой биологической функции белка является связывание его с другим соединением — лигандом или субстратом. При связывании проявляется одно из важнейших свойств фермента — его специфичность. Для связывания необходимы контакт субстрата с активным центром фермента — контактной поверхностью белка, образованной несколькими специфическими R -группами аминокислот, расположенных определенным образом в пространстве (рис. 43). Как правило, большинство этих R -групп занимают удаленное положение в полипептидной цепи белка-фермента и пространственно сближаются

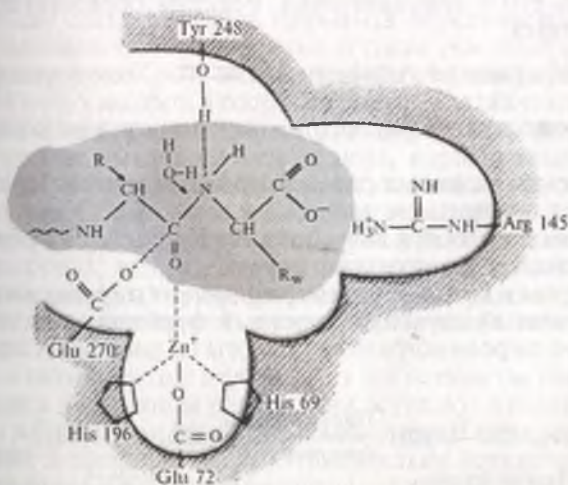


Рис. 43. Расположение субстрата в активном центре фермента карбоксипептидазы

благодаря изгибам, поворотам и скручиванию полипептидной цепи. Эти аминокислотные остатки отвечают как за связывание субстрата, так и за сам каталитический процесс.

В формировании активного центра — создании его оптимальной конформации, определяющей активность фермента как катализатора, могут принимать участие и другие химические соединения. Так, многие ферменты для проявления каталитической активности нуждаются в присутствии некоторых органических веществ небелковой (непептидной) природы, а также ионов металлов и анионов. В связи с этим ферменты подразделяют на две группы: однокомпонентные, состоящие только из белковой молекулы, и двухкомпонентные, в состав которых кроме белковой входит небелковая (непептидная) часть.

Небелковые компоненты таких белков-ферментов (кофакторы) подразделяют на ионы металлов (и некоторые неорганические анионы), так называемые металлозависимые ферменты, и коферменты, которые представляют собой органические вещества.

Примерно 1/3 всех известных ферментов или содержит ионы металлов, или активируется ими. Прочность связи белковой части фермента и иона металла колеблется в широких пределах. Ион металла может участвовать в присоединении субстрата, в катализе, в стабилизации оптимальной структуры молекулы фермента. Активность металлозависимых ферментов после удаления металла либо утрачивается полностью, либо существенно снижается.

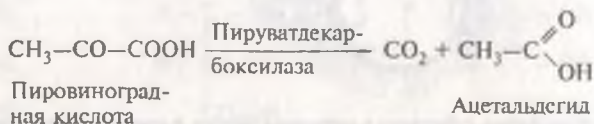
Коферменты — это органические вещества, обычно не аминокислотной природы. Они участвуют в переносе функциональных групп субстрата — атомов водорода, ацетила, аминогруппы и др. Фермент, содержащий кофермент, называют *холоферментом*, а белковую часть его — *апоферментом*. Реакция образования холофермента обратима:



Коферменты, как правило, входят в состав активного центра фермента.

Коферменты в своем составе содержат витамины и не могут синтезироваться организмом человека и животных. У ряда ферментов коферментами являются витамины B₁, B₂, B₆, B₁₂, PP, биотин, пантотеновая кислота и некоторые другие.

Рассмотрим в качестве примера фермент пируватдекарбоксилазу. Это типичный двухкомпонентный фермент, катализирующий расщепление пировиноградной кислоты на диоксид углерода и ацетальдегид:



Химическая природа активной группы пируватдекарбоксилазы представляет собой соединение молекулы тиамина — витамина В₁ и двух молекул фосфорной кислоты. Эта активная группа — тиаминпирофосфат, соединяясь со специфическим белком, образует фермент пируватдекарбоксилазу.

Витамин В₂ (рибофлавин) входит в состав флавиномононуклеотида (FMN) и флавинаденидинуклеотида (FAD), которые являются коферментами аэробных дегидрогеназ. Витамин РР (амид никотиновой кислоты) — составная часть коферментов анаэробных дегидрогеназ: NAD⁺ (никотинамидадениндинуклеотида) и NADP⁺ (никотинамидадениндинуклеотидфосфата).

Коферменты термостабильны, а белковая часть фермента (апофермент) термолабильна и легко денатурирует при неблагоприятных внешних воздействиях.

Активный центр фермента имеет сложное строение. Он состоит из каталитического центра и пространственно ограниченного центра связывания. Каталитический центр отвечает за химическую природу катализируемой реакции (специфичность действия), а центр связывания — за сродство к субстрату (субстратная специфичность). Специфичность центра связывания чрезвычайно высока: в качестве субстрата могут использоваться лишь немногие близкие по структуре соединения. Активный центр фермента не всегда находится на его поверхности, чаще он расположен в определенных «изгибах», «карманах», «желобах» или «полостях» ферментного белка. При этом происходит изменение конформации пептидной цепи ферментного белка так, что образуются дополнительные связи между субстратом и реакционноспособными функциональными группами белка-фермента.

Субстратная специфичность фермента определяется исключительно его белковой частью. Кофермент также участвует в ферментативной реакции, но его роль менее специфична, так как одинаковые коферменты могут входить в состав ферментов различных типов.

В состав активного центра многих ферментов входят гидроксильные группы аминокислоты серина, карбоксильные группы аспарагиновой и глутаминовой кислот, аминные группы аминокислоты лизина, сульфгидрильные группы аминокислоты цистеина. Так, гидроксильная группа серина обнаружена в активном центре пептидгидролаз, эстераз, где реактивность обусловлена присутствием других аминных групп, расположенных рядом с ней и вступающих во взаимодействие путем образования водородных и других связей.

Карбоксильные группы в ферментах представлены наиболее широко. Находясь в активном центре, они вступают в ионные взаимодействия со щелочными группировками и легко образуют водородные, амидные и эфирные связи. Отрицательно заряженная карбоксильная группа (—COO^-) часто не принимает прямого участия в катализе, но служит для связывания и ориентации молекул субстрата.

Основные аминокислоты часто сосредоточены в определенных участках белковой молекулы. Например, в рибонуклеазе в отрезке цепи из 11 аминокислот сосредоточено 3 остатка лизина и 2 остатка аргинина. Именно этот участок полипептидной цепи белка связывается с субстратом.

Ферменты, в состав которых входит $-SH$ -группа, называются *тиоловыми*. Активность сульфгидрильных групп связана с расположением их в молекуле белка-фермента, образованием водородной связи и взаимодействием с соседними активными группами.

Примером ферментов, в активном центре которых находятся $-SH$ - и $-NH_2$ -группы, являются α - и β -амилазы.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ФЕРМЕНТОВ

Процесс выделения какого-либо белка начинается с переведения белков ткани в раствор. Для этого ткань (или материал), из которой получают фермент, тщательно измельчают в гомогенизаторе в присутствии буферного раствора. Для лучшего разрушения клеток к материалу добавляют кварцевый песок, если материал растирают в ступке. В результате получают кашицу — гомогенат. Если не проводилось предварительное фракционирование органоидов клетки, гомогенат содержит обрывки клеток, ядра, хлоропласты и другие органоиды клеток, растворимые пигменты и белки.

Суспензия клеток может быть разрушена и измельчена воздействием на них ультразвука, обработкой различными растворителями, попеременным замораживанием и размораживанием и т. д.

При выделении ферментов из тканей живых организмов, в том числе растительных, необходимо соблюдать условия, не вызывающие денатурацию белков. Все работы проводят при пониженной температуре ($4^{\circ}C$) и при оптимальных для данного фермента значениях pH среды буферного раствора. Кроме того, желательно использовать ткани, в которых находилось большое количество данного фермента, так как в этом случае операции по выделению и очистке белка-фермента облегчаются.

Некоторые ферменты сосредоточены в отдельных органоидах клетки — митохондриях, пластидах или цитоплазме. В этом случае сначала выделяют фракции органоидов (см. «Методы выделения субклеточных структур»), очищают и полученные фракции используют как исходное сырье для выделения ферментов.

После перевода ферментов из ткани в растворенное состояние гомогенат подвергают центрифугированию для отделения нерастворимой части материала, а затем в отдельных фракциях экстракта-центрифугата выделяют исследуемые ферменты.

Если выделяемый фермент тесно связан с какими-либо клеточными структурами, его можно перевести в раствор, обрабатывая гомогенат поверхностно-активными веществами. Так как в экстракте кроме выделенного белка-фермента может быть много других бел-

ков, главная трудность выделения фермента состоит в отделении его от остальных белков.

Способы выделения ферментов из растворов разнообразны. Так как все ферменты являются белками, то для получения очищенных препаратов ферментов применяются те же способы выделения, что и при работе с белками.

Осаждение белков органическими растворителями. Этот метод заключается в осаждении ферментов из водного экстракта растворами спирта или ацетона.

Недостаток его состоит в том, что не все ферменты выдерживают обработку спиртом или ацетоном, так как в результате взаимодействия с ними белки денатурируют и ферменты теряют свою активность.

Высаливание. Чаше всего высаливание проводят с помощью сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который добавляют к исследуемому раствору в возрастающих количествах. Содержащий ферменты раствор вначале насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до 20%-ной концентрации от полного насыщения. При этом в осадок выпадают определенные ферменты. Осадок отделяют центрифугированием и исследуют на наличие фермента. Далее центрифугат насыщают до 40%-ной концентрации от полного насыщения, снова отделяют выпавший осадок, а затем его исследуют. Оставшийся раствор насыщают до 60%-ной концентрации от полного насыщения и снова отделяют выпавший белковый осадок. Таким способом получают ряд белковых фракций, которые анализируют на наличие в них исследуемого фермента.

Метод электрофореза. Этот метод базируется на разделении белков в электрическом поле по различию их электрических зарядов. Существует множество вариантов этого метода.

Суть метода заключается в следующем. Если через раствор белка пропустить электрический ток, то белки, имея различный заряд, будут с разной скоростью двигаться к катоду или к аноду. Смесь белков в буферном растворе, рН которого подобран таким образом, чтобы вызвать ионизацию и появление электрического заряда у белка, пропитывают какой-либо носитель — крахмальный гель, полосу фильтровальной бумаги, а затем подают напряжение на концы носителя. Компоненты белковой смеси разделяются, образуя отдельные фракции.

Метод ионообменной хроматографии. Этот метод проводят на колонках, заполненных ионообменными смолами, чаще производными целлюлозы (ДЭАЭ-целлюлозы). Ионообменную смолу смешивают с буферным раствором, имеющим соответствующее значение рН, химические группы белка заряжаются, причем знак заряда зависит от типа химических групп. Если теперь через ионообменную смолу пропустить смесь белков, то заряженные белковые молекулы будут притягиваться к противоположно заряженным группам ионообменной смолы. Добавление больших концентраций другого иона с тем же зарядом, что и у белковых молекул (например,

$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), приведет к вытеснению белковых молекул из ионообменной смолы. Белковые молекулы с меньшим суммарным зарядом и, следовательно, слабее связанные с ионитом, будут вытесняться раньше, а для замещения молекул, несущих большой суммарный заряд, нужно добавить большее количество соли. Таким образом достигают фракционирования белков.

Наиболее избирательное фракционирование происходит при постепенном увеличении концентрации замещающего иона (Cl^-). Для этой цели ионообменную смолу в буферном растворе помещают в длинную стеклянную колонку. Белковую смесь вводят в верхнюю часть колонки. По колонке стекает солевой раствор возрастающей концентрации. Благодаря увеличению концентрации ионов соли происходит вытеснение одного белка за другим. Вытекающую жидкость собирают небольшими порциями, и в каждой порции определяют количество белка и его ферментативную активность.

Метод центрифугирования. Основан на разделении белков по их молекулярной массе. Принцип работы ультрацентрифуги заключается в том, что раствор, содержащий белковые молекулы, подвергается мощному воздействию центробежной силы, превышающей примерно в 500 000 раз силу земного притяжения. При этом сначала осаждаются более тяжелые молекулы, а затем менее тяжелые. Таким образом, с помощью ультрацентрифуги можно разделить белки, различающиеся своей молекулярной массой. Стаканчики ультрацентрифуги, в которых содержатся исследуемые растворы белков, снабжены оптическим устройством, фотографирующим результаты анализа в виде кривой. Если мы имеем дело с белком, который при данных условиях однороден по молекулярной массе, то при испытании его в ультрацентрифуге на кривой получится один пик. Если же на диаграмме получатся два пика, то это значит, что данный ферментативный препарат представляет собой смесь по меньшей мере двух различных белков.

Метод гельфильтрации. Основан также на разделении белков по их молекулярной массе. Метод характеризуется чрезвычайной простотой технических приемов и мягкими условиями разделения.

Некоторые полисахариды, например полимер глюкозы декстран, набухают в воде, превращаясь в гель. В геле находятся субмикроскопические поры, заполненные водой, образующие трехмерную сетку. Размер этих пор зависит от количества поперечных связей (сшивок) между соседними полимерными цепями. Число таких поперечных связей можно изменять химическим способом, что позволяет регулировать размер пор в этой сетке, а значит, получать гели различного типа. Молекулы белков, размеры которых превышают определенную величину, не смогут проникнуть в гель данного типа, в то время как менее крупные по размеру молекулы будут проникать в него все дальше и дальше.

Для разделения этих веществ гель промывают чистым растворителем. Гель не препятствует диффузии небольших молекул, поэто-

му они равномерно распределяются по всему поперечному сечению колонки, в то время как более крупные молекулы будут не в состоянии проникнуть в гранулы и остаются только в окружающем их слое растворителя. При промывании колонки растворителем начинают двигаться в первую очередь вещества, находящиеся во внешнем объеме. Поэтому крупные молекулы перемещаются по колонке с большей скоростью, чем мелкие, движение которых постоянно тормозится диффузией в неподвижную фазу геля. Компоненты смеси извлекаются из колонки в порядке уменьшения их молекулярной массы.

Метод афинной хроматографии, или метод хроматографии по родству. В этом методе хроматографии в качестве сорбента используют полимер с присоединенным к нему специфическим лигандом того фермента, который хотят выделить.

Избирательная денатурация. Многие ферменты денатурируют и выпадают в осадок при нагревании раствора до 50...70 °С или при подкислении до pH 5. Если фермент выдерживает эти условия, не денатурируя, то часть посторонних белков можно удалить из раствора таким способом.

При очистке ферментов применяют последовательность описанных выше процедур, причем каждая из них обеспечивает все большую и большую степень чистоты. Сначала проводят экстракцию, а затем осаждение солями и спиртом, далее следуют ионообменная хроматография, гельфильтрация и электрофорез.

При изучении какого-либо очищенного ферментного препарата лучше всего его получить в кристаллическом состоянии. В настоящее время большинство ферментов получено в виде кристаллов. В частности, амилаза плесеней, бактерий, α - и β -амилазы ячменного солода получены в настоящее время в виде белковых кристаллов. Очищенный фермент в течение некоторого времени может быть сохранен в виде раствора. Однако хранить его нужно при пониженной температуре, а лучше — в замороженном состоянии. Даже в этом случае активность фермента сохраняется недолго.

Для определения активности выделенного и очищенного фермента проводят следующие операции.

1. Добавляют раствор фермента с оптимальным значением pH к субстрату.

2. Инкубируют смесь фермента и субстрата в течение определенного времени при температурах, близких к оптимальной температуре для данного фермента.

3. После инкубирования ингибируют действие фермента и определяют его активность или по убыли субстрата, или по количеству образовавшихся продуктов реакции, или же по изменению степени окисленности фермента, как, например, при определении активности дегидрогеназ. Расчет активности проводят либо на моль фермента, либо на единицу массы субстрата. Для определения соединений, по которым учитывается активность ферментов, применяют

методы аналитической химии или методы физико-химического анализа: поляриметрические, хроматографические, химические, calorиметрические, манометрические и спектрофотометрические.

Обнаружить тот или иной фермент можно только по способности катализировать биохимические реакции. При действии фермента на вещество образуется какое-либо соединение, которого до сих пор не было, или количество исходного вещества уменьшается.

СВОЙСТВА ФЕРМЕНТОВ

Активность ферментов. Одним из основных отличительных свойств ферментов является их очень высокая активность. По силе каталитического действия (активности) ферменты в сотни тысяч раз превосходят обычные катализаторы. Ферменты повышают скорость каталитических реакций в $10^8 \dots 10^{20}$ раз.

Например, пероксид водорода H_2O_2 разлагается на воду и молекулярный кислород под действием ионов железа. Эта же реакция проходит под действием фермента каталазы, содержащего в качестве кофактора железо. Если один моль ионов железа при 0°C в течение 1 с разлагает 10^{-5} моль, то соответствующее количество каталазы при тех же условиях может разложить 10^5 моль H_2O_2 , т. е. каталитическая активность каталазы колоссально велика по сравнению с каталитической активностью ионов железа, превышая ее в 10^{10} раз. Фермент уреазы ускоряет гидролиз мочевины в 10^{14} раз при pH 8 и 20°C .

Для выражения каталитической активности согласно рекомендациям Международного биохимического союза используется катал. *Катал* (кат) — это каталитическая активность, способная осуществить реакцию со скоростью, равной 1 моль в секунду, в заданной системе измерения активности. В большинстве случаев каталитическая активность выражается в микрокаталах (мккат), нанокаталах (нкат) или пикокаталах (пкат), чему отвечают скорости реакций, выражающиеся в микромолях и пикомолях в секунду.

Одной из важнейших производных величин является удельная каталитическая активность фермента, которую можно выразить в каталах на 1 кг (кат/кг). Другой производной величиной является молярная каталитическая активность, выражаемая в каталах на моль фермента.

Существует три основных фактора, определяющих способность ферментов ускорять биохимические реакции.

1. Сближение и ориентация субстрата по отношению к каталитической группе.

2. Конформационные изменения в молекуле фермента, вызываемые присоединением субстрата, что приводит к напряжению структуры активного центра и несколько деформирует связанный субстрат. При этом возникает индуцированное соответствие, или комплементарность, фермента субстрату.

3. В активном центре многих ферментов могут находиться группы специфических аминокислотных остатков, которые являются хорошими донорами ($-\text{COOH}$, NH_3^+ , $-\text{SH}$) или акцепторами ($-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{S}^{2-}$) протонов, а также кислотные или основные группы, представляющие собой мощные катализаторы в растворах.

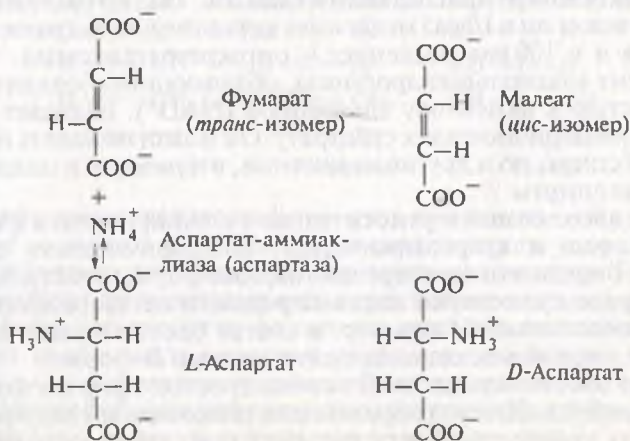
Перечисленные факторы вносят различный вклад в ускорение ферментативных реакций.

Специфичность ферментов. Важной особенностью биологических катализаторов является их специфичность. Специфичность (избирательность) действия ферментов выражается в их способности катализировать строго определенную реакцию, действовать на определенный субстрат или даже на определенную связь в этом субстрате без образования в итоге побочных продуктов.

Существование определенных ферментов для каждого типа химических реакций, происходящих в клетке, — основной закон биологии. Специфичность ферментов обусловлена наличием в них молекулы белка.

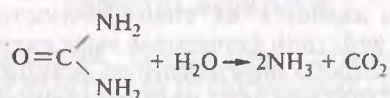
Различают несколько видов специфичности — абсолютную, относительную и стереохимическую.

Абсолютная специфичность проявляется в том, что фермент действует только на один субстрат, даже на определенную связь в этом субстрате. Примером абсолютной специфичности является фермент аспартат-аммиак-лиаза, обнаруженный во многих растениях и бактериях и катализирующий обратимую реакцию присоединения аммиака к фумаровой кислоте по месту двойной связи с образованием *L*-аспарагиновой кислоты (аспартата). Однако под действием этого фермента аммиак не присоединяется к *цис*-изомеру фумарата — малеату или к любым другим ненасыщенным органическим кислотам. Этот фермент не может также катализировать дезаминирование оптического изомера *L*-аспартата — *D*-аспартата:



Таким образом, аспартат-аммиак-лиаза (аспартаза) абсолютно специфична по отношению к фумарату в прямой реакции и к *L*-аспартату в обратной.

Алкогольдегидрогеназа высокоспецифична к NAD^+ , т. е. акцептором электронов может служить только NAD^+ , но неспецифична к спиртам. Уреаза обладает абсолютной специфичностью к мочеvine. Этот фермент катализирует гидролиз мочевины на аммиак и диоксид углерода:



Абсолютной специфичностью обладает каталаза, расщепляющая пероксид водорода на воду и кислород:



Относительная групповая специфичность фермента проявляется в том, что он может действовать не на один, а на несколько субстратов, относящихся к одному или нескольким классам органических соединений. Так, фермент пируватдекарбоксилаза катализирует декарбоксилирование пировиноградной кислоты с образованием уксусного альдегида и диоксида углерода. Но этот же фермент декарбоксилирует и другие α -кетокислоты с более длинной углеродной цепью, однако скорость реакции с удлинением цепи заметно падает.

В качестве другого примера можно рассмотреть фермент α -глюкозидазу, который катализирует гидролитическое расщепление гликозидов — продуктов взаимодействия глюкозы со спиртами. Этот фермент действует на гликозиды с разной скоростью в зависимости от того, какой спирт присоединен к глюкозе. Так, по сравнению с метилгликозидом он в 10 раз медленнее катализирует гидролиз фенолгликозида и в 100 раз медленнее — ортокрезолгликозида.

Фермент алкогольдегидрогеназа, обладающий абсолютной специфичностью к акцептору электронов (NAD^+), обладает относительной специфичностью к субстрату. Он может окислять не только этиловый спирт, но и другие первичные, вторичные и циклические вторичные спирты.

Кроме абсолютной и относительной специфичности ферменты обладают еще и стереохимической специфичностью, действуя только на определенные стереоизомерные формы субстрата.

В природе существуют лишь определенные стереоформы различных соединений. Например, в состав белков входят *L*-формы аминокислот, а моносахара находятся лишь в *D*-форме.

Метилгликозид представляет собой простой эфир глюкозы и метилового спирта. При его образовании гликозидный гидроксил моносахарида взаимодействует с гидроксилом спирта, образуя глико-

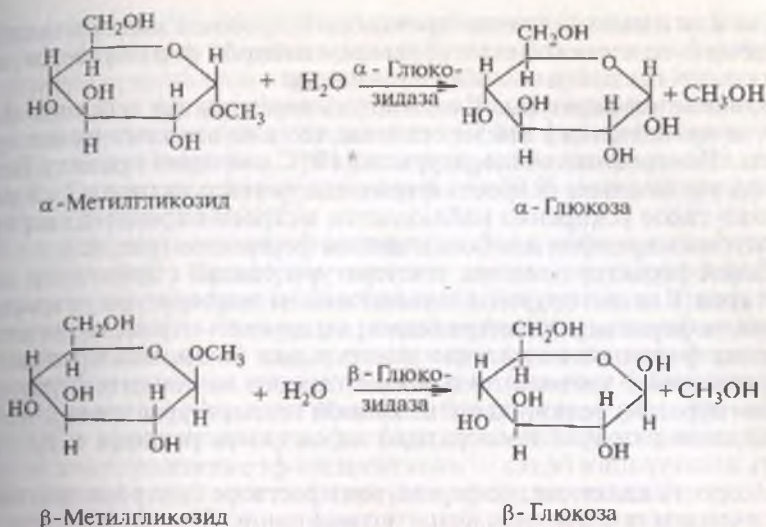
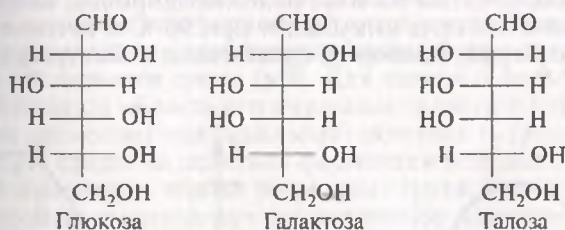


Рис. 44. Гидролиз α - и β -метилгликозидов

зид. В зависимости от того, какая взята глюкоза (α - или β -глюкоза), образуются α - или β -метилгликозиды. Гидролиз α -гликозида катализируется α -глюкозидазой, т. е. проявляется стереоспецифичность действия фермента (рис. 44).

Аналогично этому ферментный комплекс пекарских дрожжей хорошо сбраживает глюкозу, но очень плохо галактозу и совсем не сбраживает талозу — стереоизомеры глюкозы.



Специфичность действия ферментов приводит к тому, что превращение веществ в организме происходит строго упорядоченно, определяя путь, по которому идет превращение веществ. Благодаря специфичности фермент направляет реакцию по одному и тому же пути. Именно это свойство ферментов представляет собой специфическую особенность, которая характеризует живую материю. Различные типы химических реакций, создающих четко организованный процесс обмена веществ в живых организмах, объединены в единую систему именно специфичностью ферментов.

Так как в каждой клетке происходит огромное количество превращений, то клетка обладает большим набором ферментов, осуществляющих все процессы обмена веществ.

Влияние температуры. Влияние температуры на действие ферментов проявляется в той же степени, что и на все химические процессы. Повышение температуры на 10°C согласно правилу Вант-Гоффа увеличивает скорость ферментативной реакции в 2...3 раза. Однако такое ускорение наблюдается в строго определенных температурных пределах для большинства ферментов (рис. 45).

Такой характер влияния температуры связан с действием двух факторов: с одной стороны, с увеличением температуры возрастает скорость ферментативной реакции, а с другой — происходит инактивация фермента вследствие денатурации белка, что приводит к непрерывному уменьшению концентрации активного фермента. Таким образом, величина оптимальной температуры зависит от соотношения влияния температуры на скорость реакции и на скорость денатурации белка — инактивации фермента.

Скорость инактивации ферментов в растворе быстро возрастает с увеличением температуры выше оптимальной. При 100°C почти все ферменты инактивируются практически мгновенно. В большинстве случаев инактивация происходит при температуре около 70°C . Однако есть ферменты, которые сохраняют свою активность даже при 100°C . Классическим примером является аденилаткиназа, выдерживающая в течение продолжительного времени температуру 100°C при pH 1.

Высокой термостабильностью обладают ферменты ряда бактерий, живущих в условиях высоких температур. Это так называемые термостабильные или термофильные бактерии. Кристаллическая α -амилаза, выделенная из *Bac. stearothermophilus*, сохраняет 90 % своей активности после инкубации при 90°C в течение часа. Есть ферменты, которые, наоборот, сравнительно быстро разрушаются

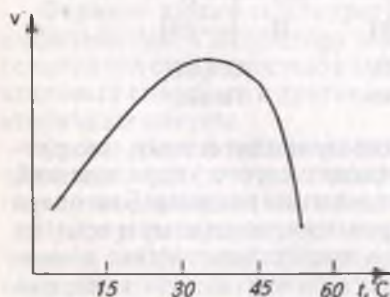


Рис. 45. Зависимость скорости v ферментативной реакции от температуры $t (^{\circ}\text{C})$

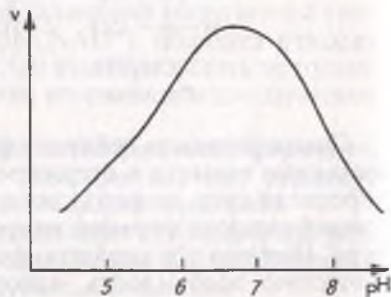


Рис. 46. Зависимость скорости v ферментативной реакции от pH среды

при температуре 30...40 °С. Это термолabile ферменты. В связи с тем что ферменты обладают разной устойчивостью к температуре, их оптимум представлен в средних пределах — от 40 до 60 °С.

На процесс инактивации ферментов оказывает влияние содержание воды, так как в высушенном состоянии ферменты более термостабильны. Например, триацилглицероллипаза сохраняет свою активность в сухих семенах клещевины на 50 % после их прогревания при 120 °С в течение 2 ч.

В ряде случаев тепловая денатурация белков-ферментов может быть обратимой. Примером является нуклеотид пирофосфатаза *Proteus vulgaris*, которая полностью инактивируется за 10 мин при температуре 70 °С и полностью реактивируется при охлаждении до 37 °С. Это объясняется тем, что непрогретые препараты фермента содержат термолabile ингибиторы и фермент остается неактивным до тех пор, пока ингибитор не будет удален при нагревании до 100 °С в присутствии пирофосфата, который предохраняет фермент от инактивации.

Сохранение активности ферментов наиболее надежно при низких температурах. Поэтому ферменты обычно выделяют при их охлаждении. Однако известны случаи, когда стабильность фермента при 0 °С оказывается ниже, чем при комнатной температуре.

Так, бактериальная глутаматдекарбоксилаза стабильна при 25 °С, а при 0 °С ее активность в течение часа снижается вдвое. При добавлении пиридоксальфосфата (фермент представляет собой пиридоксальфосфатпротеин) падение активности не наблюдается. Добавление пиридоксальфосфата после инактивации фермента при 0 °С также приводит к частичному восстановлению его активности. Такое поведение фермента объясняется тем, что присоединение протетической группы стабилизирует белок.

Тепловая инактивация ферментов почти всегда является результатом денатурации белка, входящего в состав фермента.

Влияние кислотности среды (рН). Для каждого фермента характерна определенная область оптимальных значений рН, при которых фермент проявляет максимальную активность (рис. 46).

Влияние рН среды на действие ферментов основано на том, что происходит изменение заряда различных групп белка в активном центре фермента, вызывающее существенное изменение конформации полипептидной цепи. Для каждого фермента известен оптимум рН, при котором его каталитическая активность максимальна. Ферменты наиболее активны в относительно узком диапазоне колебаний рН. Большинство растительных ферментов имеет оптимум в пределах физиологических значений рН — 4,0...7,0: триацилглицероллипаза клещевины — 5,0, β -фруктофуранозидаза картофеля — 4,0, папаин — 5,0, каталаза табака — 7,05.

Крайние значения оптимума рН имеют некоторые пищеварительные ферменты (протеазы). Оптимум рН пепсина составляет 1,5...2,5, трипсина — 8...11.

Влияние ингибиторов и активаторов. Действие большинства ферментов зависит от наличия ряда веществ, приводящих к инактивации ферментов. Эти вещества получили название *ингибиторов*.

Ингибиторы подразделяют на обратимые и необратимые. Необратимые ингибиторы связывают или разрушают функциональные группы молекул фермента, необходимые для проявления его каталитической активности, при этом активность фермента не восстанавливается даже в том случае, если ингибитор удаляется каким-либо способом. Необратимыми ингибиторами являются цианиды, действующие на ряд окислительно-восстановительных ферментов, содержащих в качестве кофакторов металлы. Ингибиторы типа цианидов способны образовывать устойчивые комплексы с металлами и поэтому инактивируют ферменты. Так, в цитохромной системе, в которой находится Fe^{3+} , цианиды соединяются с металлом и прекращают их цитохромное действие. Поэтому иногда цианиды называются «дыхательными ядами».

Существенное влияние на активность ферментов оказывают белковые осадители, вызывающие денатурацию белковой части фермента. Такими веществами являются соли тяжелых металлов — меди, свинца, ртути, олова, мышьяка и концентрированные кислоты и щелочи, дубильные вещества, таннины, полярные соединения — трихлоруксусная кислота (ТХУ) и др. Действие этих ингибиторов свойственно всем ферментам, так как фермент (точнее, его белковая часть) под действием этих веществ может быть переведен в осадок и полностью инактивирован.

Обратимые ингибиторы подразделяют на конкурентные, бесконкурентные и неконкурентные.

Соединения, близкие по своей структуре к субстрату и присоединяющиеся к ферменту в том же активном центре, что и субстрат, называются *конкурентными* ингибиторами. Ингибитор и субстрат конкурируют за один и тот же активный центр с образованием комплекса фермент-субстрат или фермент-ингибитор, при этом промежуточное соединение фермент-субстрат-ингибитор не образуется. Этот тип ингибирования полностью прекращается при добавлении высоких концентраций субстрата. Многие случаи ингибирования ферментов продуктами реакции представляют собой ингибирование конкурентного типа.

Вещества, взаимодействующие с фермент-субстратным комплексом, а не со свободным ферментом, называются *бесконкурентными* ингибиторами.

Неконкурентный ингибитор связывается не с активным центром, а с каким-то другим участком глобулы фермента. Они могут присоединиться как к свободному ферменту, так и к фермент-субстратному комплексу. При этом происходит изменение структуры всей молекулы фермента, поэтому субстрат не может присоединиться к ферменту и образовать фермент-субстратный комплекс. Участок молекулы фермента, к которому присоединяется ингибитор, вызы-

вающий изменение конформации фермента, называется *аллостерическим центром*, а соответствующие ферменты — *аллостерическими* (от греческого слова «аллос» — другой). Вещества, которые присоединяются к аллостерическому центру, называются *эффекторами*.

По типу обратимого ингибирования может осуществляться регуляция ферментативных реакций в организме. Очень часто в живых организмах реакции протекают под действием совокупности ряда ферментов, объединенных в мультиферментативные системы. В некоторых мультиферментативных системах первый (регуляторный) фермент имеет характерную особенность: он ингибируется конечным продуктом реакции этой системы. Как только концентрация конечного продукта этой реакции превысит его обычную концентрацию, конечный продукт начинает действовать как специфический ингибитор первого фермента. В результате функционирование всей системы замедляется до тех пор, пока концентрация конечного продукта не придет в соответствие с его потребностями. Такой вид регуляции называется ингибированием по типу обратной связи или *ретроингибированием*.

Аллостерические ферменты, как и все виды ферментов, имеют активный каталитический центр, в котором происходят связывание фермента с субстратом и дальнейшее превращение этого комплекса в конечный продукт реакции. Но у аллостерических ферментов есть еще по крайней мере один аллостерический центр для связывания регулирующего метаболита. Аллостерический центр специфичен к своему метаболиту (модулятору) так же, как каталитический центр к своему субстрату. Когда специфический ингибирующий модулятор (или метаболит) связывается с аллостерическим центром, фермент переходит в менее активную или совсем неактивную форму, т. е. фермент «выключается». Когда же концентрация модулятора в клетке снижается, ингибитор покидает свой аллостерический центр и фермент переходит в активную форму.

Активаторами называются вещества, которые увеличивают скорость ферментативных реакций. К ним относятся ионы некоторых металлов. Для активирования цитохромоксидазы, каталазы, пероксидазы необходимы ионы железа, полифенолоксидазы — ионы меди, гексокиназы — ионы магния и т. д. К активаторам относятся также органические вещества, содержащие amino- и сульфгидрильные группы.

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ФЕРМЕНТОВ

Классификация и номенклатура ферментов основана на типе реакции, которую они катализируют, так как катализируемая реакция — это тот специфический признак, по которому один фермент отличается от другого. За основу номенклатуры принимается суммарная реакция, выражаемая формальным уравнением, которое в

сочетании с названием субстрата служит основой для построения названия отдельных ферментов.

Ферменты делят на группы в зависимости от типа катализируемой реакции и на подгруппы, более точно характеризующие эту реакцию. Каждый фермент получает название, состоящее из названия субстрата, слова, определяющего тип катализируемой реакции, и окончания *-аза*.

На тип катализируемой реакции основана не только классификация, но и кодовая (цифровая) нумерация ферментов. Окончание *-аза* должно употребляться только для отдельных ферментов, т. е. индивидуальных белков-катализаторов, поэтому его не следует применять для систем, содержащих более одного фермента. Международная комиссия по ферментам рекомендовала использование двух номенклатур: систематической и тривиальной. Систематическое название фермента более точно указывает на действие фермента и тем самым его идентифицирует. Тривиальные названия ферментов, используемые в повседневной практике, должны быть достаточно краткими. Во многих случаях тривиальные названия — это ранее принятые названия ферментов: каталаза, амилаза, липаза. Протеолитические ферменты согласно тривиальной номенклатуре сохранили названия с окончанием *-ин*: папаин, пепсин, трипсин.

Международная комиссия по ферментам разработала систему присвоения кодовых чисел (шифров) индивидуальным ферментам. Шифр каждого фермента содержит четыре числа, разделенные точками. Он составляется по следующему принципу.

А. Первое число показывает, к какому классу принадлежит данный фермент. Различают шесть классов ферментов.

1. *Оксидоредуктазы* — к этому классу принадлежат ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции и переносящие электроны или протоны водорода.

2. *Трансферазы* — ферменты, переносящие ту или иную группу: метильную, гликозидную, аминную, фосфорную — от одного соединения (донора) к другому (акцептору этой группы).

3. *Гидролазы* — ферменты, катализирующие гидролитическое расщепление связей $[-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-, -\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{N}}}-, -\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-]$ и некоторых других. Рекомендуемое название этих ферментов во многих случаях образуется из названия субстрата с присоединением окончания *-аза*. Следовательно, если мы встречаемся с ферментом, состоящим из названия субстрата с окончанием *-аза*, значит, мы имеем дело с гидролитическим ферментом (сахаразой, мальтазой).

4. *Лиазы* — ферменты, отщепляющие (но не путем гидролиза) от субстрата ту или иную группу с образованием двойных связей или, наоборот, присоединяющие определенные группы по двойным связям.

5. *Изомеразы* — ферменты, катализирующие геометрические или

структурные изменения в пределах одной молекулы, т. е. реакции изомеризации.

6. *Лигазы* (синтетазы) — ферменты, катализирующие соединение друг с другом двух молекул, сопряженное с гидролизом пирофосфатной связи в молекуле АТФ.

В. Второе число, которое присваивается ферменту по классификации, обозначает подкласс. У оксидоредуктаз оно указывает на природу той группы в молекуле донора, которая подвергается окислению (1 обозначает спиртовую группу $-\text{CH}-\text{OH}$; 2 — альдегидную

или кетонную группу и т. д.); у трансфераз — природу транспортируемой группы; у гидролаз — тип гидролизуемой связи; у лиаз — тип связи, подвергающийся разрыву (между отщепляемой группой и остатком молекулы); у изомераз — тип катализируемой реакции изомеризации; у лигаз — тип вновь образуемой связи.

В. Третье число обозначает подподкласс. У оксидоредуктаз оно указывает для каждой группы доноров тип участвующего акцептора (1 обозначает кофермент NAD^+ или NADP^+ ; 2 — цитохром; 3 — молекулярный кислород и т. д.); у трансфераз третье число обозначает тип транспортируемой группы; у гидролаз это число уточняет тип гидролизуемой связи, а у лиаз — тип отщепляемой группы; у изомераз оно уточняет характер превращения субстрата, а у лигаз — природу образующего соединения.

Г. Четвертое число обозначает порядковый номер фермента в данном подподклассе.

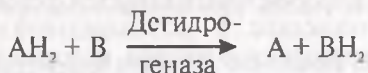
Шифровая классификация имеет очень важное преимущество — она позволяет исключить необходимость при включении в список вновь открытых ферментов менять номера всех последующих. Новый фермент может быть помещен в конце соответствующего подподкласса без нарушения всей остальной нумерации.

Рассмотрим более подробно строение и механизм действия ферментов первого класса — оксидоредуктаз. Многие процессы технологической переработки растительного сырья, его хранение и использование связаны с реакциями, катализируемыми ферментами этого класса. Не менее важна роль этих ферментов в процессах дыхания живых организмов, окисления органических соединений — углеводов, липидов, белков, снабжающих клетку химической энергией.

К классу оксидоредуктаз относятся все ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции. Окисляемый субстрат рассматривается как донор водорода или электронов. Систематическое название фермента составляется по типу: донор—акцептор—оксидоредуктаза. Там, где возможно, рекомендуемое рабочее название включает термин «дегидрогеназа». Термин «оксидаза» используется только в тех случаях, когда акцептором является кислород воздуха, а термин «оксигеназа» — в тех случаях, когда кислород воздуха (O_2) входит в состав субстрата. Термин «пероксидаза» относится к ферментам, использующим H_2O_2 или органические переки-

си в качестве акцептора. Название «каталаза» приходится рассматривать как исключение.

Дегидрогеназы. Наиболее часто встречающиеся оксидоредуктазы — дегидрогеназы. Это ферменты, катализирующие перенос водорода. Общее уравнение реакции дегидрирования



не отражает механизма реакции и участие в ней ферментов как промежуточных переносчиков водорода.

Дегидрогеназы — это двухкомпонентные ферменты, состоящие из простетической группы и специфического белка.

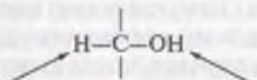
Как было установлено, два удаляемых в ходе реакции атома водорода перемещаются на водородпереносящие коферменты, такие, как NAD^+ , NADP^+ , FAD , FMN .

Дегидрогеназы бывают аэробные и анаэробные. Аэробные дегидрогеназы могут передавать отнятый водород непосредственно кислороду воздуха. Коферментами этих дегидрогеназ являются FMN и FAD . Анаэробные дегидрогеназы не могут передать отнятый водород непосредственно кислороду воздуха, а передают его промежуточным ферментативным системам, например аэробным дегидрогеназам. Простетической группой анаэробных дегидрогеназ являются NAD^+ и NADP^+ .

Функциональной частью обоих коферментов анаэробных дегидрогеназ является никотинамид — амид никотиновой кислоты. Это витамин PP — никотиновая кислота в виде своего амида. В состав данных коферментов входят также азотистое основание аденин, два остатка сахара — рибозы и два (в NAD^+) или три (в NADP^+) остатка фосфорной кислоты.

Эти коферменты могут находиться как в окисленной — NAD^+ и NADP^+ , так и в восстановленной — NADH и NADPH формах.

Механизм действия этих дегидрогеназ до конца не установлен. Использование меченых 2H -спиртов и изучение их окисления под действием дегидрогеназ NAD^+ показало, что дегидрогеназы катализируют прямой перенос к NAD^+ водорода, который связан с углеродом спиртовой группы. Многие наблюдения позволяют рассматривать процесс биологического окисления, т. е. дегидрирование, как удаление гидрид-иона H^- вместе с протоном H^+ , а не удаление двух атомов водорода. Водород, присоединенный к кислороду спирта, высвобождается в реакционную среду в виде протона H^+ .



Этот водород переносится непосредственно к NAD^+ в виде гидрид-иона H^-

Этот водород высвобождается в виде H^+ в реакционную среду

Таким образом, NAD^+ и NADP^+ можно рассматривать как коферменты, акцептирующие гидрид-ион.

NAD^+ и NADP^+ представляют собой коферменты большого числа дегидрогеназ. Они принимают участие в переносе электронов в ходе окислительно-восстановительных реакций. Обычно символически реакцию окисления с участием дегидрогеназ обозначают $\pm 2\text{H}$. Это означает, что происходит перенос двух электронов и двух протонов H^+ в виде гидрид-иона H^- и протона H^+ , т. е. необходимо помнить, что при переносе двух атомов водорода речь идет о переносе двух протонов и двух электронов.

В присутствии восстановленного субстрата AH_2 — донора электронов и соответствующей дегидрогеназы пиридиновое кольцо кофермента восстанавливается путем связывания в 4-м положении одного протона и двух электронов; второй протон отщепляется в реакционную среду. Поэтому NAD^+ и NADP^+ являются акцепторами электронов, хотя на самом деле переносится гидрид-ион водорода H^- . В обратной реакции $\text{NADH} + \text{H}^+$ и $\text{NADPH} + \text{H}^+$ выступают в роли донора электронов (рис. 47): действуют в качестве кофер-

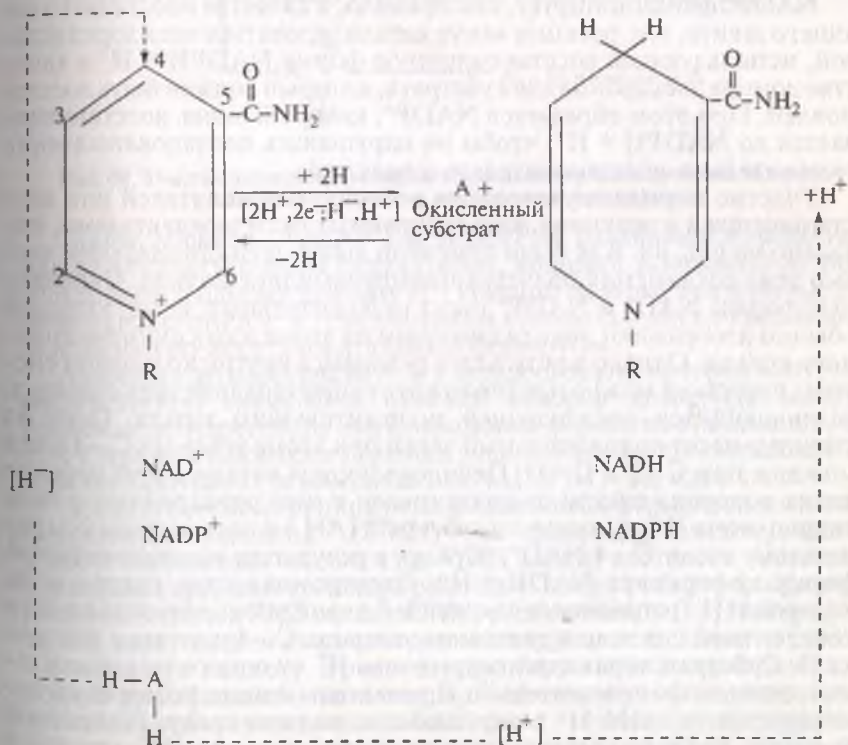


Рис. 47. Прямая и обратная реакции переноса протонов водорода (электронов) в NAD^+

мента в реакции ферментативного дегидрирования (на рисунке изображена никотинамидная часть молекулы NAD^+ или NADP^+ , остальная ее часть обозначена буквой R).

Во многих оксидоредуктазах коферменты анаэробных дегидрогеназ — нуклеотиды NAD^+ и NADP^+ не входят в состав белка-кофермента в качестве простетических групп. Значительная часть их свободна, они растворены в водной части цитоплазмы клетки, выполняя различные функции. Обычно NAD^+ функционирует как окисляющий агент, т. е. реакции могут катализироваться оксидоредуктазой, использующей окисленную форму NAD^+ в качестве акцептора электронов от субстрата, который должен быть окислен. Образовавшийся при этом $\text{NADH} + \text{H}^+$ затем снова должен быть окислен в NAD^+ , чтобы вся последовательность реакции не была нарушена. Если бы не происходило повторного окисления $\text{NADH} + \text{H}^+$, весь NAD^+ был бы очень скоро переведен в восстановленную форму и не было бы NAD^+ , который оксидоредуктазы могли бы использовать. В аэробных условиях окисление $\text{NADH} + \text{H}^+$ обеспечивается терминальной цепью переноса электронов.

NADP^+ функционирует, как правило, в качестве восстанавливающего агента, т. е. реакции могут катализироваться оксидоредуктазой, использующей восстановленную форму $\text{NADPH} + \text{H}^+$ в качестве донора электронов для субстрата, который должен быть восстановлен. При этом образуется NADP^+ , который вновь восстанавливается до $\text{NADPH} + \text{H}^+$, чтобы не нарушалась последовательность окислительно-восстановительных реакций.

Участие пиридиннуклеотидов в качестве окислителей или восстановителей в реакциях, катализируемых оксидоредуктазами, показано на рис. 48. Как было отмечено выше, функциональной частью этих соединений является никотинамидное кольцо. Окисленные формы NAD^+ и NADP^+ несут положительный заряд, который обычно изображают локализованным на атоме азота никотинамидного кольца. Однако в результате резонанса внутри кольцевой системы пиридина можно предположить существование трех структур, различающихся локализацией положительного заряда. Одна из структур несет положительный заряд при атоме углерода C—4 (хотя может и при C—2 и C—1). Оксидоредуктаза катализирует перенос атома водорода вместе со связанными с ним электронами в виде гидрид-иона H^- от молекулы субстрата (AH_2) к положительно заряженному атому C—4 NAD^+ , образуя в результате восстановленную форму кофермента $\text{NADH} + \text{H}^+$. Электронная пара гидрид-иона водорода (H^-) становится связующей парой вновь образовавшейся ковалентной связи между атомом углерода C—4 и атомом водорода H. Субстрат, теряющий гидрид-ион H^- от одного из своих атомов, становится положительно заряженным ионом, который стабилизируется, отдавая H^+ в окружающую водную среду. В обратной реакции оксидоредуктаза катализирует перенос H^- от C—4 NAD(P)H на протонируемый субстрат.

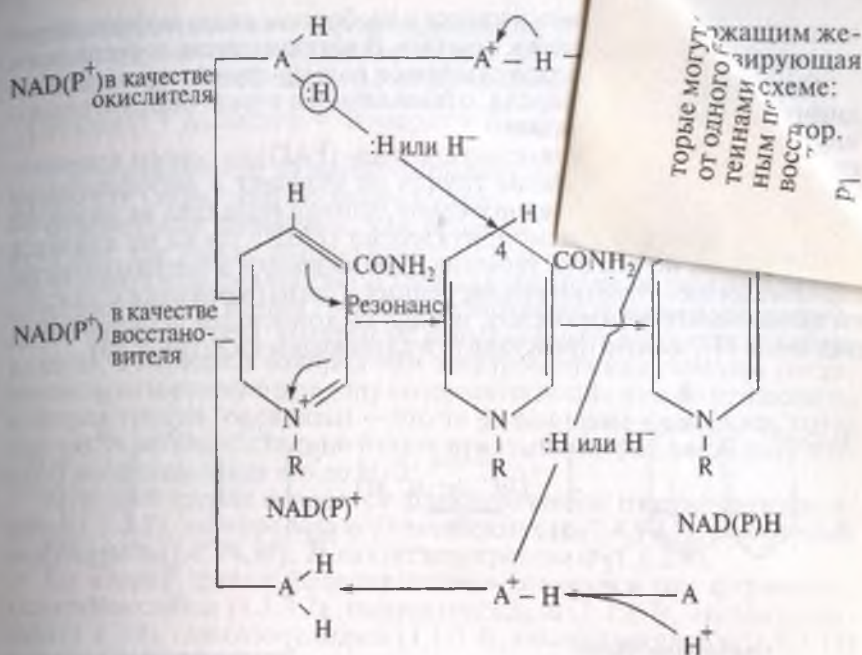


Рис. 48. Участие пиридиннуклеотидов в реакциях переноса протонов водорода (электронов) в качестве коферментов дегидрогеназ

Таким образом, $\text{NAD(P}^+)$ и NAD(P)H различаются наличием или отсутствием одного гидрид-иона, который эквивалентен двум электронам и одному протону H^+ . Именно поэтому анаэробные дегидрогеназы относят к переносчикам водорода и двухэлектронным окислительно-восстановительным ферментам.

Аэробные дегидрогеназы — это дегидрогеназы, которые могут непосредственно переносить отнятый водород кислороду воздуха. Аэробные дегидрогеназы или флавиновые ферменты принимают участие в терминальной цепи переноса электронов в организме животных и растений в качестве компонентов NAD(P)H — дегидрогеназ.

Простетической группой этих флавиновых ферментов являются флавиномононуклеотид (FMN) и флавинадениндинуклеотид (FAD). Напомним, что в состав FMN входит азотистое основание изоаллоксазин, вместо сахара рибозы — спирт рибит и фосфорная кислота. В состав FAD входит FMN, соединенный с другим нуклеотидом, содержащим азотистое основание — аденин, сахар — рибозу и фосфорную кислоту. Простетическая группа флавопротеинов содержит рибофлавин — витамин B_2 . Коферментом флавопротеинов в большинстве случаев служит FAD, реже — FMN. Эти коферменты функционируют в качестве прочно связанных с белками-ферментами простетических групп. Это их отличает от NAD^+ и NADP^+ , ко-

торые могут существовать в клетке в свободном виде, диффундируя от одного белка-фермента к другому. В катализируемых флавопротеинами реакциях изоаллоксазиновое кольцо служит промежуточным переносчиком водорода, отщепляемого в ходе окислительно-восстановительной реакции.

Термин «флавинадениндинуклеотид» (FAD) не совсем правилен, так как *D*-рибитальная группа не образует с рибофлавином гликозидной связи и, следовательно, данная молекула не является динуклеотидом. Флавинмоноклеотид (FMN) также не является нуклеотидом, но оба эти термина прочно вошли в биохимическую терминологию. Реакции гидрирования и дегидрирования с участием флавиновых дегидрогеназ, исходя из концепции переноса гидрид-иона H^- , можно представить в следующем виде (рис. 49).

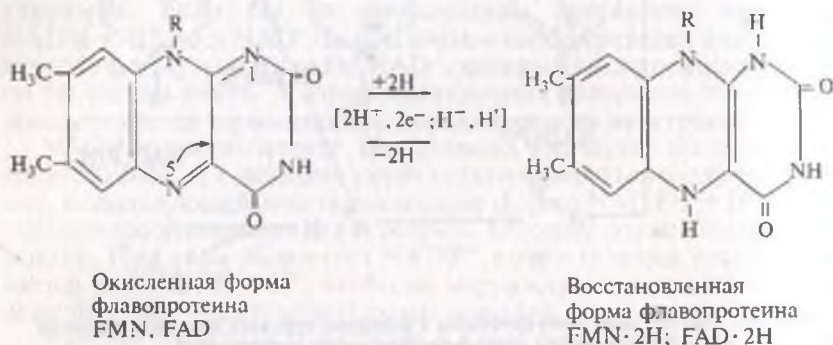


Рис. 49. Прямая и обратная реакции переноса протонов водорода (электронов) в FAD

В этой реакции гидрид-ион H^- присоединяется в 5-е положение, а протон H^+ — в 1-е.

В структуры некоторых флавиновых ферментов встроены ионы металлов. Это металлофлавиновые ферменты. Окисленные формы флавиновых ферментов связывают ионы металлов трудно, но все же они образуют окрашенные в красный цвет комплексы с Ag^+ и Cu^+ .

Примером металлофлавопротеина служит фермент ксантиноксидаза (1.2.3.2), который окисляет ксантин в мочевую кислоту. Молекула ксантиноксидазы (систематическое название — ксантин:кислород оксидоредуктаза) является флавопротеином (ее кофермент FAD), содержащим железо и молибден. К флавинсодержащим железобелкам относится NADH-дегидрогеназа (1.6.993), катализирующая реакцию:



Систематическое название этого фермента — NADH: (акцептор) оксидоредуктаза.

Другим ферментом — флавопротеином (FAD), содержащим железо, является сукцинатдегидрогеназа (1.3.99.1), катализирующая окисление янтарной кислоты до фумаровой по следующей схеме:

Сукцинат + Акцептор = Фумарат + Восстановленный акцептор.

Систематическое название фермента сукцинатдегидрогеназы — сукцинат: (акцептор) оксидоредуктаза.

Флавиновые ферменты, как правило, желтого цвета, который исчезает, как только они соединятся с водородом, т. е. восстанавливаются. Флавиновые ферменты по типу катализируемой реакции делятся на две группы: первая группа (рассмотренные выше дегидрогеназы) — это ферменты, которые не могут передать водород кислороду воздуха, а передают водород или электрон промежуточным соединениям, химическую природу которых не всегда можно установить, и вторая группа (оксидазы) — это те флавиновые ферменты, которые могут непосредственно отдать отнятый водород кислороду воздуха, восстанавливая его до H_2O .

К первой группе относятся флавопротеины: пируватдегидрогеназа (1.2.2.2), дегидрогеназа *D*-аминокислот (1.4.99.1), глюкозодегидрогеназа (1.1.99.10), *D*-лактатдегидрогеназа (1.1.2.4).

Ко второй группе флавопротеинов относится ряд ферментов: ксантиноксидаза (1.2.3.2), пируватоксидаза (1.2.3.3), оксалакксидаза (1.2.3.4), глюкозооксидаза (1.1.3.4), алкогольоксидаза (1.1.3.13) и другие ферменты.

Таким образом, у ферментов-дегидрогеназ существует четыре основных кофермента, осуществляющие перенос водорода, — NAD^+ , $NADP^+$, FMN и FAD. Необходимость существования у живых организмов четырех коферментов для одной операции переноса водорода объясняется тем, что восстановленные пиридиннуклеотиды $NADH + H^+$ и $NADPH + H^+$ — более сильные восстановители, чем восстановленные флавины — $FAD \cdot 2H$ и $FMN \cdot 2H$. И наоборот, флавиновые коферменты — более сильные окислители, чем NAD^+ , $NADP^+$. Как уже отмечалось выше, флавиновые ферменты построены на основе рибофлавина (витамина B_2), а пиридиновые — на основе никотинамида (витамина PP в виде амида). Структуры этих двух витаминов отобраны природой, чтобы придать коферментам окислительно-восстановительные потенциалы разного уровня.

Окислительно-восстановительный потенциал (E°) свободного кофермента зависит от структур окисленной и восстановленной форм соответствующей пары. Молекулы флавинов и пиридиннуклеотидов содержат ароматические кольцевые системы, которые стабилизируются резонансом. При восстановлении этот резонанс частично утрачивается. Величина E° зависит от степени резонансности окисленной и восстановленной форм и от других факторов, предпочтительно стабилизирующих одну из этих форм. Структуры этих коферментов приспособлены природой так, чтобы обеспечить

оптимальные значения E° для осуществления конкретных биологических функций.

Окислительно-восстановительный потенциал системы пиридиннуклеотидов может быть различным в разных частях клетки, но внутри данного участка клетки он постоянен. Окислительно-восстановительные потенциалы флавиновых ферментов сильно варьируют. Поскольку флавиновые коферменты не отделяются от белка, оба флавопротеина могут действовать при сильно отличающихся потенциалах.

Наличие двух пиридиновых нуклеотидов NAD^+ и $NADP^+$ объясняется тем, что они участвуют в двух различных окислительно-восстановительных системах, действующих независимо друг от друга, хотя оба основаны на никотинамиде. Обе эти системы действуют при различных окислительно-восстановительных потенциалах в одном и том же участке клетки. NAD^+ и $NADP^+$ выполняют в клетке различные функции. NAD^+ чаще всего выступает в роли окисляющего агента при отщеплении водорода от субстрата, т. е. именно этот кофермент начинает процесс окисления. $NADP^+$ в восстановленной форме служит в процессах биосинтеза в качестве восстанавливающего агента. В аэробных условиях (в присутствии кислорода) окисление $NADPH + H^+$ обеспечивается терминальной цепью переноса электронов.

Железосерные белки-ферменты. Железосерные белки — это белки, в структуре которых имеется решетка, состоящая из взаимосвязанных атомов серы и железа, которую называют Fe-S-кластером.

Атомы железа, входящие в состав кластера, не связаны с гемом. Атомы серы бывают двух видов: неорганическая сера и сера цистеина. Атомы неорганической серы легко удаляются из Fe-S-кластера, их называют *лабильной серой*. Некоторые железосерные белки содержат более чем один Fe-S-кластер. Каждый Fe-S-кластер может принимать или отдавать лишь один электрон. При этом один из атомов железа меняет свою валентность: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ или наоборот. Поэтому железосерные белки-ферменты относятся к одноэлектронным окислительно-восстановительным системам. Они не могут принимать или отдавать водород, поэтому их называют *переносчиками электронов*.

К железосерным ферментам относится ферредоксин хлоропластов, осуществляющий перенос электронов от возбужденного светом хлорофилла на разнообразные акцепторы электронов. В реакциях переноса электронов в митохондриях участвуют другие железосерные ферменты.

Убихиноны. Термин «убихинон» (вездесущий хинон) используется для обозначения семейства соединений, имеющих одно и то же хиноидное ядро, но разное число изопреноидных остатков в составе боковой липофильной (гидрофобной) цепи (рис. 50). Убихинон, или кофермент Q (CoQ), функционирует в цепи переноса электронов аэробного дыхания. Убихиноны, выделенные из бактерий, со-

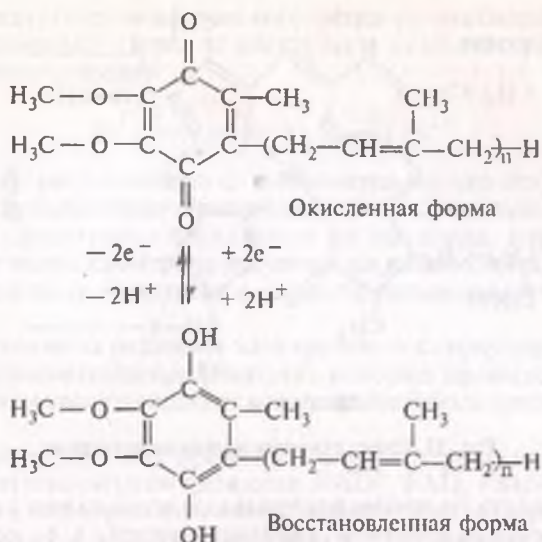


Рис. 50. Окисленная и восстановленная формы убихинонов

держат шесть изопrenoидных остатков в боковой цепи, в убихиноне растений число звеньев равно девяти, в убихиноне млекопитающих десять звеньев. Нижний индекс, например Q_9 , указывает на число изопrenoидных остатков. Убихинон (U_X) восстанавливается до убихинона ($U_X \cdot 2H$), присоединя эквивалент двух электронов и двух протонов, следовательно, убихинон — двухэлектронное окислительно-восстановительное соединение и переносчик водорода. Длинная изопrenoидная боковая цепь служит как бы якорем, удерживающим соединение в липидной части митохондриальных мембран, где эти соединения функционируют. Убихинон действует так, что хинон свободно перемещается в липидной фазе как в окисленном, так и в восстановленном виде, осуществляя транспортировку электронов от одного переносчика к другому. Этим объясняется его роль «коллектора» в цепи переноса электронов, получающего электроны от различных доноров и поставляющих их в цепь цитохромов.

Цитохромы. Относятся к классу железосодержащих белков, называемых *гемопротеинами*. Гем представляет собой тетрапиррольный хелат железа. В этой структуре четыре пиррольных ядра, имеющие заместителей на периферии, объединены в порфириновое кольцо (рис. 51).

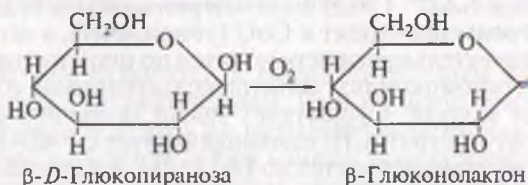
Порфирины содержат полностью сопряженную систему двойных связей, в центре молекулы расположены два атома водорода, связанные с двумя атомами азота. Эти два атома водорода могут сво-

своему строению и функционируют в комплексе с белками.

Смысл многоступенчатости цепной передачи протонов заключается в том, что существует связь между NAD^+ в $\text{NADH} + \text{H}^+$ и биоэнергетикой транспорта электронов — основной источник энергии для синтеза внутриклеточной АТФ. Это основано на том, что посредством которого клетка превращает химическую энергию питательных веществ в метаболическую. По мере протекания электронов по дыхательной цепи свободная энергия выделяется небольшими порциями, за счет чего в клетке синтезируется АТФ. Такой способ синтеза АТФ называется окислительным фосфорилированием.

В дыхательной цепи в трех пунктах происходит переноса электронов (окисления) и фосфорилирование. Первым является перенос электронов от восстановленного никотинадениндинуклеотида (НАДН) к флавиновой дегидрогеназе. Резкий скачок падения энергии приводит к образованию АТФ. Второй точкой сопряжения является переход электронов с цитохрома b на цитохром c_1 . Третья молекула АТФ образуется при окислении цитохромоксидазы (комплекс цитохромов $a \cdot a_3$) и переносе электронов на кислород воздуха.

Глюкозооксидаза (1.1.3.4). Первая цифра шифра фермента принадлежит к классу оксидоредуктаз; вторая — к классу оксидоредуктаз, действующих на $\text{CH}-\text{OH}$ -группу доноров, например глюкозу; третья — к классу оксидоредуктаз, действующих на водород; четвертая — к классу оксидоредуктаз, действующих на кислород. Порядковый номер данного фермента в группировке — 3. Систематическое название фермента β -D-глюкоза: O_2 -оксидаза. Это двухкомпонентный фермент, содержащий в каталитической группе две молекулы флавинадениндинуклеотида, т. е. это флавопротеин. Этот фермент катализирует окисление глюкозы и перенос отнятого водорода на кислород с образованием пероксида водорода. При этом глюкоза превращается в глюконолактон:



В живых клетках, а следовательно, и в ферментах, используемых в промышленности, глюкозооксидаза действует вместе с глюконолактоназой и каталазой.

БИО

ОГО СЫРЬЯ

для с
вкл го
о-

ац
оли-
егом
роо в
око-
и-
исл
ыи-
еста-
ва

ле
мст-
не нт
пе-
ле о-
ю-

евл
Мн-
в N.
моп-
о дзи
ньс-
мта-
стро-
даны
тс

нк
ки с
есп-
по

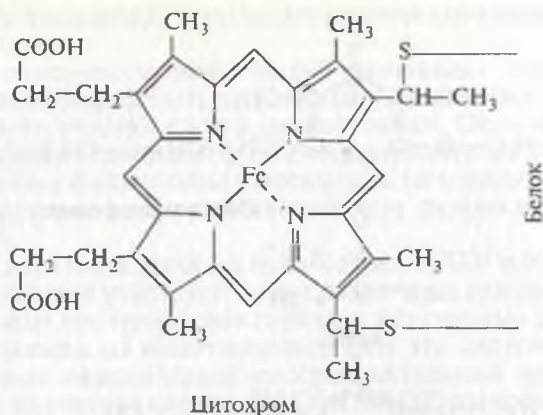
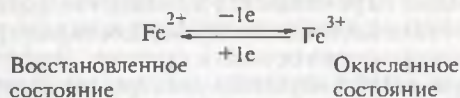


Рис. 51. Схема строения молекулы цитохрома

бно переходить на другие центральные атомы азота с соответствующим перераспределением двойных связей, т. е. кольцам гема свойственны таутомерия и резонанс. Два центральных атома водорода могут быть замещены на ионы многих металлов с образованием устойчивых хелатов. Комплексы с Fe^{2+} называют *гемами*. Эти соединения называют также феррогемами, а с Fe^{3+} — соединения, образующиеся путем окисления Fe^{2+} ферригемами. Феррогем и ферригем определяют степень окисления гема — Fe^{2+} или Fe^{3+} соответственно.

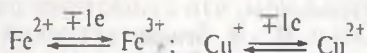
Гемопротейн — это белок, содержащий в качестве простетической группы гем. Цитохромы — это гемопротейны, характерной особенностью которых является перенос электронов, сопряженный с обратным изменением степени окисления простетической группы. Это изменение окислительно-восстановительного состояния включает обратимое равновесие между Fe^{2+} - и Fe^{3+} -состояниями гема:



Цитохромы относятся к одноэлектронным окислительно-восстановительным соединениям. Они не могут принимать или отдавать водород, поэтому их называют переносчиками электронов. Цитохромы присутствуют во многих тканях животного, растительного и бактериального происхождения. Цитохромы подразделяются на цитохромы *a*, *b*, *c* и *d* в соответствии с положением их спектральных полос поглощения в восстановленном состоянии.

Цитохромы *a* и *a₃* существуют и функционируют в виде единого прочного комплекса. Особенностью комплекса *a · a₃* является нали-

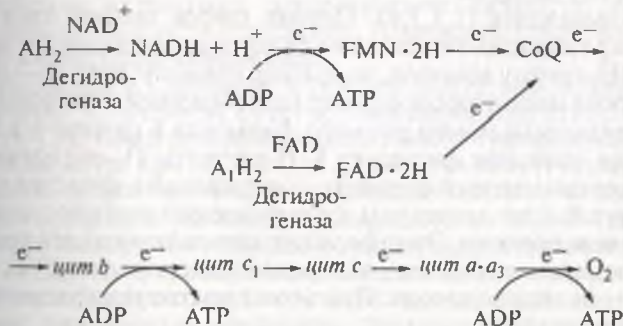
чие в нем меди, связанной с компонентом a_3 , необходимой для его функционирования. Перенос электронов комплексом $a \cdot a_3$ включает следующие реакции:



Особенностью комплекса $a \cdot a_3$ является то, что эта система цитохромов непосредственно реагирует с молекулярным кислородом воздуха, т. е. электроны передаются на кислород, переводя его в ионы. Далее ионы кислорода вступают во взаимодействие с протонами, образуя воду. Комплекс $a \cdot a_3$ часто называют цитохромоксидазой.

Рассмотрим цепь переноса электронов — совокупность окислительно-восстановительных реакций, которые происходят в дыхательной цепи и сопровождаются выделением большого количества энергии.

В высших организмах промежуточными переносчиками электронов в дыхательной цепи являются NAD^+ , FAD, FMN, кофермент Q (убихинон), цитохромная система и ферменты, содержащие негеминное железо — железосерные белки. Последовательность проходящих реакций можно представить в следующем виде (железосерные белки не указаны в этой схеме):



Процесс начинается с переноса электронов (e^-) от восстановленного субстрата AH_2 к NAD^+ . Следующим переносчиком будет FMN. От фламина электроны переходят к CoQ (убихинону), а затем в определенной последовательности переносятся по цепи цитохромов и наконец через цитохромоксидазу (комплекс цитохромов $a \cdot a_3$) достигают кислорода воздуха. Существует также укороченная дыхательная цепь, когда субстрат A_1H_2 взаимодействует с FAD-дегидрогеназой, которая восстанавливается до FAD · 2H, и далее электроны идут на CoQ. Дальнейший путь электронов и протонов совпадает с полным дыхательным циклом.

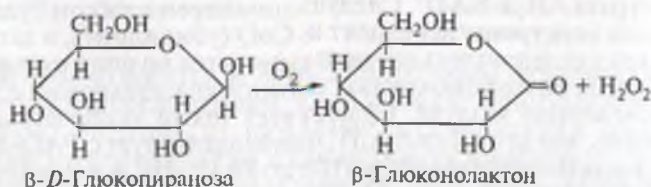
FAD-зависимые дегидрогеназы, которые взаимодействуют с субстратом A_1H_2 , отличаются от флавиновых дегидрогеназ, акцептирующих электроны и протоны от $\text{NADH} + \text{H}^+$. Они сложнее по

своему строению и функционируют в комплексе с железосерными белками.

Смысл многоступенчатости цепной передачи электронов и протонов заключается в том, что существует связь между переходом NAD^+ в $\text{NADH} + \text{H}^+$ и биоэнергетикой клетки. Процесс транспорта электронов — основной источник энергии, необходимой для синтеза внутриклеточной АТФ. Это основной способ, посредством которого клетка превращает химическую энергию питательных веществ в метаболическую. По мере продвижения электронов по дыхательной цепи свободная энергия электронов выделяется небольшими порциями, за счет чего в клетке образуется АТФ. Такой способ синтеза АТФ называется окислительным фосфорилированием.

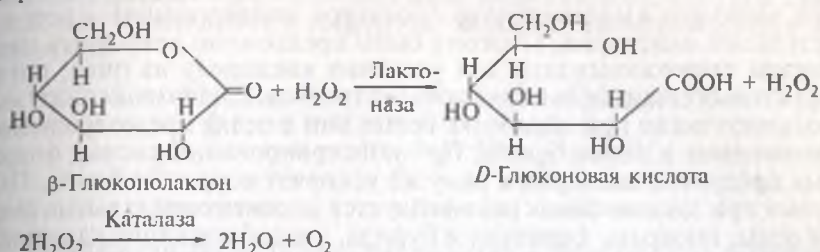
В дыхательной цепи в трех пунктах происходит сопряжение переноса электронов (окисления) и фосфорилирования. Первым этапом является перенос электронов от восстановленной анаэробной дегидрогеназы $\text{NADH} + \text{H}^+$ к флавиновой дегидрогеназе — FMN. Резкий скачок падения энергии приводит к образованию молекулы АТФ. Второй точкой сопряжения является переход электронов от цитохрома *b* на цитохром *c*. Третья молекула АТФ выделяется, когда цитохромоксидаза (комплекс цитохромов $a \cdot a_3$) передает электроны кислороду воздуха.

Глюкозооксидаза (1.1.3.4). Первая цифра шифра означает, что фермент принадлежит к классу оксидоредуктаз; вторая — действует на $\text{CH}-\text{OH}$ -группу доноров, например глюкозу; третья — при отнятии водорода акцептором служит газообразный кислород; четвертая — порядковый номер данного фермента в группе 1.1.3. Систематическое название фермента β -D-глюкоза: O_2 -оксидоредуктаза. Это двухкомпонентный фермент, содержащий в качестве простетической группы две молекулы флавинадениндинуклеотида (FAD), т. е. это флавопротеин. Этот фермент катализирует дегидрирование глюкозы и перенос отнятого водорода на кислород воздуха с образованием пероксида водорода. При этом глюкоза превращается в глюконолактон:

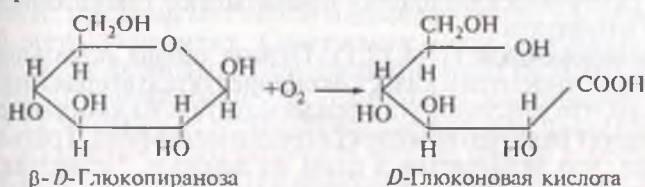


В живых клетках, а следовательно, и в ферментных препаратах, используемых в промышленности, глюкозооксидаза всегда присутствует вместе с глюконолактоназой и каталазой. При этом глюко-

нолактон превращается в глюконовую кислоту, а образовавшийся пероксид водорода разлагается каталазой:



Суммарная реакция, катализируемая тремя ферментами, приводит к образованию глюконовой кислоты из глюкозы:



Глюкозооксидаза синтезируется плесневыми грибами при pH 5...7. Особенно активными продуцентами являются некоторые штаммы *Aspergillus niger* и *Penicillium*. Препараты глюкозооксидазы получены в кристаллическом виде.

Глюкозооксидаза стабильна в течение длительного времени при температуре 40 °С. Фермент имеет оптимальную зону pH 5,5 при 30 °С и 6,0 для 35 °С. С точки зрения промышленного применения при комнатной температуре при pH 4,0...6,5 фермент окисляет глюкозу почти с одинаковой скоростью. Фермент устойчив к действию химических ингибиторов, обладает высокой специфичностью к β-D-глюкопиранозе, которая окисляется с гораздо большей скоростью, чем α-D-глюкопираноза. Другие гексозы, пентозы и дисахариды или окисляются с ничтожно малой скоростью, или не окисляются совсем.

Так как очищенные препараты глюкозооксидазы взаимодействуют практически с глюкозой, они являются одним из важных ферментов, применяемых в пищевой технологии и клинической биохимии для определения сахара в крови.

Глюкозооксидаза нашла применение в пищевой промышленности как для удаления следов глюкозы, так и для удаления следов кислорода. Это необходимо при переработке пищевых продуктов, например, сухого яичного альбумина или яичного порошка, качество и аромат которых ухудшаются от того, что в них присутствует глюкоза. Удалять незначительные количества глюкозы желательно даже в том случае, если продукты питания подвергаются тепловой обработке, высушиванию, в процессе которых возможно взаимодействие глюкозы с белками и другими соединениями, приводящими к появлению темного окрашивания (реакция Майяра или меланоидиновая реакция).

Длительное присутствие даже небольших количеств кислорода приводит к изменению цвета и аромата пива, вина, фруктовых соков, майонеза и многих других продуктов, подвергающихся порче в результате окисления. Поэтому было предложено применять препараты глюкозооксидазы для удаления кислорода из пива, вина, фруктовых соков, ароматических экстрактов. Глюкозооксидазу используют также при обработке белых вин в целях предотвращения потемнения и порчи букета. При консервировании кислых пищевых продуктов кислород к тому же ускоряет коррозию банок. Поэтому при закатке банок рекомендуется вносить специальные смеси воды, глюкозы, фермента и буфера, способствующие удалению кислорода из воздушного пространства консервной банки. Для удаления кислорода из продуктов, содержащих жир, упаковочный материал — синтетическую пленку пропитывают глюкозооксидазой, глюкозой и буфером.

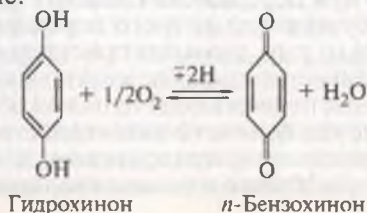
Полифенолоксидаза (1.14.18.1). Первая цифра показывает, что этот фермент относится к классу оксидоредуктаз; вторая цифра указывает на то, что действует эта оксидоредуктаза на доноры водорода и катализирует включение молекулярного кислорода. Третья цифра показывает, что включается в один из доноров. Четвертая цифра показывает порядковый номер данного фермента в подклассе 1.14.18.

Систематическое название фермента — монофенол-дегидроксифенилаланин: кислород оксидоредуктаза. Этот фермент известен под различными тривиальными названиями, такими, как тирозиназа, фенолаза, катехолоксидаза, монофенолоксидаза, *о*- и *п*-дифенолоксидаза; орто-фенолаза.

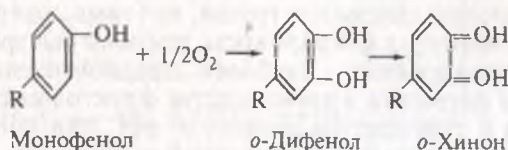
Полифенолоксидаза является несколько более общим термином, так как включает в себя несколько близкородственных ферментов.

Систематическое название фермента указывает на то, что этот фермент катализирует реакции, в которых акцептором водорода является молекулярный кислород воздуха, а фенолы действуют как доноры водорода. Фермент катализирует окисление как одноатомных, так и двухатомных фенолов. Это окисление специфично как для *о*-, так и для *п*-положения фенольных групп. Конечными продуктами окисления под действием полифенолоксидазы являются окрашенные продукты.

Схематично действие полифенолоксидазы можно представить по следующей схеме:



Этот фермент может окислять и монофенолы, но при окислении монофенолов фермент действует бифункционально, т. е. сначала идет образование *o*-дифенола, который далее окисляется до *o*-хинона:



Темноокрашенные продукты (меланины, флабофены), возникающие в результате действия фермента, преобразуются затем в ходе чисто химической реакции конденсации хинонов.

Фермент представляет собой медьсодержащий протеин. Это типичный металлофермент. Содержание меди составляет 0,2 % на одну молекулу фермента. При удалении меди фермент инактивируется, но при добавлении Cu^{2+} происходит реактивация. Оптимум активности выражен не резко, он находится в интервале pH от 5 до 7.

Под действием этого фермента многие овощи и фрукты после их разрезания при контакте с воздухом быстро темнеют. Одновременно на разрезанные фрукты и овощи воздействует ряд других оксидоредуктаз, в том числе пероксидаза, оксидаза аскорбиновой кислоты и др.

Потемнение разрезанного картофеля, яблок, грибов, персиков и других растительных тканей в большей степени или полностью зависит от присутствия и активности полифенолоксидазы.

Большой интерес представляют ингибиторы этого фермента, так как ферментативное побурение фруктов, овощей (свежих, замороженных или измельченных перед консервированием и высушиванием), соков и других растительных материалов при их переработке — серьезная проблема. Процесс потемнения или побурения можно предотвратить или уменьшить путем добавления таких веществ, как мета- и тетрабораты, образующие комплексы с хинонами. Аскорбиновая кислота предотвращает реакцию побурения, вызывая восстановление *o*-хинонов и тем самым предотвращая их полимеризацию. Чаще всего при переработке растительного сырья для предотвращения потемнения используют двуокись серы (SO_2) или бисульфит натрия (NaHSO_3).

Двуокись серы быстро и легко проникает в ткани фруктов или овощей. Концентрации 1 мг/кг свободного SO_2 достаточно, чтобы вызвать заметное ингибирование фермента. На практике применяют более высокие концентрации. Процесс побурения может быть ингибирован добавлением поваренной соли; уже такая низкая концентрация хлорида натрия, как 0,1 %, значительно снижает процесс потемнения. Механизм этого вида ингибирования не установлен. Для того чтобы предотвратить потемнение, необходимо использовать тепловую инактивацию фермента или исключить доступ кис-

лорода. Последний метод не имеет большого практического значения, так как окисление будет происходить всякий раз, как только фрукты или овощи будут приходить в соприкосновение с воздухом. Кроме того, следует помнить, что кислород всегда присутствует в растительных тканях. Яблоки и груши, которые содержат больше кислорода, чем виноград или абрикосы, темнеют быстрее. Тепловая обработка (бланшировка) — наиболее предпочтительный метод ингибирования фермента в производстве фруктовых соков. Необходимое время и температура зависят от pH: при понижении pH происходит уменьшение ферментативной активности, полифенолоксидаза необратимо инактивируется при pH ниже 3. Время, необходимое для полной инактивации этого фермента, зависит от количества фермента, а также от наличия влаги в материале в процессе тепловой обработки.

В пищевой промышленности интерес к полифенолоксидазе связан с необходимостью предотвращения вызываемого ею ферментативного потемнения. Проблема инактивации ферментов, вызывающих потемнение, приобретает большое значение в связи с хранением фруктов и картофеля в замороженном состоянии или высушенном виде. В то же время следует учитывать, что тепловая обработка оказывает неблагоприятное воздействие на структуру плодов и овощей.

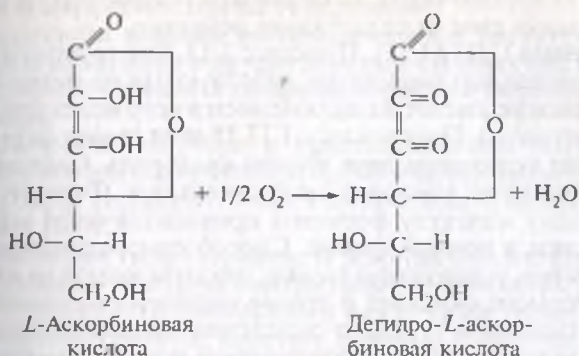
Высокая активность полифенолоксидазы оказывает положительное влияние на сырье и продукты в ряде ферментативных процессов, например при ферментации чая, табака, придает характерный цвет корке при выпечке ржаного хлеба.

Цвет ржаного хлеба является результатом действия полифенолоксидазы на аминокислоту тирозин — производную монофенола. При действии этого фермента на тирозин образуются темноокрашенные вещества — меланины. Этот фермент содержится главным образом во внешней части ржаного зерна; в муке с высоким содержанием зерновых оболочек его концентрация выше. При pH 3 фермент полностью инактивируется. Поэтому при низких значениях pH корка ржаного хлеба светлеет. Однако действие полифенолоксидазы играет отрицательную роль при производстве макаронных изделий. Если партия муки, из которой будут изготовлены макароны, имеет повышенную активность полифенолоксидазы, то макароны при сушке будут темнеть и их потребительские свойства будут снижены.

Аскорбатоксидаза (1.10.3.3). Ферменты подкласса 1.10 действуют на дифенолы или аскорбиновую кислоту. Первая цифра 3 указывает, что акцептором водорода служит кислород; последняя цифра 3 — порядковый номер фермента в данном подклассе. Систематическое название — *L*-аскорбат: кислород оксидоредуктаза.

Аскорбатоксидаза катализирует окисление *L*-аскорбиновой

кислоты в дегидро-*L*-аскорбиновую кислоту в соответствии с реакцией:



Окисление *L*-аскорбиновой кислоты катализируется также ионами Cu^{2+} , но с незначительной скоростью. В этом случае образуется не вода, как при ферментативном окислении, а пероксид водорода.

В качестве функциональной группы аскорбатоксидаза содержит медь, поэтому она чувствительна к действию агентов, ингибирующих ферменты, в частности содержащих тяжелые металлы. Имеются и природные ингибиторы аскорбатоксидазы: аминокислоты (гликокол, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, цистеин), некоторые белки, карбоновые и оксикарбоновые кислоты (щавелевая, лимонная, винная), пектины, флавоноиды и дубильные вещества.

Темно-синий цвет фермента аскорбатоксидазы, выделенной в неочищенном состоянии, обусловлен наличием меди, содержание которой колеблется в пределах 0,24 %, оптимум pH фермента 5,6.

Полагают, что молекула фермента содержит 6 атомов меди, которые через $-\text{SH}$ -группы аминокислот прочно связаны с белком. Медь в ходе ферментативной реакции меняет свою валентность.

Аскорбатоксидаза является широко распространенным ферментом и найдена во многих высших растениях, где она присутствует в растворимых частях цитоплазмы. Кристаллическая аскорбатоксидаза также выделена из растительных источников. В животных тканях подобного фермента не обнаружено.

Этот фермент ответствен за разрушение витамина С при технологической переработке растительного материала, но в то же время он положительно влияет на окраску и аромат растительных продуктов, например соков, связывая кислород.

Нежелательное действие фермента можно предотвратить, подвергая сырье кратковременной тепловой обработке — бланшированию. Преимущество этого метода: не требуется внесения каких-либо добавок. Кроме того, он приводит к инактивированию практически всех ферментов (в том числе и полифенолоксидазы, нежелательные воздействия которой рассмотрены выше). Недостаток этого метода заключается в том, что необходимо довольно сильное нагревание растительного сырья, которое приводит к ухудшению

Handwritten text in a cursive script, likely a list or index, visible on the right edge of the page. The text is written in blue ink on a light-colored background.

Жирные кислоты с *цис-транс*- или *транс-транс*-конфигурацией двойных связей ферментом не окисляются.

Липоксигеназа широко распространена в растительном мире. Она найдена в пшенице и других злаках, в семенах масличных и бобовых растений. Самым богатым источником фермента являются соевые бобы.

Липоксигеназа получена в кристаллическом состоянии, она представляет собой солерастворимый белок (глобулин).

Оптимум pH фермента лежит в зоне от 6 до 7, оптимальная температура 20...30 °C.

Образующиеся гидропероксиды жирных кислот (органические перекиси) имеют высокую окислительную способность благодаря наличию перекисного кислорода и могут далее окислять ненасыщенные жирные кислоты, каротин, витамин А, аминокислоты и аскорбиновую кислоту. Липоксигеназа играет существенную роль в прогоркании жиров и жиросодержащих продуктов, в том числе получаемых из орехов, овса, муки, крупы и др.

В растениях ферментативное окисление высших ненасыщенных жирных кислот часто сопряжено с разрушением каротина, что приводит к его потере и обесцвечиванию продукта.

Образование свободных радикалов под действием ферментов приводит к разрушению соединений, определяющих аромат пищевых продуктов. Поэтому при переработке пищевого сырья и выработке из него продуктов важны ингибиторы липоксигеназы, которые взаимодействуют с образующимися свободными радикалами. Эти ингибиторы прекращают процесс окисления, обрывая цепь превращений радикалов. Таким ингибитором является используемый в качестве антиоксиданта токоферол. Фермент липоксигеназы можно инактивировать также термической обработкой продуктов.

Препараты липоксигеназы находят применение в пищевой технологии. Так, липоксигеназа применяется при производстве хлеба для получения очень белого мякиша. Действие липоксигеназы связано с одновременным окислением ею каротина и ненасыщенных жирных кислот кислородом воздуха.

Некоторое количество липоксигеназы содержится в пшенице и в некоторых фракциях муки, но после отделения пшеничного зародыша она остается в муке в незначительном количестве. Более богатым источником липоксигеназы является обезжиренная соевая или гороховая мука, которую добавляют для получения очень белого мякиша хлеба в количестве 0,5...1 % к массе муки.

Действие липоксигеназы приводит к нежелательным последствиям при длительном хранении различных продуктов переработки зерна. Ее отрицательное значение заключается в том, что при окислении ненасыщенных жирных кислот, содержащихся в муке и крупе, происходит образование гидропероксидов, которые затем окисляют различные вещества, и в первую очередь липиды, тем са-

мым придавая продуктам неприятные вкус и запах. Именно в этом заключается сущность процесса прогоркания муки и крупы.

В то же время на самых первых этапах хранения свежеполученной пшеничной муки липоксигеназа благотворно влияет на качество муки, ускоряя ее «созревание». Лишь позднее, когда мука «созрела», происходит ее прогоркание. Известно, что поступившая с мельницы пшеничная мука должна пройти отлежку в течение двух-трех недель для созревания. За данное время хлебопекарное качество муки улучшается, мука светлеет. По-видимому, созревание муки связано с первым этапом действия липоксигеназы на ненасыщенные жирные кислоты муки и образованием небольшого числа гидропероксидов.

В чем же проявляется благотворное действие липоксигеназы на хлебопекарные качества муки?

Образующееся при слабом действии липоксигеназы небольшое количество гидропероксидов жирных кислот «укрепляет» клейковину муки, улучшает ее физические свойства.

Липоксигеназа имеет большое значение в макаронной промышленности. Макароны изготавливают из специальной макаронной муки, которую получают из твердых сортов пшеницы. Активность липоксигеназы в муке имеет большое значение для цвета готовых макарон. Если липоксигеназа в зерне достаточно активна, то получают бледные макароны более низкого качества из-за обесцвечивания каротиноидов и других пигментов муки.

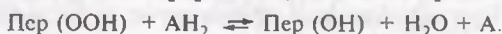
Пероксидаза (1.11.1.71). В подкласс 1.11, к которому принадлежит пероксидаза, входит ряд ферментов, использующих в качестве окислителей H_2O_2 .

Систематическое название фермента пероксидазы (1.11.1.71) — донор: H_2O_2 — оксидоредуктаза. Она катализирует реакцию



где в качестве ROOH могут быть пероксид водорода HOOH или органические пероксиды, т. е. она высокоспецифична в отношении акцептора водорода и совсем не специфична в отношении донора водорода. Подвергаться окислению могут многочисленные фенолы, аминифенолы, диамины, индофенолы, аскорбат и некоторые аминокислоты. Таким образом, пероксидаза является ферментом, обладающим относительной специфичностью.

Механизм действия пероксидазы может быть описан следующим образом:



Пероксидаза с пероксидом водорода образует промежуточное комплексное соединение, наличие которого было доказано спектрофотометрическими методами, в результате чего пероксид активируется и действует как акцептор водорода.

Пероксидаза — это двухкомпонентный фермент, простетическая группа которого содержит гем. Так как пероксидаза действует на фенолы, окисляя их, она наряду с полифенолоксидазой играет важную роль в дыхании растений.

Пероксидаза из разных источников отличается молекулярной массой: молекулярная масса пероксидазы из хрена 40 000 Да, а из молока 82 000 Да. Обычно препараты пероксидазы выделяют из хрена. Она относительно устойчива: нагревание при 85 °С в течение 30 мин инактивирует фермент только на 50 %. Фермент устойчив в широком диапазоне pH — от 4 до 12; оптимум пероксидазы хрена при pH 7; при pH между 6 и 8 сохраняется 70 % активности. Пероксидаза ингибируется веществами, образующими комплексные соединения с ионами тяжелых металлов.

Определение активности пероксидазы в молоке имеет большое значение в молочной промышленности: по наличию этого фермента можно судить о правильном проведении процесса пастеризации.

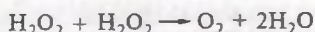
Для увеличения лежкости и сохранности перерабатываемых пищевых продуктов необходимо удалить или ингибировать пероксидазу наряду с инактивацией полифенолоксидазы.

В связи с тем что пероксидаза устойчива к действию повышенных температур, ее инаktivация представляет определенные трудности.

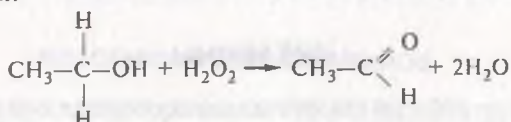
При ферментации чая и табака пероксидаза наряду с полифенолоксидазой способствует образованию окрашенных и ароматизированных компонентов.

Каталаза (1.11.1.6). Каталаза включена в подкласс 1.11 по той причине, что по структуре и свойствам она подобна пероксидазам, а также способна окислять ряд субстратов с участием пероксида водорода. Систематическое название — H_2O_2 — H_2O_2 -оксидоредуктаза.

Каталаза дегидрирует молекулу пероксида водорода. Отнятый от субстрата водород переносится на вторую молекулу пероксида водорода, образуя воду и кислород:



Таким образом, фермент окисляет одну молекулу пероксида водорода с одновременным восстановлением второй молекулы пероксида водорода до воды. Вместо пероксида водорода фермент может использовать в качестве субстрата и органические перекиси. Кроме того, донорами водорода могут служить метанол, этанол и другие спирты:



Каталаза — двухкомпонентный фермент, простетическая группа фермента содержит 4 гемаиновые группы, каждая из которых прочно

связана с белком. Катализ не сопровождается изменением валентности железа.

Каталаза найдена во всех клетках с аэробным типом обмена веществ. Роль каталазы связана с тем, что она защищает организм от вредного влияния пероксида водорода, образующегося при дыхании.

Практический интерес представляют каталазы, получаемые из плесневых грибов, так как они более устойчивы к действию рН, повышенной температуры и высокой концентрации пероксида водорода. Эта стабильность объясняется относительно малой молекулярной массой белков фермента.

В пищевой промышленности препараты каталазы применяются там, где желательна обработка пероксидом водорода, но через определенный срок H_2O_2 необходимо удалить. Так, каталаза используется для удаления избытка пероксида водорода при обработке молока в сыроварении, где H_2O_2 применяется в качестве консерванта.

Контрольные вопросы

1. Что такое ферменты?
2. Как действуют ферменты? Что такое: фермент-субстратный комплекс, активный центр фермента, индуцированное соответствие фермента и субстрата?
3. Какие существуют методы выделения ферментов?
4. Как оценивается активность фермента как катализатора?
5. Что такое холофермент, апофермент, кофермент, кофактор?
6. Какова роль белковой части фермента и его небелковой части (простетической группы) в процессе катализа?
7. Какие витамины входят в состав кофакторов (коферментов) ферментов? В каких биохимических реакциях они участвуют?
8. Какими свойствами обладают ферменты?
9. Какие существуют типы ингибиторов ферментативных реакций и каков механизм их действия?
10. Как образуется фермент-субстратный комплекс? Выведите уравнение скорости ферментативной реакции Михаэлиса—Ментен.
11. Какой принцип положен в основу классификации ферментов?
12. Сколько классов ферментов включает их классификация?
13. Какова роль окислительно-восстановительных ферментов и как они классифицируются?
14. Каковы компонентность, химическое строение, окисленные и восстановленные формы анаэробных (NAD^+ и $NADP^+$) и аэробных (FAD и FMN) дегидрогеназ?
15. Каковы механизм действия и строение оксидаз: дифенолоксидазы, липоксигеназы, пероксидазы и каталазы?
16. Что такое цепь переноса электронов?
17. Каковы механизм действия и строение системы цитохромов, убихинона, железосерных белков?
18. Какую роль играют окислительно-восстановительные ферменты в процессах пищевой технологии при переработке растительного сырья?

ВИТАМИНЫ

Витамины — это группа низкомолекулярных органических соединений различного химического происхождения. Витамины необходимы для нормального функционирования всех органов и систем, роста и развития организма в целом. Некоторые организмы, в

том числе и человек, не способны самостоятельно синтезировать витамины, поэтому должны получать их из внешних источников в готовом виде.

Витамины имеют общие характерные для них особенности:

1) биосинтез витаминов в основном происходит в растениях. В организмы человека и животных они поступают главным образом с пищей;

2) витамины биологически активны и необходимы для жизненных процессов в малых количествах;

3) недостаток или нарушение их ассимиляции приводит к развитию патологических процессов в виде гиповитаминозов — болезней, обусловленных недостаточным поступлением витаминов с пищей или плохим их усвоением, авитаминозов — болезней, возникающих при полном отсутствии их или при полном нарушении усвоения какого-либо витамина, и гипervитаминозов — болезней, связанных с поступлением в организм чрезвычайно больших количеств витаминов.

Действие витаминов основано на том, что, поступая в организм, они превращаются в свои активные формы, которые, как правило, являются коферментами или простетическими группами, входящими в состав важнейших ферментов и ферментных систем. Поэтому при отсутствии или недостатке витаминов нарушается нормальное развитие организма человека и животных и жизненно важные процессы либо приостанавливаются, либо не протекают совсем. Витамины в составе ферментов регулируют обмен веществ живых организмов.

Причины гипо- и авитаминозов у человека и животных обычно делят на экзогенные и эндогенные. К экзогенным (внешним) причинам относятся недостаточное поступление витаминов или их полное отсутствие в пище, т. е. причиной является недостаточное или неполноценное питание. К эндогенным (внутренним) причинам относятся: повышенная потребность в витаминах при некоторых физиологических состояниях (беременность, лактация); усиленный распад витаминов в кишечнике вследствие развития в нем микрофлоры; нарушение процесса всасывания витаминов, когда относительная недостаточность витаминов развивается при полноценном питании; болезни печени и поджелудочной железы, когда нарушается процесс всасывания липидов и, следовательно, в том числе усвоение жирорастворимых витаминов.

КЛАССИФИКАЦИЯ ВИТАМИНОВ

В зависимости от растворимости витамины делятся на жирорастворимые и водорастворимые. В приведенной ниже классификации витаминов указаны их буквенные обозначения, а также дается основной биологический эффект (иногда с приставкой *анти*-, ука-

зывающей на способность данного витамина предотвращать развитие соответствующего заболевания).

1. Жирорастворимые витамины

Витамин А (антиксерофтальмический).

Витамин D (антирахитический).

Витамин К₃ (антигеморрагический).

Витамин Е (витамин, способствующий размножению).

2. Водорастворимые витамины

Витамин В₁ (антианевритный).

Витамин В₂ (рибофлавин).

Витамин В₆ (антидерматитный).

Витамин В₁₂ (антианемический).

Витамин РР (антипелларгический).

Фолиевая кислота (антианемический).

Пантотеновая кислота В₃ (антидерматитный).

Биотин Н (антисеборейный).

Витамин С (антискорбутный).

Витамин Р (витамин проницаемости).

Как правило, витамины одного наименования представлены группой нескольких близких по химическому строению и биологическим свойствам соединений.

ЖИРОРАСТВОРИМЫЕ ВИТАМИНЫ

Витамины группы А. Витамин А (ретинол) известен в виде трех витаминов: А₁, А₂ и *цис*-формы витамина А₁. С химической точки зрения витамин А₁ представляет собой 20-атомный циклический непредельный одноатомный спирт, состоящий из шестичленного кольца (β-иона), двух остатков изопрена и первичной спиртовой группы (рис. 53).

Витамин А₂ отличается от А₁ наличием дополнительной двойной связи в кольце β-иона.

Витамины группы А существуют в виде стереоизомеров, несколько отличающихся по биологической активности. Витамины

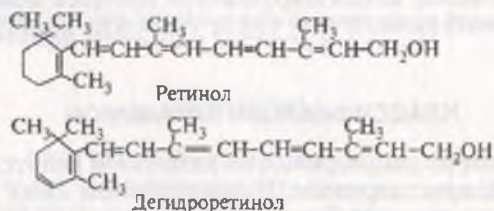


Рис. 53. Витамин А: ретинол и дегидроретинол

группы А хорошо растворимы в жирах и жировых растворителях: хлороформе, бензоле, ацетоне, эфире, спиртах и др. В организме человека и животных витамины группы А легко окисляются под действием специфических ферментов с образованием соответствующих *цис-транс*-альдегидов — ретиналей, т. е. альдегидов витамина А. Витамин А может откладываться в печени в форме более устойчивых сложных эфиров с уксусной или пальмитиновой кислотой. Запас этот при необходимости используется организмом.

Признаки недостаточности витамина А у человека и животных: торможение роста, похудание и общее истощение организма, сухость кожи, ксерофтальмия («сухие глаза»), сухость слизистых оболочек, стерильность самцов, «куриная слепота». Последняя используется для ранней диагностики недостаточности витамина А. «Куриная слепота» выражается в том, что организм теряет способность различать предметы в сумерках, хотя больные днем видят нормально.

Помимо гипо- и авитаминоза А известны случаи гипervитаминоза А. Жители Севера знают, что нельзя есть печень белого медведя, тюленя, моржа, в которых высокое содержание витамина А. При гипervитаминозе А наблюдается воспаление глаз, выпадение волос, общее истощение организма. При этом теряется аппетит, наблюдаются головные боли, бессонница, тошнота и рвота.

Распространение в природе и суточная потребность. Витамин А широко распространен в природе. Он содержится только в продуктах животного происхождения: в печени крупного рогатого скота, свиней, птиц, в желтке яиц, сливочном масле, мясе и рыбе. Особенно много свободного витамина А в жире печени морского окуня (35 %), трески, палтуса, акулы и тунца.

В растениях витамин А не встречается, но многие растения содержат провитамин А — каротиноиды, которые в организме человека и животных ферментативным путем могут превращаться в витамин А. Каротиноиды впервые выделены из моркови (от лат. «карота» — морковь). Известно три типа каротиноидов: α -, β - и γ -каротины, отличающиеся как по химическому строению, так и по биологической активности. Наибольшей биологической активностью обладает β -каротин, так как он содержит два β -иононовых кольца и при его гидролитическом распаде под действием фермента каротиназы (каротин-диоксигеназы) образуются две молекулы витамина А (рис. 54).

При гидролитическом расщеплении α - и γ -каротина образуется по одной молекуле витамина А, так как эти провитамины содержат по одному β -иононовому кольцу. Степень усвояемости каротиноидов и свободного витамина А зависит от содержания жиров в пище. β -Каротин придает моркови, тыкве, батату, апельсинам, персикам и другим овощам и фруктам характерный для них цвет. Каротиноиды

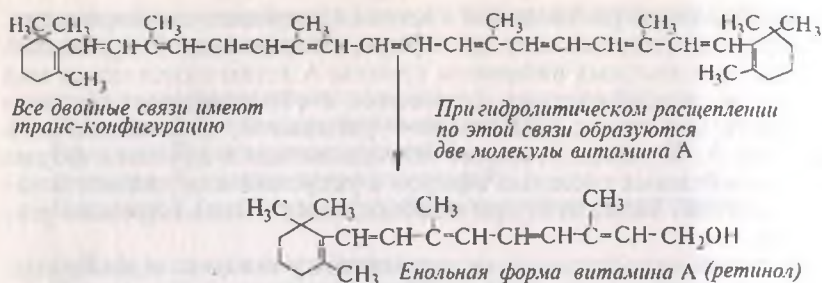


Рис. 54. Схема превращения β-каротина (провитамина А) в ретинол (витамин А)

наряду с хлорофиллом содержатся также во всех зеленых частях растений.

Из плодов довольно высокое содержание каротина лишь в облепихе и рябине (8,0 мг на 100 г), затем в черной смородине (0,7 мг на 100 г), в citrusовых (апельсинах 0,05; мандаринах 0,06; лимонах 0,01 мг/100 г), а также в персиках (0,4...0,5 мг) и гораздо меньше его в вишне, землянике, малине (не более 0,3 мг на 100 г). В других плодах и овощах содержание каротина не превышает 0,2 мг на 100 г или он содержится в следовых количествах.

В корнеплодах моркови на долю β-каротина приходится около 80 %, остальное — на долю α-каротина. В верхней, связанной с листьями части корнеплода содержание каротина всегда выше, чем в нижней части, а в периферийных тканях больше, чем во внутренних. Сорта моркови сильно отличаются по содержанию каротина: чем меньше в корнеплоде доля сердцевинки, тем выше общее содержание каротина. Количество каротина коррелирует с окраской корнеплода: в сортах с ярко-оранжевой окраской каротина больше, чем в сортах с более бледной окраской. Хорошим источником каротина являются некоторые сорта тыквы.

Однако оранжевая окраска плодов и овощей не всегда является признаком высокого содержания каротина. Так, оранжевая окраска citrusовых обусловлена наличием криптоксантина. Довольно часто оранжевая окраска каротиноидов маскируется другими пигментами, чаще хлорофиллом. Это наблюдается в петрушке, шпинате и шавеле. Каротин присутствует в зернах пшеницы и ржи. Содержание каротиноидов в семенах ржи снижается по мере созревания, а у семян пшеницы количество каротиноидов достигает максимума в фазе восковой спелости, а затем резко падает. В семенах пшеницы и ржи каротиноиды представлены в значительном количестве β-каротином и в меньшей степени α-каротином (около 10 %). В зерновке пшеницы β-каротин распространен неравномерно. Если в целом в зерновке содержится 0,02 мг β-каротина на 100 г, то наибольшее его количество содержится в зародышах и алевроновом слое (0,60 и 0,33 мг на 100 г соответственно). В пшеничной муке обнару-

жены следы β -каротина. Каротиноиды содержатся также в зерне кукурузы, причем больше всего у образцов с желтым зерном (6,5 мг на 1 кг).

При приготовлении пищи надо иметь в виду, что витамин А, как и каротин, устойчив к температуре в процессе варки, но чувствителен к свету и кислороду воздуха, поэтому продукты, содержащие этот витамин, теряют его при неправильном хранении. Витамин А и каротин включаются в обменные процессы только в том случае, если пища, содержащая их, одновременно содержит жир. Поэтому продукты, богатые витамином А, рекомендуется готовить с растительным маслом.

Суточная потребность витамина А для взрослого человека составляет от 1 до 2,5 мг, а β -каротина — от 2 до 5 мг. Основной тканью, где накапливается витамин А у человека, служит печень, содержащая в норме около 20 мг этого витамина на 100 г массы.

Физиологическая функция. Благодаря наличию в молекуле двойных связей витамин А может участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, образуя при этом пероксиды, которые, в свою очередь, повышают скорость окисления других соединений. Витамин А влияет на барьерную функцию кожи, слизистых оболочек, на проницаемость клеточных мембран и биосинтез их компонентов. Действие витамина А связывают с его вероятной причастностью к синтезу белка. Наиболее изучена функция витамина А в построении зрительного пигмента (родопсина).

При возбуждении зрительного пигмента — родопсина, представляющего комплекс белка и окисленной формы ретиналя — ретиналя, видимым светом его простетическая группа 11-*цис*-ретиналь поглощает световую энергию и в результате изомеризации, идущей в несколько стадий, превращается в *транс*-ретиналь (рис. 55). Процесс перехода из *цис*- в *транс*-форму возбуждает в зрительном нерве импульс, воспринимаемый мозгом как свет. Структура *транс*-ретиналя не соответствует активному центру белка опсина, поэтому он отделяется от белка и затем в ходе двух ферментативных реакций превращается в 11-*цис*-ретиналь, последний связывается с белком опсином и образует зрительный пигмент родопсин.

Витамины группы D (кальциферол). Эта группа витаминов представлена в виде нескольких соединений, отличающихся по строению и биологической активности. Для человека и животных активными препаратами являются витамины D_2 — эргокальциферол и D_3 — холкальциферол. В растениях содержатся провитамины витаминов группы D — фитостерины — метиленициклоартенол, кампестерин, ситостерин, стигмастерин, которые под действием ультрафиолетовых лучей с длиной волны 280...310 нм в организме животных и человека превращаются в витамины группы D.

С химической точки зрения фитостерины представляют собой

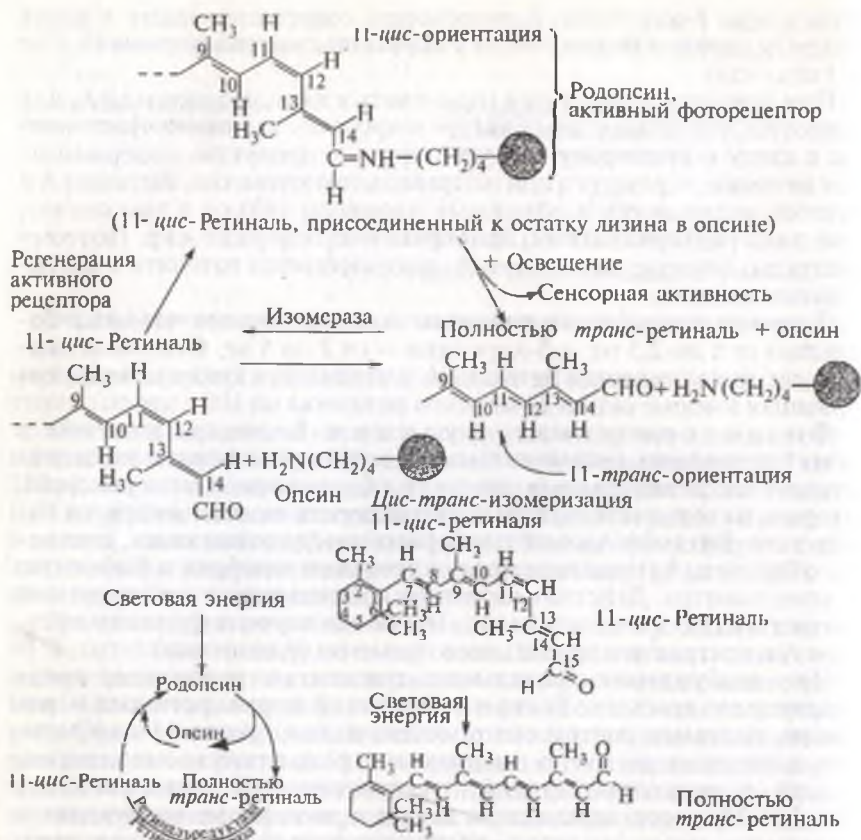


Рис. 55. Преобразование ретиная под действием световой энергии в родопсине

одноатомные ненасыщенные циклические спирты, в основе структуры которых лежит кольцо фенантрена (рис. 56).

Витамины группы D образуются в коже человека под действием света. Как видно из схемы (рис. 57), фотохимическое расщепление происходит в результате разрыва связи между 9-м и 10-м углеродными атомами кольца В (показано стрелкой) под действием УФ-лучей. В результате перестройки образуется витамин D₃.

Недостаток витамина D в рационе детей приводит к возникновению рахита, в основе которого лежат изменения фосфорно-кальциевого обмена и нарушение отложения в костной ткани фосфата кальция. Развивается остеомалация — размягчение костей; кости становятся мягкими и под тяжестью тела принимают уродливые формы. Признаки рахита у детей: плоский затылок, кривые ножки,

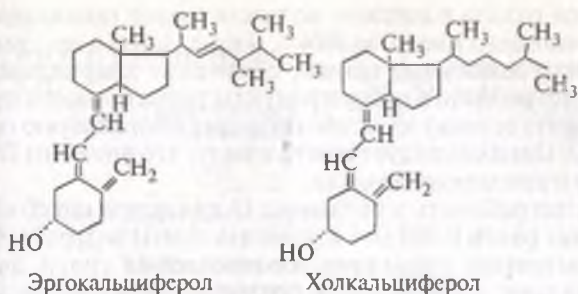


Рис. 56. Витамин D: эргокальциферол и холкальциферол

относительно большая голова, увеличенный живот (гипотония мышц), куриная грудка. При рахите у грудных детей происходит задержка появления первых зубов.

Недостаточность витамина D у детей вызывается в значительной степени дефицитом ультрафиолетовых лучей, способствующих образованию витамина D в коже из его предшественников.

У взрослых дефицит кальциферола вызывает потерю аппетита, плохой сон, раздражительность. Развивается кариес зубов, кости становятся хрупкими, возникают частые переломы, трудно заживающие. При D-авитаминозе нарушаются процесс всасывания кальция и фосфора в кишечнике и транспортировка фосфата кальция в костную ткань. Возможно нарушение фосфорилирования ряда органических соединений. Однако механизм действия витамина D на обмен фосфора и кальция до конца не расшифрован.

Распространение в природе и суточная потребность. Наибольшее количество витамина D содержится в продуктах животного происхождения: сливочном масле, желтке яиц, печени, жирах, в том числе в рыбьем жире. Из растительных продуктов наиболее богаты провитамином D растительные масла (подсолнечное, оливковое и др.); много витамина D в дрожжах. Для

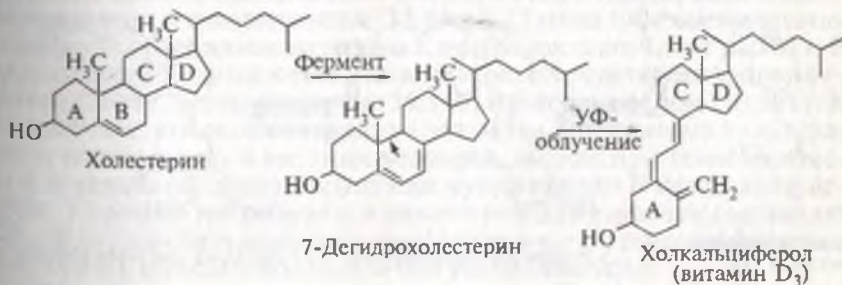


Рис. 57. Фотохимическое превращение холестерина в холкальциферол (витамин D₃)

профилактики рахита в детском возрасте кроме полноценного питания, включающего масло, молоко, жиры, мясо и др., рекомендуется применять солнечные ванны, облучение кварцевыми лампами, а также употреблять в пищу продукты растительного происхождения (листовую зелень), способствующие обогащению организма витамином D. Однако следует иметь в виду, что витамин D чувствителен к свету и кислороду воздуха.

Суточная потребность в витамине D для детей колеблется от 12 до 25 мкг (1 мкг равен 0,001 мг) в зависимости от возраста, физиологического состояния организма, соотношения солей фосфора и кальция в рационе. Если человек получает достаточную дозу ультрафиолетового облучения (солнечных лучей), у него нет необходимости в дополнительных количествах витамина D. У беременных женщин и кормящих матерей потребность в этом витамине возрастает в связи с повышенным обменом веществ.

Физиологическая функция. Хотя витамин D сам по себе не обладает биологической активностью, он служит предшественником 1,25-дигидроксихолкальциферола, который образуется из витамина D в коже, печени, почках, откуда он переносится в другие органы и ткани, главным образом в тонкий кишечник и кости, т. е. 1,25-дигидроксихолкальциферол выполняет роль гормона — вещества, синтезируемого в одном органе и регулирующего биологическую активность другой ткани (наиболее активно стимулирует сорбцию в кишечнике Ca^{2+} , а также фосфата и утилизацию Ca^{2+} при росте костей). Таким образом, витамин D служит предшественником гормона (рис. 58).

Витамины группы E. Витамин E (токоферол) также представляет группу близких по химическому строению соединений. Первоначально из масла пшеничных зародышей и из хлопкового масла было выделено вещество, которое оказалось необходимым для нормального размножения животных, предохраняя их от бесплодия. Отсюда витамин E получил свое название. Токоферол в переводе с греческого означает: «токос» — потомство и «феро» — нести.

В настоящее время известно 8 природных соединений, обладаю-

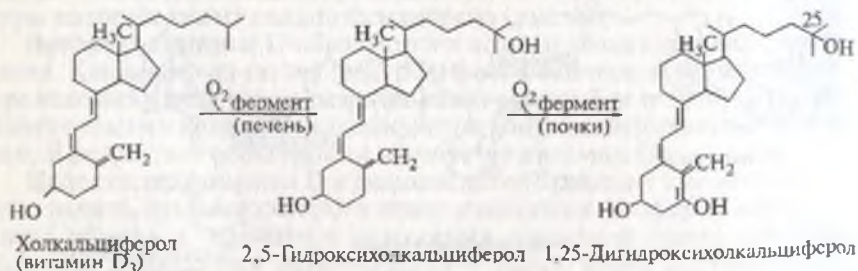


Рис. 58. Преобразование витамина D₃ в 1,25-дигидроксихолкальциферол

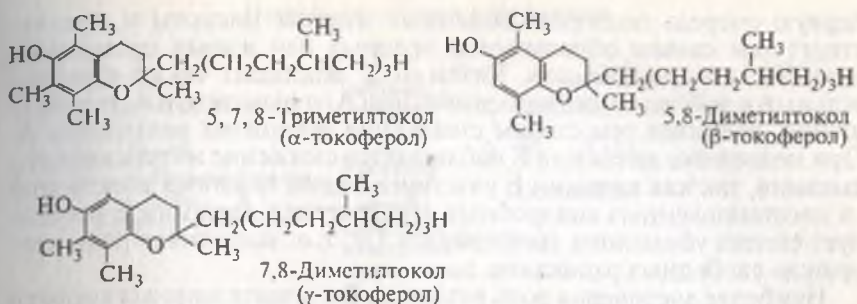


Рис. 59. Витамин Е: α -, β - и γ -токоферолы

щих биологической активностью витамина Е. Наиболее известным из них является α -токоферол (рис. 59).

Молекула токоферолов состоит из ароматического кольца и длинной изопrenoидной боковой цепи.

Молекулы различных токоферолов (α , β , γ и др.) отличаются друг от друга числом и расположением метильных групп в бензольном кольце.

При недостатке витамина Е наблюдаются шелушение кожи, мышечная слабость, дегенерация печени.

Человек получает достаточное количество витамина Е с растительными маслами. Недостаточность его отмечена в некоторых тропических странах, где основным источником пищи являются углеводы, тогда как жиры употребляются в незначительных количествах.

Распространение в природе и суточная потребность. Витамин Е широко распространен в природе. Важнейшим источником витамина Е для человека являются растительные масла (подсолнечное, оливковое, хлопковое, соевое, кукурузное и др.), а также листовые овощи — салат и капуста. В семенах злаков найдены следующие количества витамина Е (мг на 100 г): в пшенице — 6,02; ржи — 5,34; овсе — 2,80; кукурузе — 5,50. Наибольшие количества витамина Е содержатся в пшеничном зерне в зародыше и алейроновом слое: 15,84 и 5,77 мг на 100 г соответственно. В муке содержание витамина Е незначительно: 1,1 мг на 100 г. В зародышах пшеницы комплекс витамина Е представлен α -токоферолом (56 %), β -токоферолом (35,5 %) и γ -токоферолом (10,5 %). К сожалению, высокое содержание витамина Е в зерновых культурах мало используется в питании человека, так как при технологической переработке зерна в крупу или муку витамин Е переходит в отруби. Суточная потребность в витамине Е для взрослых составляет 20...30 мг, при большой нагрузке (беременности, тяжелом физическом труде), а также с возрастом она увеличивается.

Физиологическая функция. Витамин Е — один из самых сильных антиоксидантов. Он предохраняет от окисления в

первую очередь полиненасыщенные жирные кислоты и препятствует тем самым образованию вредных для живых организмов органических пероксидов. Витамин Е защищает также чувствительный к действию кислорода витамин А от окислительного разрушения, усиливая тем самым снабжение организма витамином А. При недостатке витамина Е наблюдается снижение интенсивности дыхания, так как витамин Е участвует в цепи переноса электронов от восстановленных анаэробных дегидрогеназ. Витамин Е регулирует синтез убихинона (кофермента Q), т. е. выполняет роль «ловушки» свободных радикалов.

Наиболее достоверна роль витамина Е в защите жирных кислот в составе липидов клеточных биомембран от окислительного разрушения, нарушающего нормальное функционирование мембранных структур клетки.

Витамины группы К. Витамин К (нафтохинон) представлен двумя соединениями. К группе витаминов К относятся два типа хинонов (витамины K_1 и K_2) с боковыми цепями, представленными изопреновыми звеньями, в основе циклической структуры которых лежит кольцо 1,4-нафтохинона. Витамин K_1 — это филлохинон-4, а витамин K_2 — менахинон-6. Витамин K_1 впервые выделен из люцерны, витамин K_2 — из рыбной муки, где он синтезировался микроорганизмами.

Витамин K_1 (филлохинон-4) обнаружен в растениях. Он имеет боковую цепь из четырех изопреновых единиц (рис. 60).

Витамин K_2 (менахинон-6) обнаружен у животных, он содержит в боковой цепи шесть изопреновых единиц, в каждой из которых имеется двойная связь.

При авитаминозе К возникают самопроизвольные кровотечения (носовые кровотечения, внутренние кровоизлияния). Кроме этого любые повреждения кровеносных сосудов при авитаминозе К могут привести к обильным кровотечениям. У человека авитаминоз К встречается реже, чем другие авитаминозы. Это объясняется тем, что смешанная пища содержит довольно много витамина К; кроме того, витамин К синтезируется клеточной микрофлорой кишечника в количестве, достаточном для предотвращения К-авитаминоза. Несколько по-иному обстоит дело у грудного ребенка. В первые дни жизни у него еще нет бактерий в кишечнике, поэтому витамин К должен поступать к нему с материнским молоком.

Распространение в природе и суточная потребность. Наиболее богаты витамином К зеленые листья

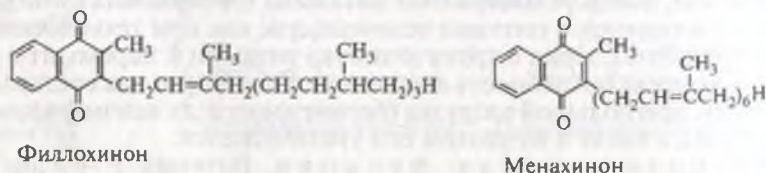


Рис. 60. Витамин К: филлохинон и менахинон

Посттрансляционная модификация

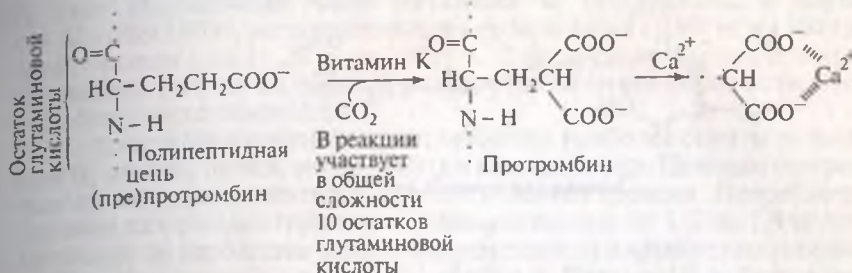


Рис. 61. Схема участия витамина К в образовании протромбина

каштана, крапивы, люцерны, овощи — капуста, шпинат, тыква, зеленые томаты, растительное масло, ягоды рябины. Из животных продуктов он содержится только в печени свиньи. Суточная потребность в витамине К для человека не установлена, так как он синтезируется микрофлорой кишечника.

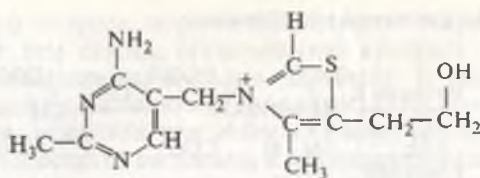
Физиологическая функция. Витамин К принимает участие в механизме свертывания крови. Он необходим для нормального образования в плазме крови белка протромбина, являющегося неактивным предшественником тромбина — фермента, превращающего белок плазмы крови фибриноген в фибрин — нерастворимый волокнистый белок, способствующий формированию сгустка крови. Чтобы протромбин мог активироваться и превратиться в тромбин, он должен связывать ионы Ca^{2+} . При недостатке витамина К в организме животных синтезируются дефектные молекулы протромбина, которые не могут связывать ионы Ca^{2+} (рис. 61).

Витамины группы К выдерживают температуру до 120°C , но разрушаются щелочами, кислотами, а также под действием света и кислорода воздуха.

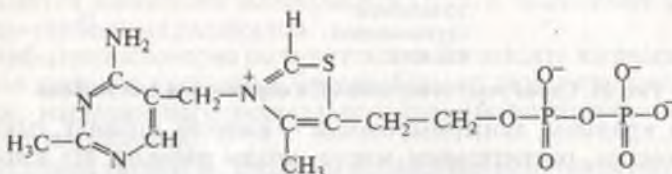
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ВИТАМИНЫ

Витамин В₁ (тиамин, аневрин). В структуре молекулы витамина В₁ содержится бициклическая система, состоящая из пиримидинового и тиазольного, содержащего азот и серу, колец. В тканях животных витамин В₁ присутствует главным образом в виде кофермента — тиаминпирофосфата (рис. 62).

Водные растворы тиамина в кислой среде выдерживают нагревание до высоких температур без снижения биологической активности. В нейтральной и щелочной средах витамин В₁ быстро разрушается при нагревании. Этим объясняется частичное или полное разрушение тиамина при кулинарной обработке пищи, в частности при выпечке теста с добавлением соды или карбоната аммония. Витамин В₁ чувствителен к свету и кислороду воздуха, распадается под действием ультрафиолетовых лучей. Биологически активной формой витамина В₁ является его пирофосфорный эфир — тиаминпи-



Тиамин (витамин В₁)



Тиаминпирофосфат (кофермент)

Рис. 62. Витамин В₁: тиамин и тиаминпирофосфат (кофермент)

рофосфат, в образовании которого принимают участие АТФ, ионы магния и специфический фермент тиаминкиназа, присутствующий в дрожжах и животных тканях.

При отсутствии в рационе питания тиамина развивается тяжелое заболевание бери-бери, широко распространенное в ряде стран Азии и Индокитая, где население питается в основном полированным рисом. Для этой болезни характерны быстрая потеря веса, плохое самочувствие, отсутствие аппетита, пониженная умственная и физическая работоспособность, нервозность и различные неврологические расстройства (полиневриты).

В Азии в XIX в. и начале XX в. болезнь бери-бери была причиной смерти тысяч людей, употребляющих в пищу полированный рис (рисовую крупу). В отрубях, которые удаляются в процессе полирования риса, содержится практически весь присутствующий в рисе тиамин.

Распространение в природе и суточная потребность. В связи с тем что витамин В₁ выполняет важную функцию в обмене углеводов, он присутствует практически во всех живых организмах. Основное количество его человек получает с растительной пищей. Много витамина В₁ содержится в дрожжах, в пшеничном хлебе из муки грубого помола, в оболочке и зародыше семян зерновых культур, сое, горохе, фасоли, гораздо меньше — в картофеле, капусте, моркови. Содержание тиамин по мере созревания зерна пшеницы увеличивается, и в период полной спелости его количество достигает максимума. В зерне мягких пшениц во все периоды развития витамина В₁ содержится больше, чем в зерне твердых пшениц. В спелом зерне тиамин находится преимущественно в свободном состоянии. В 1 кг спелого зерна свободного витамина В₁ содержится 5,4 мг, связанного (в виде гидрохлорида) —

0,15 мг. Наибольшая часть витамина В₁ обнаружена в щитке (14,82 мг на 100 г), незначительная — в зародыше (1,90 мг на 100 г) и алейроновом слое (1,20 мг на 100 г). Содержание витамина В₁ в муке составляет 0,09 мг на 100 г, и по мере увеличения сортности муки его содержание снижается.

Из продуктов животного происхождения наиболее богаты витамином В₁ печень, почки, мозги, желтки яиц и молоко. Ценным природным источником витамина В₁ являются пивные дрожжи. Потребление тиамина для разных групп населения составляет от 1,3 до 1,9 мг/сут. Особенно он необходим в период беременности и кормления ребенка.

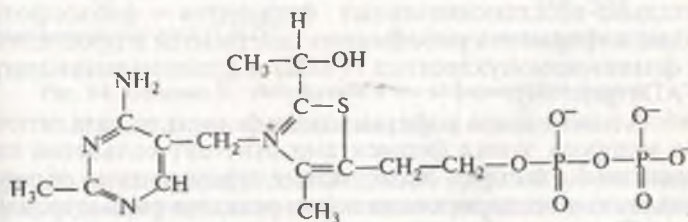
Физиологическая функция. Витамин В₁ в форме тиаминпирофосфата является коферментом — простетической группой фермента пируватдекарбоксилазы, который катализирует декарбоксилирование пировиноградной кислоты $\text{CH}_3\text{—COCOON}$. Пировиноградная кислота, образующаяся на первом этапе процесса дыхания — при гликолизе, является ключевым веществом диссимилиации углеводов. При недостатке в пище витамина В₁ фермент, декарбоксилирующий пировиноградную кислоту, не образуется, повышается концентрация этой кислоты в крови и тканях, оказывая нежелательное воздействие на нервную систему всего организма.

Витамин В₁ также входит в состав ферментного комплекса, катализирующего окислительное декарбоксилирование кетокислот в реакциях цикла Кребса, например α -кетоглutarовой.

Тиаминпирофосфат служит коферментом в ряде других ферментативных реакций. В этих реакциях тиаминпирофосфат выполняет роль промежуточного переносчика «активной» ацетальдегидной группы, которая ковалентно связана с тиазоловым кольцом (рис. 63).

Образовавшееся промежуточное соединение — оксиэтиламинпирофосфат, переносящее ацетальдегидную группу, существует очень короткое время, гидроксизтильная группа быстро отщепляется от кофермента в виде ацетальдегида.

В состав всех этих ферментов витамин В₁ входит в виде своих фосфорных эфиров — тиаминпирофосфатов. Так как тиаминпиро-



α -Гидроксизтиаминпирофосфат
(промежуточная форма, переносящая «активную»
ацетальдегидную группу)

Рис. 63. Тиаминпирофосфат с переносимой им ацетальдегидной группой

фосфаты при различных коферментных функциях всегда связаны с белковой частью фермента, то они являются простетическими группами ферментов.

Витамин В₂. Витамин В₂, или рибофлавин, является компонентом флавиновых нуклеотидов. В молекулу рибофлавина входит гетероциклическое соединение изоаллоксазин, к которому присоединен пятиатомный спирт рибит.

Рибофлавин хорошо растворим в воде, устойчив в кислых растворах, но легко разрушается в нейтральных и щелочных растворах, устойчив к кислороду воздуха и высокой температуре (не выше 120 °С).

При недостатке рибофлавина наблюдается ухудшение аппетита, снижение веса, выпадение волос. Специфическими для В₂-авитаминоза являются воспалительные процессы слизистых оболочек — языка, губ, особенно в уголках рта, ухудшение зрения. У людей при недостатке витамина В₂ часто развивается мышечная слабость, слабость сердечной мышцы, быстрая утомляемость, возникают бессонница и неврастенические симптомы.

Распространение в природе и суточная потребность. Рибофлавин широко распространен в природе. Он содержится почти во всех животных тканях и растениях. Высокое содержание его в хлебопекарных и пивных дрожжах. Для обеспечения суточной потребности в витамине В₂ важное значение имеют такие продукты питания, как печень, почки, сердце, мясо, рыба, молоко, сыр, яйца, свежие овощи, семена злаков, хлеб из муки грубого помола.

В семенах пшеницы содержится 1,2 мг свободного и 2,3 мг связанного с белком витамина В₂, в семенах кукурузы — соответственно 1,4 и 4,4 мг на 1 кг. Основное количество витамина В₂ в зерне пшеницы приходится на долю зародыша (1,10 мг на 100 г) и алейронового слоя (0,63 мг на 100 г).

Потребность человека в рибофлавине составляет 2...4 мг/сут. В период беременности и кормления ребенка следует повышать дозы витамина В₂.

Физиологическая функция. Рибофлавин принимает непосредственное участие в обмене веществ, входя в состав молекул окислительно-восстановительных ферментов — флавопротеинов. В качестве кофермента рибофлавин содержится в простетической группе флавиномононуклеотида (FMN) и флавинадениндинуклеотида (FAD) (рис. 64).

В рибофлавине и его коферментных формах за каталитический перенос водорода этими ферментами отвечает кольцевая система изоаллоксазина, которая легко может подвергаться обратимому гидрированию и дегидрированию (эти реакции рассмотрены ранее в разделе «Ферменты»).

Витамин В₆. Группа витамина В₆ включает три активные формы: пиридоксин, пиридоксаль и пиридоксамин. Все они обладают функциями витамина В₆ (рис. 65).

Являясь производными оксипиридина, эти соединения отлича-

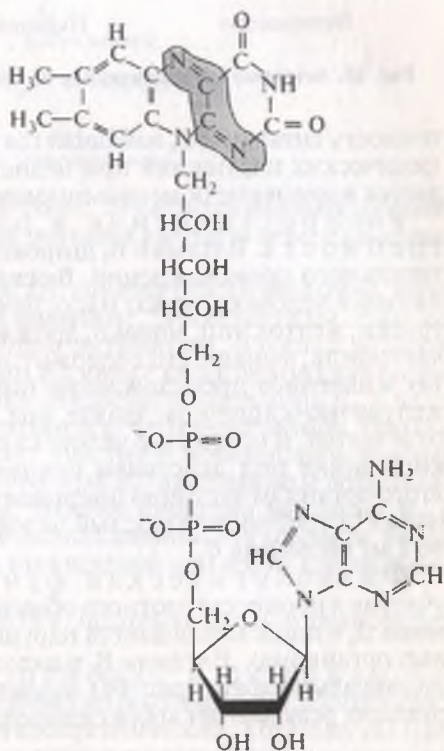
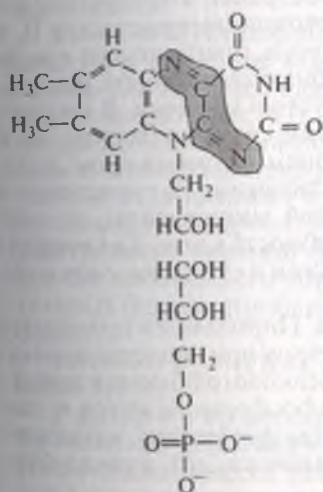
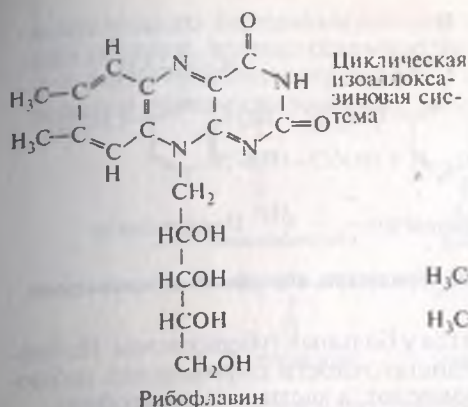


Рис. 64. Витамин В₂: рибофлавин и его коферментные формы:

FMN и FAD (реакционноспособная группа выделена фоном)

ются друг от друга лишь функциональной группой в 4-м положении. Под термином «пиридоксин» понимают смесь всех трех соединений. Водные растворы витамина В₆ устойчивы по отношению к кислотам и щелочам, теплу и свету, хотя препараты витамина В₆ чувствительны к свету, особенно к действию ультрафиолетовых лучей. Отсутствие или недостаток витамина В₆ приводит к возникновению кожных заболеваний (дерматитов) у грудных детей. Недоста-

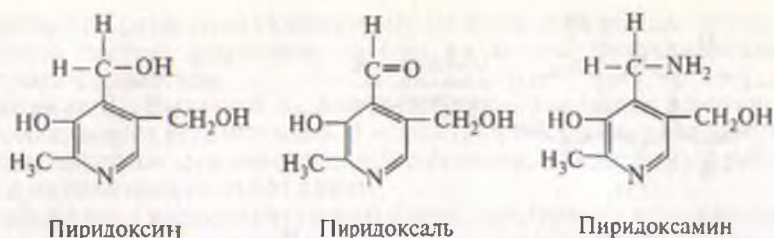


Рис. 65. Активные формы витамина В₆: пиридоксин, пиридоксаль и пиридоксамин

точность витамина В₆ наблюдается у больных туберкулезом. Из биохимических нарушений при недостаточности пиридоксина наблюдается нарушение обмена аминокислот, в частности триптофана.

Распространение в природе и суточная потребность. Витамин В₆ широко распространен в продуктах растительного происхождения. Важными источниками витамина В₆ в питании человека служат мясо, печень, почки, мозги, печень и икра трески, желток яиц, молоко, дрожжи, хлебные злаки, горох, фасоль, картофель; меньше его содержится в капусте и моркови. В продуктах животного происхождения пиридоксин связан с белком, но в желудочно-кишечном тракте под действием ферментов он легко отделяется. В организме человека синтез витамина В₆ происходит в кишечнике под действием специфической микрофлоры, за счет этого организм частично покрывает потребность в нем. Для восполнения потребности взрослый человек должен в сутки получать около 2 мг витамина В₆.

Физиологическая функция. Пиридоксин принимает участие в процессах азотного обмена. Поэтому при недостатке витамина В₆ в пище наблюдается нарушение белкового обмена в животных организмах. Витамин В₆ в виде своего фосфорного эфира — пиридоксальфосфата (рис. 66) входит в состав ферментов, катализирующих реакции декарбоксилирования аминокислот, а также фер-

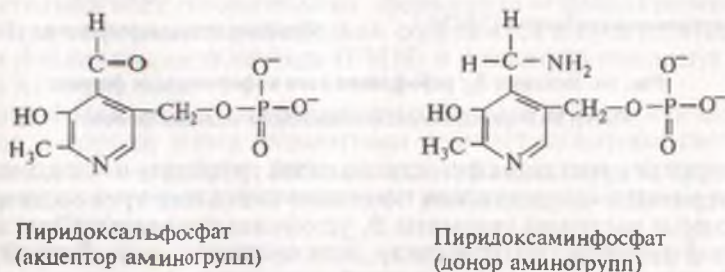
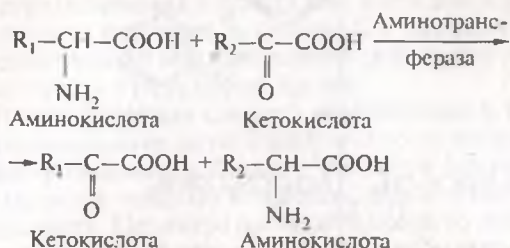


Рис. 66. Коферментные формы витамина В₆: пиридоксальфосфат и пиридоксаминфосфат

ментативного переаминирования кислот аминотрансферазой. Таким образом, пиридоксальфосфат является простетической группой ферментов аминотрансфераз (трансаминаз), катализирующих реакцию переаминирования:



В настоящее время известно более 20 пиридоксальных ферментов, катализирующих ключевые реакции азотного обмена в живых организмах.

Витамин В₁₂ (цианкобаламин, антианемический витамин). Витамин В₁₂ в структуре молекулы содержит трехвалентный атом кобальта. Он является единственным витамином, в состав которого входит металл (рис. 67). Витамин В₁₂ имеет характерную для соединений кобальта розовую окраску. Недостаток витамина В₁₂ у человека и животных приводит к развитию злокачественной анемии, так как этот витамин принимает участие в образовании красных кровяных телец крови. Кроме того, при В₁₂-авитаминозе возникают расстройства нервной системы. Важное свойство витамина В₁₂ — это его способность повышать использование организмом растительных белков, приближая их по пищевой ценности к животному белку.

Витамин В₁₂ нестоек к кислотам, щелочам, свету и температуре выше 210 °С.

Распространение в природе и суточная потребность. Витамин В₁₂ — единственный витамин, синтез которого осуществляется только микроорганизмами. Поэтому он найден лишь в продуктах животного происхождения, так как синтезируется микроорганизмами в пищеварительном тракте животных, и продуктах обмена микроорганизмов. В питании человека важным источником витамина В₁₂ являются печень (100 мкг на 100 г печени), почки, желтки яиц, рыба и молоко. В организме человека этот витамин накапливается в печени, в которую он поступает с животной пищей или синтезируется микрофлорой кишечника при условии, что кобальт поступает в организм человека с пищей.

Потребность взрослого человека в витамине В₁₂ составляет 2,5...5 мкг/сут.

Физиологическая функция. Витамин В₁₂ входит в состав ряда ферментативных систем в качестве кофермента (простетической группы). Причем в построении этих ферментов участвует

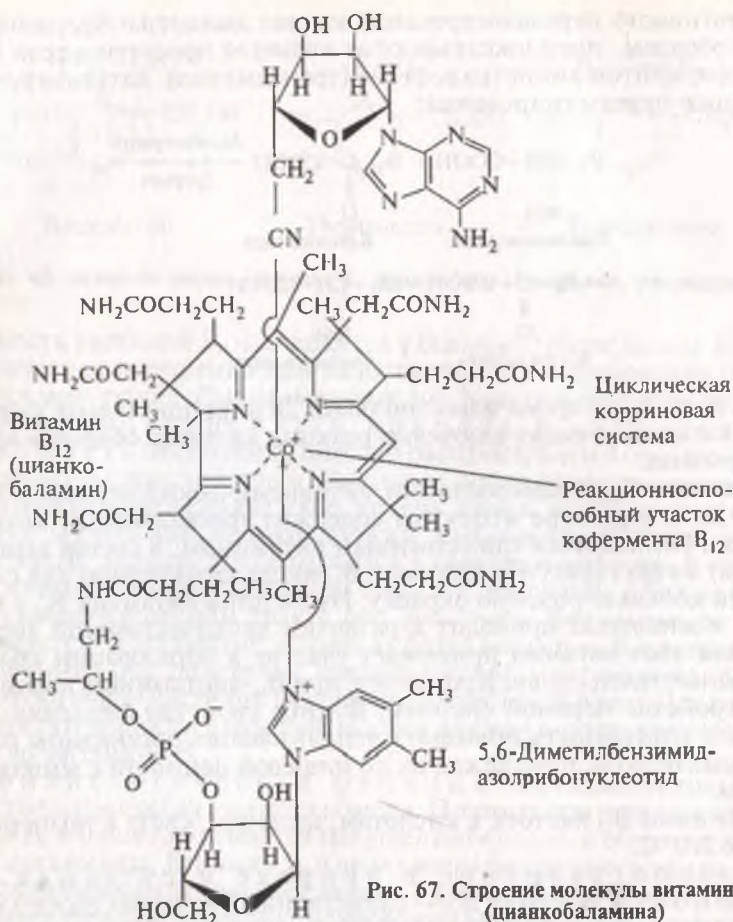


Рис. 67. Строение молекулы витамина B₁₂ (цианкобаламина)

не свободный витамин B₁₂, а его производные, называемые B₁₂-коферментами: метилкобаламин в цитоплазме клетки и дезоксиаденозилкобаламин в митохондриях. Превращение витамина B₁₂ в B₁₂-коферменты в организме происходит при участии специальных ферментов.

Метилкобаламин принимает участие в качестве переносчика метильной группы при синтезе метионина, нуклеотидов и нуклеиновых кислот. При недостатке метилкобаламина синтез нуклеиновых кислот нарушается, что имеет особое значение для кроветворной ткани, в которой процесс деления клеток идет с высокой интенсивностью. При B₁₂-авитаминозе клетки — предшественники эритроцитов разрушаются еще в костном мозге, количество эритроцитов резко снижается, наступают глубокие изменения и в других тканях.

Другая группа реакций, в которых участвуют B_{12} -кофермент — дезоксиаденозилкобаламин заключается в метаболизме метилмалоновой кислоты, образующейся из жирных кислот с нечетным числом атомов углерода и из аминокислот с разветвленной углеродной цепью. Метилмалоновая кислота токсична для нервной ткани. К другим реакциям с участием витамина B_{12} , например, относится реакция ферментативного восстановления рибонуклеотидов до дезоксирибонуклеотидов и некоторые другие.

Витамин РР (никотиновая кислота, никотинамид, ниацин). Витамин РР получил название антипеллагрического витамина, так как в его отсутствие развивается болезнь пеллагры (шершавая кожа), при этом поражаются кожные покровы (дерматиты), нарушается нервная деятельность. Пеллагра распространена во многих районах мира, где люди питаются кукурузой и мало едят мяса, яиц, молока.

Дерматиты поражают те участки кожи, которые подвержены влиянию прямых солнечных лучей: тыльную поверхность рук, шею, лицо; кожа становится красной, затем коричневой и шершавой. Поражение кишечника выражается в появлении тошноты, болей в области живота, поноса, обезвоживании организма. Наблюдается также поражение мозга, что проявляется в головных болях, головокружении, повышенной раздражительности, депрессии. У детей при пеллагре отмечаются остановка роста, уменьшение веса.

Никотиновая кислота и никотинамид и в кристаллическом виде, и в водных растворах устойчивы к действию кислорода воздуха, света, повышенных температур, они устойчивы в кислой, но неустойчивы в щелочной среде. В сильнокислотных и щелочных растворах при нагревании никотинамид гидролизуетсся с образованием никотиновой кислоты. Оба эти вещества обладают одинаковой витаминной активностью. Никотиновая кислота в организме переходит в форму амида.

Распространение в природе и суточная потребность. Никотиновая кислота также относится к витаминам, широко распространенным в растительных и животных организмах. В основном она содержится в мясе, печени, почках, рисе, хлебе, картофеле и других продуктах. Потребность взрослого человека в витамине РР составляет 15...25 мг/сут.

Физиологическая функция. Физиологическая роль витамина РР связана с его участием в форме коферментов никотинамидадениндинуклеотида (NAD^+) и никотинамидадениндинуклеотидфосфата ($NADP^+$) в окислительно-восстановительных реакциях, катализируемых анаэробными дегидрогеназами.

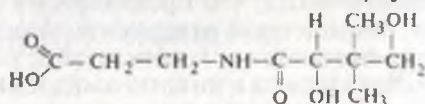
Эти коферменты могут находиться как в окисленной (NAD^+ и $NADP^+$), так и в восстановленной ($NADH + H^+$ и $NADPH + H^+$) формах. Никотинамидный компонент этих коферментов играет роль промежуточного переносчика гидрид-иона (H^-), который отщепляется от субстрата под действием специфических дегидрогеназ (эти реакции были рассмотрены ранее в разделе «Ферменты»).

Пантотеновая кислота (витамин В₃). Пантотеновая кислота в химическом отношении является соединением β-аланина и α-, γ-дигидроксипантотеновой кислоты (рис. 68).

Пантотеновая кислота представляет собой вязкую светло-желтую маслянистую жидкость, хорошо растворимую в воде. Она малоустойчива при нагревании и легко гидролизруется по месту пептидной связи действием слабых кислот и щелочей. Поэтому она известна только в виде солей кальция и натрия.

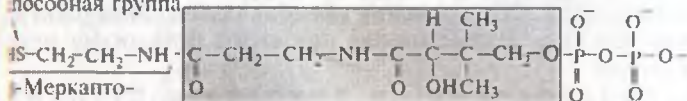
При недостатке или отсутствии пантотеновой кислоты у человека и животных развиваются дерматиты, поражения слизистых оболочек, происходят изменения желез внутренней секреции, нервной системы, сердца, почек, прекращается рост, снижается аппетит, истощается организм. Все это указывает на исключительно важную биологическую роль пантотеновой кислоты.

Пантотеновая кислота распространена в природе и суточная потребность человека. Основным пищевым источником пантотеновой кислоты человека являются печень, почки, мышцы, мозги, яичный желток, а также дрожжи, злаки и другие растения, в первую очередь пшеница. Пантотеновая кислота синтезируется в кишечнике. Потребность человека в пантотеновой кислоте 10 мг/сут.



Пантотеновая кислота

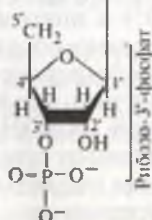
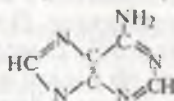
Реакционно-способная группа



β-Меркапто-тиамин

Пантотеновая кислота

Аденин



Рибозо-5'-фосфат

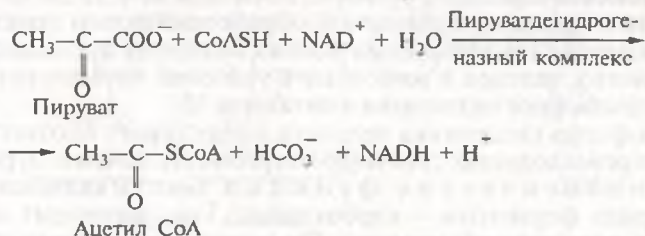
Кофермент А

Рис. 68. Пантотеновая кислота и кофермент А

Физиологическая функция. Пантотеновая кислота участвует в молекуле кофермента А (CoA).

В основе структуры CoA лежит аденозин-3,5-дифосфат, соединенный с остатком пантотеновой кислоты, азот которой, в свою очередь, связан с остатком тиоэтиламина. Реакционноспособным участком молекулы CoA в биохимических реакциях является —SH-группа, поэтому кофермент А обозначают также в виде CoA—SH.

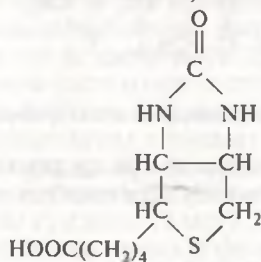
Кофермент А активирует слабореакционноспособные карбоновые кислоты. Взаимодействуя с карбоновыми кислотами, он образует тиоэфиры, выделяемые при гидролизе энергию 33,6 кДж/моль.



CoA принимает непосредственное участие в биосинтезе и β -окислении жирных кислот, в окислительном декарбоксилировании α -кетокислот в цикле лимонной кислоты (цикле Кребса), в биосинтезе жирных кислот, нейтральных липидов, фосфолипидов и других веществ. Наибольшее значение в синтезах имеет ацетил-CoA, так как именно на стадии образования ацетил-CoA происходит перекрещивание путей обмена жиров, углеводов и ряда аминокислот.

Ацетил-CoA в цикле лимонной кислоты окисляется до CO_2 и H_2O с оптимальным энергетическим выходом за счет синтеза АТФ.

Биотин (витамин B_7 , витамин Н, биос II). Биотин в химической структуре имеет имидазольное кольцо, содержащее серу:



Биотин

Это слабая одноосновная кислота, стабильная в кристаллическом состоянии при t до 100°C , в растворе устойчивая к нагреванию и действию разбавленных кислот, щелочей и кислороду воздуха.

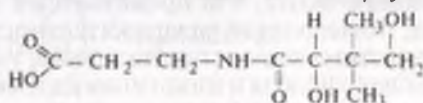
При недостатке биотина у животных и человека наблюдается депигментация кожи, развиваются дерматиты (отсюда происходит одно из названий биотина — витамин Н — от немецкого слова naut —

Пантотеновая кислота (витамин В₃). Пантотеновая кислота в химическом отношении является соединением β-аланина и α-, γ-дигидрокси-β, β-диметилмасляной кислоты (рис. 68).

Пантотеновая кислота представляет собой вязкую светло-желтую маслянистую жидкость, хорошо растворимую в воде. Она малоустойчива при нагревании и легко гидролизуется по месту пептидной связи под действием слабых кислот и щелочей. Поэтому она известна главным образом в виде солей кальция и натрия.

При недостатке или отсутствии пантотеновой кислоты у человека и животных развиваются дерматиты, поражения слизистых оболочек, происходят изменения желез внутренней секреции, нервной системы, сердца, почек, прекращается рост, снижается аппетит, истощается организм. Все это указывает на исключительно важную биологическую роль пантотеновой кислоты.

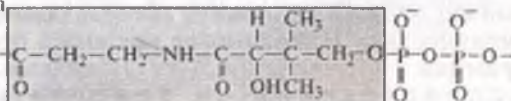
Распространение в природе и суточная потребность. Основным пищевым источником пантотеновой кислоты для человека являются печень, почки, мышцы, мозги, яичный желток, а также дрожжи, злаки и другие растения, в первую очередь бобовые. Пантотеновая кислота синтезируется в кишечнике. Потребность человека в пантотеновой кислоте 10 мг/сут.



Пантотеновая кислота

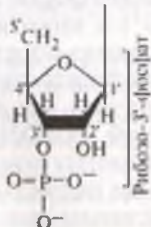
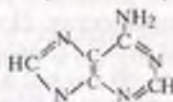
Реакционно-
способная группа

HS-CH₂-CH₂-NH-
β-Меркапто-
этиламин



Пантотеновая кислота

Аденин



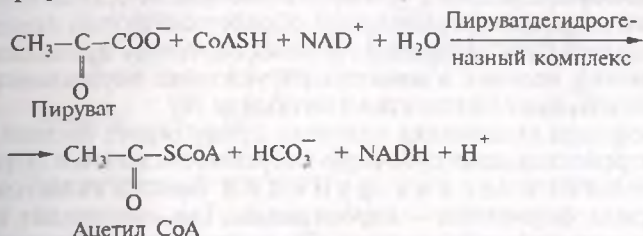
Кофермент А

Рис. 68. Пантотеновая кислота и кофермент А

Физиологическая функция. Пантотеновая кислота участвует в молекуле кофермента А (CoA).

В основе структуры CoA лежит аденозин-3,5-дифосфат, соединенный с остатком пантотеновой кислоты, азот которой, в свою очередь, связан с остатком тиоэтиламина. Реакционноспособным участком молекулы CoA в биохимических реакциях является —SH-группа, поэтому кофермент А обозначают также в виде CoA—SH.

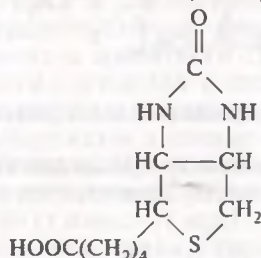
Кофермент А активирует слабореакционноспособные карбоновые кислоты. Взаимодействуя с карбоновыми кислотами, он образует тиоэфиры, выделяемые при гидролизе энергию 33,6 кДж/моль.



CoA принимает непосредственное участие в биосинтезе и β-окислении жирных кислот, в окислительном декарбоксилировании α-кетокислот в цикле лимонной кислоты (цикле Кребса), в биосинтезе жирных кислот, нейтральных липидов, фосфолипидов и других веществ. Наибольшее значение в синтезах имеет ацетил-CoA, так как именно на стадии образования ацетил-CoA происходит перекрещивание путей обмена жиров, углеводов и ряда аминокислот.

Ацетил-CoA в цикле лимонной кислоты окисляется до CO₂ и H₂O с оптимальным энергетическим выходом за счет синтеза АТФ.

Биотин (витамин В₇, витамин Н, биос II). Биотин в химической структуре имеет имидазольное кольцо, содержащее серу:



Биотин

Это слабая одноосновная кислота, стабильная в кристаллическом состоянии при t до 100 °С, в растворе устойчивая к нагреванию и действию разбавленных кислот, щелочей и кислороду воздуха.

При недостатке биотина у животных и человека наблюдается депигментация кожи, развиваются дерматиты (отсюда происходит одно из названий биотина — витамин Н — от немецкого слова haut —

кожа), нервные расстройства, происходит торможение роста, у птиц снижается яйценоскость и ухудшается оперение.

Распространение в природе и пищевых продуктах. Биотин содержится почти во всех животных и растительных продуктах в виде комплексного соединения с белком. Комплекс гидролизуется под действием кислот и ферментов, в частности папаина.

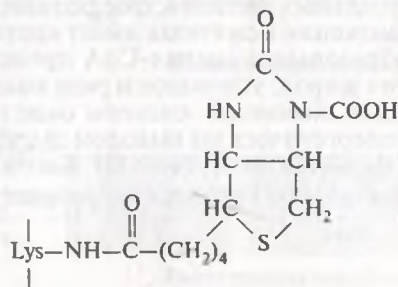
Содержание биотина в пищевых продуктах (мкг на 100 г продукта): в пшеничном хлебе 4,8; овсяной крупе 20,0; соевых семенах 60,0; куриных яйцах 28,0; молоке 3,0; печени и почках от 80 до 140.

Потребность взрослого человека в биотине от 0,15 до 0,3 мг/сут.

Так как в процессе кулинарной обработки биотин практически не разрушается (при кипячении молока потери не превышают 10 % от исходного), человек и животные в условиях нормального питания не испытывают недостатка в витамине Н.

Микрофлора кишечника человека продуцирует биотин в количествах, превосходящих суточную потребность почти в 10 раз.

Физиологические функции. Биотин является кофактором ряда ферментов — карбоксилаз. Так, он входит в состав фермента пируваткарбоксилазы. Он состоит из четырех субъединиц, каждая из которых содержит ион Mn^{2+} и биотин. Биотин соединен с ферментом амидной связью через α -аминогруппу остатка лизина:



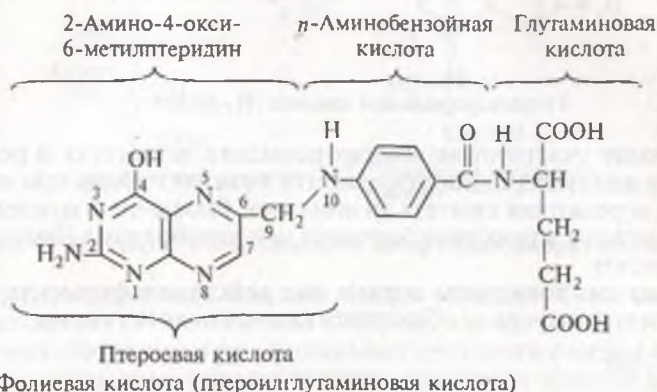
Карбоксибиотин в составе фермента

В ходе реакции CO_2 вначале присоединяется к биотину, образуя карбоксибиотин, а затем CO_2 переносится на пируват и образуется оксалоацетат:



Кроме этого биотин необходим для нейтрализации токсичности авидина — кристаллического белка сырого яичного белка. Авидин — сильнейший антагонист биотина. Он вытесняет биотин из соединения с ферментом пируваткарбоксилазой, образуя затем с биотином нерастворимый (неактивный) комплекс по имидазольной части молекулы.

Фолиевая кислота (витамин В₉, витамин В_c, витамин М, фолацин, птероил-глутамат). В химической структуре фолиевой или птероилглутаминовой кислоты бициклическая птеридиновая система состоит из сконденсированных ядер пириимидина и пиазина:



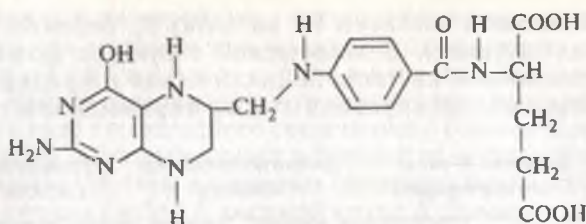
Фолиевая кислота легко разрушается при нагревании, а также под действием света.

При недостатке фолиевой кислоты в организме человека и животных наблюдается нарушение образования форменных элементов крови, возникает злокачественная «тропическая» анемия, снижается сопротивляемость организма заболеваниям. Фолиевая кислота применяется при лечении лучевых болезней, связанных с облучением организма радионуклидами, рентгеновскими лучами и другими проникающими излучениями.

Распространение в природе и пищевых продуктах. Фолиевая кислота широко распространена в пищевых продуктах растительного и животного происхождения, присутствуя в них в связанном состоянии в структуре полипептидов и высвобождаясь под действием ферментов. Наиболее значительные количества ее обнаружены в свежих зеленых листовых овощах — в петрушке (110 мкг на 100 г), салате (48 мкг/100 г) и капусте (28 мкг/100 г). Меньше всего фолиевой кислоты содержится в корнеплодах (9 мкг/100 г) и мясе (7 мкг/100 г).

Потребность взрослого человека в фолиевой кислоте от 0,1 до 0,5 мг в сутки. Лечебные дозы фолиевой кислоты не должны превышать 5...10 мг/сут. Причем принимать фолиевую кислоту можно не дольше 10...20 дней, так как более высокие дозы токсичны.

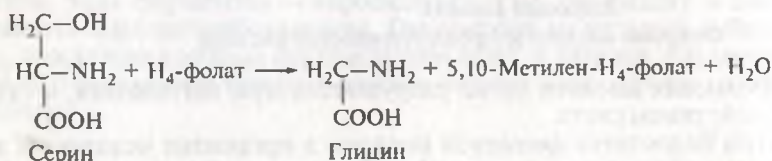
Физиологические функции. Фолиевая кислота приобретает свойства кофермента и входит в молекулу ферментов, катализирующих перенос одноуглеродных групп только в восстановленном виде — в виде тетрагидрофолиевой кислоты, или Н₄-фолата:



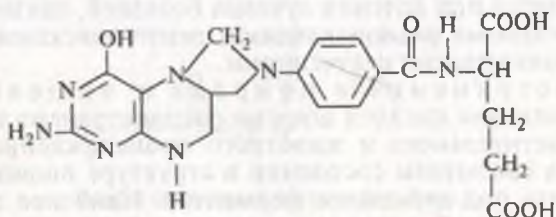
Тетрагидрофолиевая кислота (H₄-фолат)

H₄-Фолат участвует во многих реакциях, а именно: в реакциях введения одноуглеродного фрагмента в скелет пурина при его биосинтезе, в реакциях синтеза тимина при биосинтезе нуклеиновых кислот, а также в реакциях биосинтеза и катаболизма (биораспада) аминокислот.

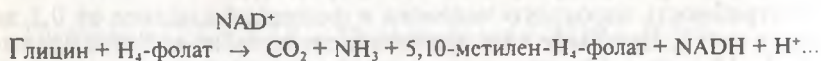
Так, из аминокислоты серина под действием фермента серин-оксиметилтрансферазы образуется аминокислота глицин:



5,10-Метилен-H₄-фолат, или 5,10-метилентетрагидрофолиевая кислота, имеет следующее строение:



Распад аминокислоты глицина до CO₂ и NH₃ также идет с участием H₄-фолата:



Витамин С (аскорбиновая кислота). По химической структуре аскорбиновая кислота представляет собой лактон, по структуре близкий к *L*-глюкозе. Аскорбиновая кислота — довольно сильная кислота. Кислый характер ее обусловлен наличием двух обратимо диссоциирующих енольных гидроксильных групп у 2-го и 3-го углеродного атомов (рис. 69).

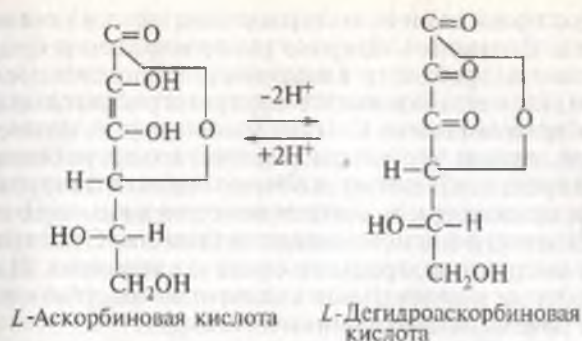


Рис. 69. Витамин С: *L*-аскорбиновая и дегидроаскорбиновые кислоты

Дегидроаскорбиновая кислота также обладает С-витаминной активностью.

При приготовлении пищи возникают трудности с витамином С, так как он очень чувствителен к свету, кислороду воздуха и теплу. При длительном неправильном хранении и переработке овощей в них значительно снижается содержание витамина С или он может полностью исчезнуть из-за окисления кислородом воздуха; следы железа и меди усиливают процесс окисления витамина. Так как витамин С — это водорастворимый витамин, он может выщелачиваться при мытье и варке овощей и фруктов.

Аскорбиновая кислота является необходимым витамином для человека, обезьян и морских свинок.

Другие животные способны самостоятельно синтезировать *L*-аскорбиновую кислоту из *D*-глюкозы и *D*-галактозы, т. е. для этих видов животных *L*-аскорбиновая кислота не является витамином. В организме человека и других животных, которые не могут синтезировать *L*-аскорбиновую кислоту, отсутствует фермент, осуществляющий синтез этого витамина.

При отсутствии витамина С у человека начинается цинга, отмечаются потеря веса, общая слабость, одышка, боли в сердце, сердцебиение. При цинге повреждается кровеносная система: сосуды становятся хрупкими и проницаемыми, что приводит к подкожным кровоизлияниям, отмечаются также кровоизлияния и кровотечения во внутренних органах и слизистых оболочках. При глубоко зашедшем С-гиповитаминозе могут возникнуть явления (кровооточивость десен, расшатывание, разламывание и выпадение зубов), приводящие к цинге.

Значение витамина С для здоровья и нормального самочувствия настолько велико, что даже недостаток его вызывает значительные нарушения в организме: плохое самочувствие, снижение умственной и физической работоспособности, быстрая утомляемость, повышенная чувствительность к простуде и инфекциям, нарушение функций желудочно-кишечного тракта.

Распространение в природе и суточная потребность. Витамин С широко распространен в природе. Для удовлетворения потребности в аскорбиновой кислоте важное значение в питании человека имеют продукты растительного происхождения. Много витамина С в болгарском перце, салате, капусте, хрене, укропе, плодах черной смородины, ягодах рябины, в незрелых грецких орехах, облепихе, особенно много в цитрусовых. Картофель также относится к основным повседневным источникам витамина С. Из непищевых источников витамином С богаты хвоя, листья черной смородины, грецкого ореха и шиповник. Из тканей и органов животных значительное количество аскорбиновой кислоты содержат печень, надпочечники и гипофиз.

Суточная потребность человека в витамине С на порядок выше суточной потребности в других витаминах и составляет 100...120 мг. Беременные женщины и кормящие матери нуждаются в повышенной дозе витамина С.

Физиологическая функция. Наиболее важное химическое свойство аскорбиновой кислоты — это способность обратимо окисляться в дегидроаскорбиновую кислоту под действием аскорбатоксидазы, образуя окислительно-восстановительную систему, связанную с переносом протонов и электронов. Окисление может быть вызвано разными причинами, в том числе и кислородом воздуха. Дегидроаскорбиновая кислота — менее стойкое соединение и в слабощелочной или даже в нейтральной среде легко превращается в дикетогулоновую кислоту, лишенную биологической активности. Поэтому при кулинарной обработке пищи часть витамина С разрушается.

Для предотвращения окисления аскорбиновой кислоты при кулинарной обработке проводят бланширование, т. е. кратковременную тепловую обработку плодов и овощей паром. При этом происходит инактивация аскорбатоксидазы и аскорбиновая кислота не окисляется в дегидроаскорбиновую. Другим условием стабилизации аскорбиновой кислоты является приготовление пищи (компоты, маринады) в кислой среде. В этих условиях реакция сдвинута влево, в сторону образования аскорбиновой кислоты.

Витамин С в качестве кофактора ферментов гидроксилаз участвует в синтезе белка коллагена на стадии превращения остатков аминокислот пролина и лизина в полипептидных цепях в остатки гидроксипролина и гидроксилизина. Гидроксилированные остатки аминокислот образуют ковалентные связи между молекулами коллагена, инициируя таким образом самосборку прочных коллагеновых фибрилл.

При авитаминозе витамина С стабильные и прочные коллагеновые фибриллы не образуются, кровеносные сосуды становятся ломкими, соединительные ткани также не образуются, раны не заживают. Именно ослабление соединительных тканей и ведет при цинге к расшатыванию и выпадению зубов.

В растениях синтезируются все витамины (за исключением витамина B_{12}). В организмы животных витамины поступают главным образом из растений: у травоядных — непосредственно, у хищных — в результате питания травоядными. Витамин B_{12} синтезируют только микроорганизмы. При эволюции гетеротрофных организмов, пища которых содержала готовые витамины, у них отпала необходимость образовывать собственные ферменты для синтеза витаминов. Была достигнута экономия ресурсов клетки на метаболические процессы синтеза витаминов, но появилась зависимость организма от внешних источников витаминов. Утрата способности к синтезу витаминов у различных организмов произошла одновременно, поэтому аскорбиновая кислота служит витамином только для человека, обезьян и морских свинок. Синтез витамина PP у человека недостаточен, а у кошек синтез этого витамина утрачен полностью.

Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе классификации витаминов?
2. Какую физиологическую роль выполняют витамины в организме животных и человека?
3. Какие жирорастворимые витамины вы знаете?
4. Какие важнейшие водорастворимые витамины вы знаете?
5. Как взаимосвязаны витамины группы B с ферментами?
6. Какие биохимические процессы идут с участием витаминов B_1 , B_2 , B_6 и B_{12} ?
7. Какое строение имеет витамин B_3 и с какими ферментами он связан?
8. Какие биохимические процессы идут с участием витаминов PP, биотина, фолиевой кислоты? Каковы их строение и механизм действия?
9. Как связана пантотеновая кислота с CoA?
10. Какое строение и свойства присущи витамину C?
11. В каких растительных продуктах высокое содержание витаминов группы B?
12. Что такое авитаминоз, гиповитаминоз и гипervитаминоз?
13. Какие технологические операции ведут к потере витаминов?
14. Какие витамины наименее стойки к тепловой обработке продукта?

УГЛЕВОДЫ

Углеводами называют большую группу органических соединений, обладающих различной химической структурой и биологическими свойствами, объединяемых общей формулой $C_x(H_2O)_y$.

Термин «углеводы» был предложен более 100 лет назад для природных соединений, первоначально названных «гидратами углерода» (в этом случае $x = y$).

Являясь основным компонентом стенок растительных клеток, углеводы относятся к наиболее распространенным органическим соединениям растительного мира. В растениях доля углеводов может составлять от 70 до 90 % их сухой массы.

Все отрасли пищевой промышленности, перерабатывающие растительное сырье (винодельческая, консервная, хлебопекарная и кондитерская, сахарная и многие другие), связаны с использованием химических и биохимических свойств углеводов.

Функции углеводов в живых организмах многообразны. Они являются носителями и хранителями химической энергии и атомов углерода в клетке. Энергия окисления углеводов используется в различных процессах метаболизма; атомы углерода необходимы для биосинтеза белков, нуклеиновых кислот и липидов. Не менее важна их структурная роль — опорная функция углеводов в клеточных стенках. Наличие углеводных меток на поверхности клеток позволяет живому организму отличать свои клетки и макромолекулы от чужих. Свойственна углеводам и защитная функция — от разрушающего воздействия внешней среды или чужих ферментов, а также рецепторная роль — связывание гормонов, токсинов и других продуктов метаболизма.

Таким образом, биологическая роль углеводов не ограничивается их структурной или опорной ролью в оболочке клетки, хотя и является ведущей. Метаболическое топливо — простые сахара (моносахариды) — представляют собой первичное питательное вещество, обеспечивающее большую часть энергии и основную массу углерода для последующих биосинтезов белков, нуклеиновых кислот, липидов и углеводов других более сложных типов. Полисахариды растений выполняют или структурную роль, например целлюлоза, или запасную, например крахмал, который является также метаболическим топливом клетки и источником углерода для синтеза других соединений живых организмов.

В соединениях с белками и липидами углеводы образуют сложные высокомолекулярные комплексы, представляющие основу природных биополимеров, в том числе нуклеиновых кислот, несущих наследственную информацию всех живых организмов на Земле.

С химической точки зрения углеводы — это альдо- или кето-производные многоатомных спиртов. В их составе массовая доля углерода составляет 44 %, водорода — 6, кислорода — 50 %. Соотношение атомов водорода и кислорода в углеводах такое же, как и в

воде, — 2:1. Сахара, имеющие в своем составе альдогруппу $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array} \right]$ называют *альдозами*, например наиболее известная глюкоза, а име-

ющие в составе кетогруппу $\left[\begin{array}{c} > \text{C}=\text{O} \end{array} \right]$ — *кетозами*. Наиболее известная из кетоз — фруктоза. Важнейшие химические свойства углеводов обуславливаются присутствием в их молекуле именно этих групп.

КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ

Все углеводы подразделяются на две группы: простые — моносахариды (монозы) и сложные — полисахариды (полиозы) (рис. 70).

Моносахариды не способны гидролизоваться с образованием

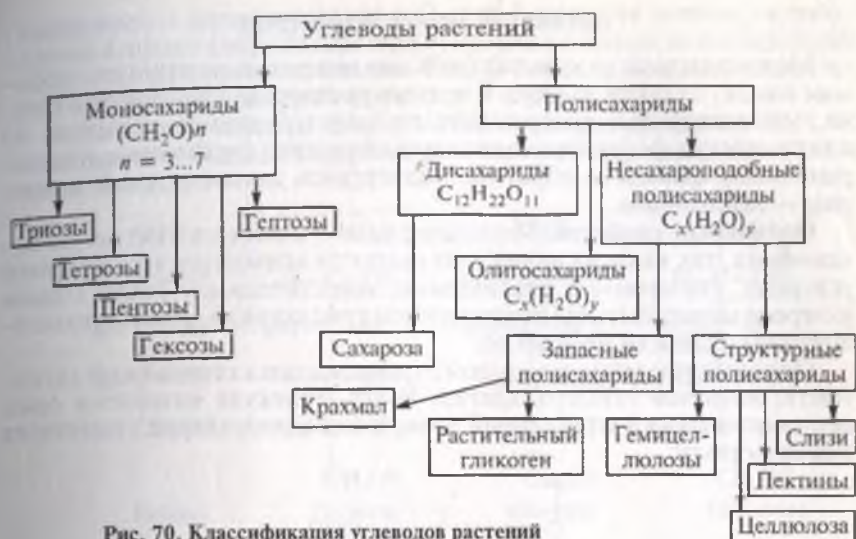


Рис. 70. Классификация углеводов растений

более простых соединений, число атомов углерода в них обычно равно числу атомов кислорода.

Моносахариды построены из неразветвленных углерод-углеродных цепей. По числу атомов углерода в цепи различают триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и гептозы, содержащие соответственно 3, 4, 5, 6 и 7 атомов углерода. В природе наиболее распространены гексозы и пентозы.

Полисахариды подразделяют на низкомолекулярные — сахароподобные, или олигосахариды, и высокомолекулярные, или несакхароподобные.

При гидролизе полисахаридов в качестве конечных продуктов образуются моносахариды. Число атомов углерода у несакхароподобных полисахаридов не равно числу атомов кислорода, молекулярная масса их велика, в их состав входят остатки сотен и тысяч моносахаридов, конкретное число которых химической формулой не определяется.

Полисахариды первого порядка иногда также подразделяют на две группы — дисахариды, наиболее известным представителем которых является сахароза, и собственно олигосахариды, представляющие соединения моносахарида сахарозы с одним, двумя и тремя остатками моносахарида галактозы — рафиноза, стахиоза, вербаскоза — соответственно три-, тетра- и пентасахариды.

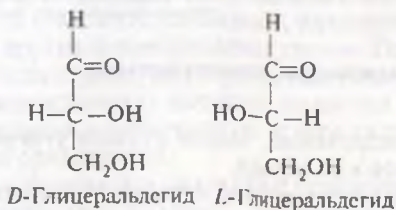
Полисахариды второго порядка подразделяют на запасные — крахмал, растительный гликоген (аналог животного гликогена), и структурные — целлюлозы, гемицеллюлозы, пектиновые вещества, слизи и другие соединения, образующие клеточные стенки.

СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ

Моносахариды — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус. В водных растворах, в том числе в клетке, моносахариды, содержащие не менее 5 атомов углерода, из ациклических форм переходят в циклические (фуранозные или пиранозные) формы и обратно, подвергаясь динамической изомерии — таутомерии.

Оптические свойства. Моносахариды — оптически активные соединения, так как в их молекулах имеются асимметрические атомы углерода, связанные с различными заместителями. Таких атомов углерода может быть (за исключением трисахарида — дигидрооксиацетона) один или несколько.

Простейшим моносахаридом, проявляющим оптическую активность, является глицеральдегид. В его молекуле находится один асимметрический углеродный атом, а сам моносахарид существует в двух формах:



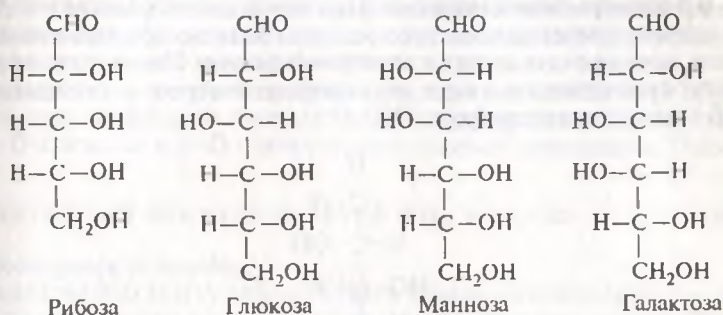
Все стереоизомеры моносахаридов определяют по отношению к выбранному в качестве стандарта веществу — глицеральдегиду. Различают *D*-форму изомера, если в его молекуле гидроксильная группа у асимметричного углеродного атома, максимально удаленного от альдегидной или кетонной группы, занимает то же положение, что и в молекуле *D*-глицеральдегида; если же она занимает то же положение, что и в молекуле *L*-глицеральдегида, то такую форму обозначают как *L*-изомер.

Практически все моносахариды, встречающиеся в природе, принадлежат к *D*-ряду. *D*- и *L*-изомеры одинаковы по своим химическим и физическим свойствам, поэтому носят одно и то же химическое название. Однако их пространственные (трехмерные) различия существенны в биологическом отношении, так как ферменты, узнающие свои субстраты по пространственной форме молекул, способны различать оптические изомеры. По-видимому, на ранних стадиях эволюции сложилось предпочтение в пользу *D*-изомеров сахаров, поэтому *L*-изомеры в природе встречаются редко. В то же время природные аминокислоты представлены только *L*-изомерами.

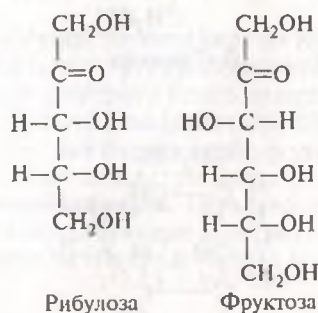
Моносахариды способны вращать плоскость поляризованного луча вправо — это правовращающие или влево — левовращающие сахара. Правовращающие соединения обозначают знаком (+), левовращающие — знаком (−). Обозначения, указывающие на при-

надлежность моносахаридов к *D*- или *L*-ряду, не зависят от того, в какую сторону (вправо или влево) вращает плоскость поляризованного луча данное соединение. Так, *D*-глюкоза вращает плоскость поляризации вправо, а *D*-фруктоза — влево.

Ниже представлены формулы наиболее распространенных моносахаридов. К альдосахарам относятся рибоза, глюкоза, манноза, галактоза и др.:



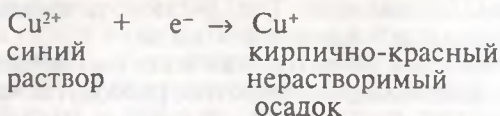
К сахарам, имеющим кетогруппу, относятся рибулоза и фруктоза:



Структура моносахаридов. В природных условиях пентозы и гексозы находятся в циклической или полуацетальной форме. Так, *D*-глюкоза может образовывать две циклические формы — пиранозную и фуранозную. Формирование пиранозного кольца в молекуле *D*-глюкозы обусловлено протеканием реакции между альдегидной и гидроксильной группами, приводящей к образованию полуацетала.

Образовавшийся из альдегидной и кетонной группы гидроксил обладает повышенной реакционной способностью и называется *гликозидным гидроксилом*. Сахара, имеющие свободный гликозидный гидроксил, называются *восстанавливающими*. Они способны восстанавливать щелочные растворы оксидов металлов до оксидов с меньшей степенью окисления или до металлов. Это свойство положено в основу количественного определения сахаров по методу

Бертрана, основанному на способности редуцирующих сахаров восстанавливать ион двухвалентной меди до одновалентной:



α - и β -изомеры моносахаридов. При циклизации в молекуле *D*-глюкозы асимметрических центров на один больше по сравнению с тем числом, которое она имеет в линейной форме. Поэтому полуацетали могут существовать в виде двух стереоизомеров: α -глюкопиранозы и β -глюкопиранозы (рис. 71).

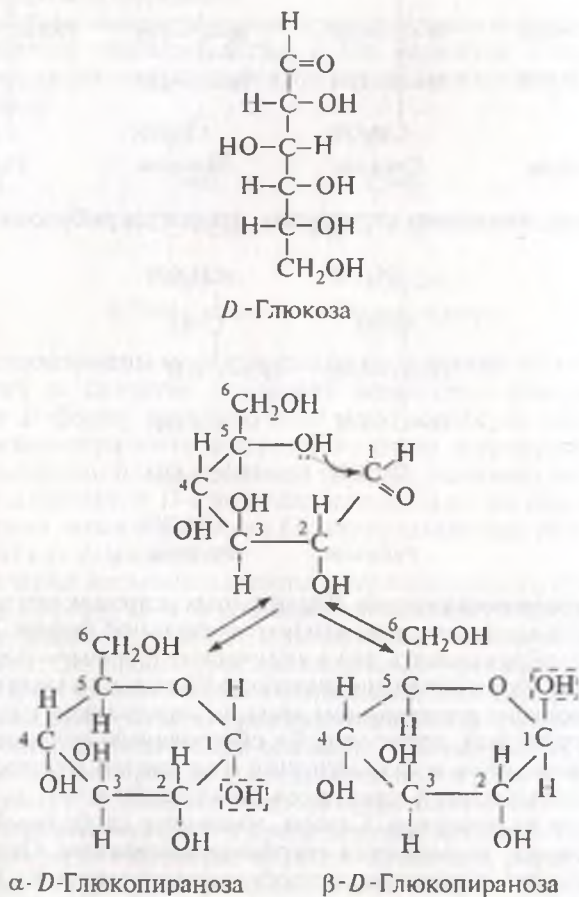


Рис. 71. Ациклическая и циклическая формы глюкопиранозы

Если гликозидный гидроксил расположен под плоскостью пиранозного или фуранозного кольца, то моносахариды находятся в α -форме, если же гликозидный гидроксил расположен над плоскостью кольца, то образуются β -формы сахаров. На рис. 71 гликозидный гидроксил обозначен пунктиром. Существование α - и β -изомеров обеспечивает большое химическое разнообразие полисахаридов. Так, в крахмале глюкоза представлена α -формой, а в целлюлозе — β -формой. Поэтому полисахариды имеют различные строение, функцию и способность включаться в процесс дыхания, а также усваиваться в желудочно-кишечном тракте животных и человека.

Изомерные формы моносахаридов, отличающиеся друг от друга только конфигурацией полуацетального углеродного атома, такие, как α -D-глюкоза и β -D-глюкоза, называются *аномерами*. Поэтому

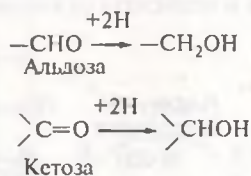
полуацетальный или карбонильный атом углерода $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \right]$ называется *аномерным углеродом*.

Альдогексозы могут существовать в виде циклических соединений с пятичленным кольцом, образуя фуранозные циклы. Однако шестичленное альдопиранозное кольцо более устойчиво, чем альдофуранозное, поэтому в растворах альдогексоз преобладает альдопиранозная форма.

Кетогексозы также существуют в виде α - и β -форм. В этом случае гидроксильная группа пятого углеродного атома взаимодействует с карбонильной группой у второго углеродного атома, образуя пятичленное фуранозное кольцо с полуацетальной связью (рис. 72).

D-Фруктоза образует две фуранозные формы (α -D- и β -D-фруктофуранозы), из которых чаще встречается β -D-фруктофураноза.

Восстановление моносахаридов. При восстановлении моносахаридов образуются соответствующие многоатомные спирты, так как восстановлению подвергается альдегидная или кетонная группа:



В растениях наиболее часто встречаются сорбит, который образуется при восстановлении глюкозы или фруктозы, маннит — при восстановлении маннозы и ритбит — при восстановлении рибозы. Сорбит содержится в ягодах рябины, в соке вишен, слив, яблок и груш. Рибит входит в состав кофермента аэробных дегидрогеназ FMN и FAD.

Спирты в клетках образуются в ходе реакций, катализируемых

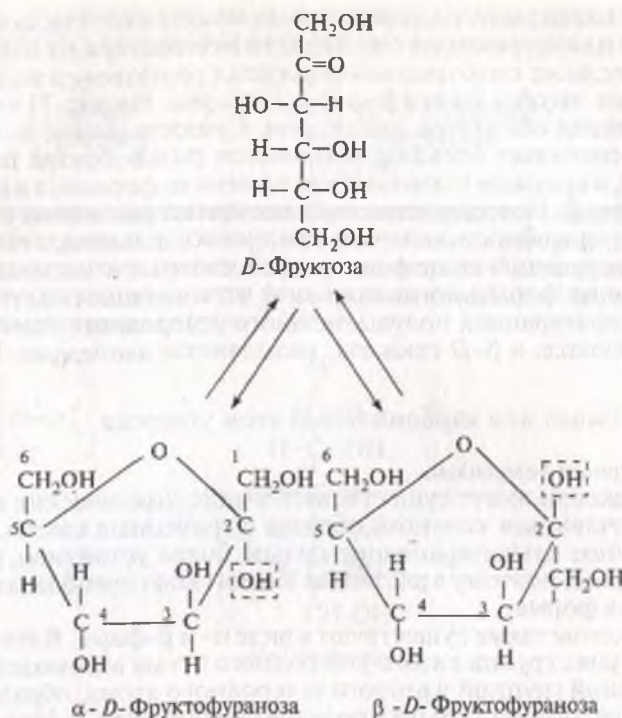
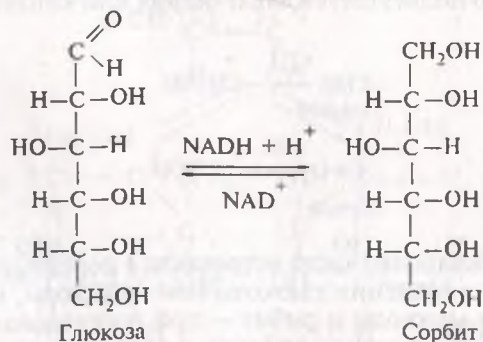


Рис. 72. Ациклическая и циклическая формы фруктофуранозы

специфическими дегидрогеназами, использующими кофермент NAD^+ или NADP^+ в качестве донора водорода (электронов):



Взаимодействие моносахаридов со спиртами. Сахара, являясь производными спиртов, могут взаимодействовать со спиртами с образованием простых эфиров типа $\text{R}-\text{O}-\text{R}_1$ с выделением воды.

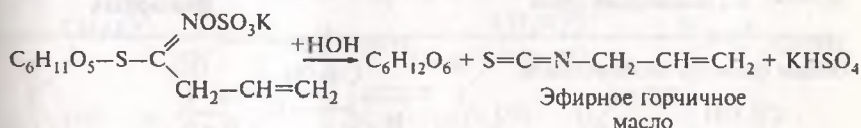
Если реакция проходит только с участием аномерного атома углерода (у глюкозы C—1), то образовавшаяся структура носит название *гликозида*. В этом случае вновь образовавшаяся связь называется *гликозидной*. В более жестких условиях другие группы C—ОН также могут участвовать в реакциях, приводя к образованию полностью замещенного сахара (рис. 73).

В этом случае спирт неуглеводной природы называется *аглюконом*.

Гликозидная связь имеет очень важное биологическое значение. С помощью этой связи осуществляется ковалентное связывание моносахаридов в составе олиго- и полисахаридов. На рис. 74 показано образование гликозидной связи между молекулами α - и β -глюкозы в дисахаридах.

В природе встречаются все виды гликозидных связей: $\alpha 1 \rightarrow 3$; $\alpha 1 \rightarrow 2$; $\alpha 1 \rightarrow 4$; $\alpha 1 \rightarrow 6$, но каждый конкретный олиго- или полисахарид содержит определенный вид гликозидных связей между мономерными единицами. Кроме простых эфиров типа $R-O-R_1$ в растениях встречаются S-гликозиды или тиогликозиды и N-гликозиды или нитрилгликозиды, у которых аглюконом соответственно являются соединения, имеющие свободную сульфгидрильную или аминную группы (рис. 75).

Гликозиды широко распространены в растениях. Они часто обладают специфическими запахом и вкусом. Например, гликозид синигрин, содержащийся в семенах горчицы, при гидролизе которого образуется эфирное горчичное масло, придающее специфические вкус и аромат пищевой горчице:



Гликозид глюкованилин синтезируется в ванильном дереве; амигдалин — нитрилгликозид (цианогенный гликозид) содержится в семенах миндаля, вишен, персиков и других косточковых. В пло-

Мягкие условия

Более жесткие условия
(диметилсульфат)

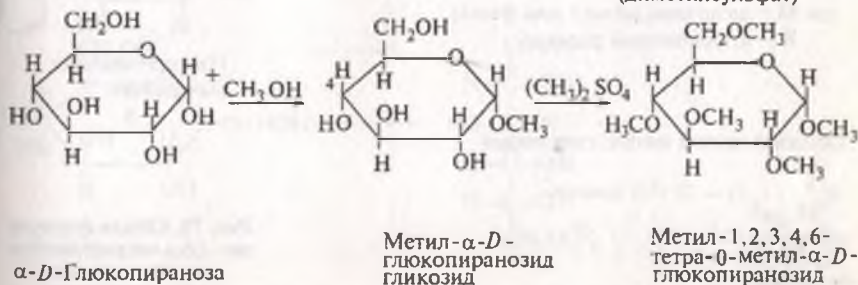
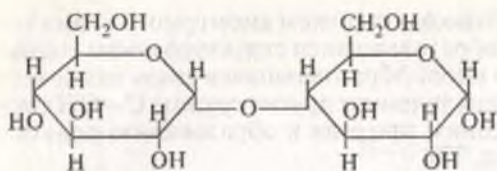
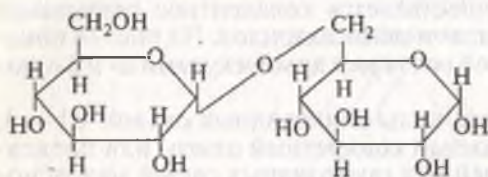


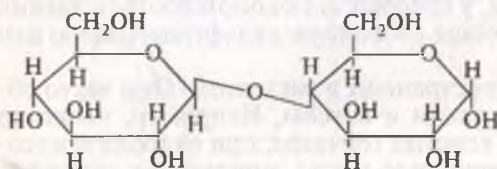
Рис. 73. Влияние условий реакции на образование гликозидов



$\alpha 1 \rightarrow 4$ -Гликозидная связь



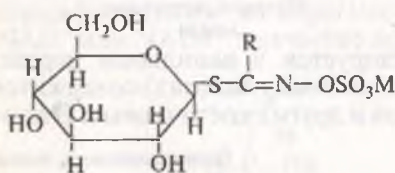
$\alpha 1 \rightarrow 6$ -Гликозидная связь



$\beta 1 \rightarrow 4$ -Гликозидная связь

Рис. 74. Гликозидная связь в дисахаридах

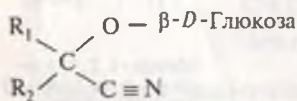
Общая формула тиогликозидов



где М — щелочной металл или фенол,
R — аглюконовый радикал

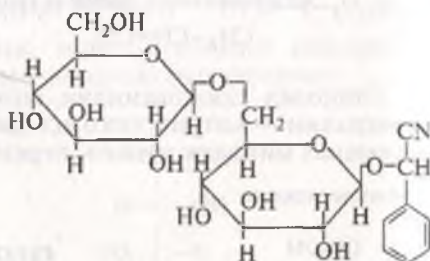
a

Общая формула нитрилгликозидов



где R_1 — алифатическая или ароматическая группа,
 R_2 — чаще всего водород H

б



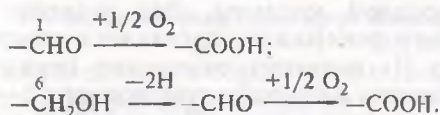
Нитрилгликозид
амигдалина

в

Рис. 75. Общая формула
тио- (*a*) и нитрилгликози-
дов (*б*) и строение
нитрилгликозида
амигдалина (*в*)

дах зеленого картофеля обнаружен соланин, придающий им неприятный горький привкус. Некоторые гликозиды обладают фармакологическим действием на сердечную мышцу. Красящие вещества многих плодов и цветов (антоцианы) также представляют собой не что иное, как гликозиды.

Окисление моносахаридов. Моносахариды легко окисляются, причем в зависимости от условий окисления образуют различные продукты:



При слабом окислении в кислой среде окисляется альдегидная группа (гликозидный гидроксил), в результате чего образуются альдоновые кислоты. Из глюкозы в результате реакции образуется глюконовая кислота (глюконат). Эта реакция катализируется ферментом глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназой. Водород, удаляемый в виде гидрид-иона (H^-) от первого углеродного атома глюкозо-6-фосфата, переносится на никотинамидное кольцо кофермента NADP^+ .

Возникающий при удалении гидрид-иона водорода ион карбония стабилизируется в результате потери протона (H^+) из гидроксильной группы при первом углеродном атоме, образуя при этом *D*-глюконо- δ -лактон-6-фосфат, гидролиз которого происходит спонтанно с образованием *D*-глюконат-6-фосфата (рис. 76).

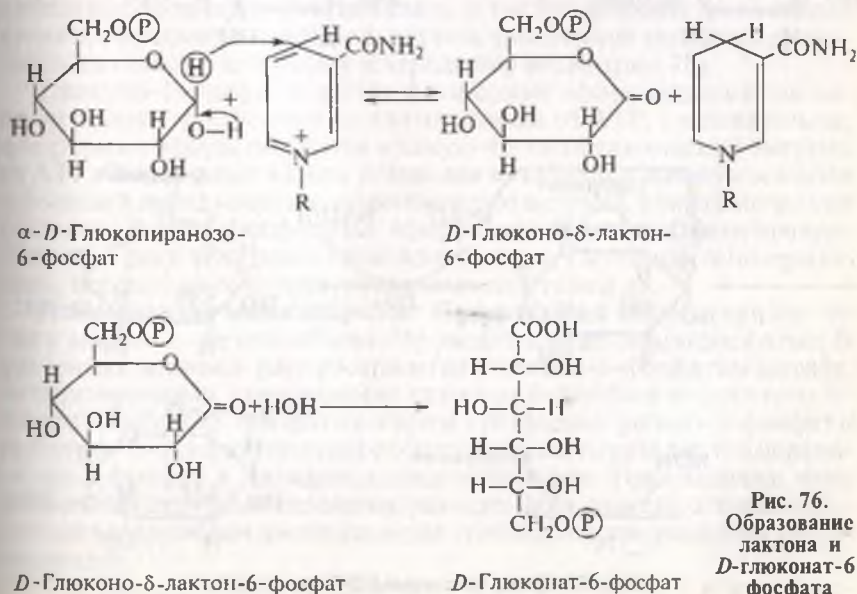


Рис. 76.
Образование
лактона и
D-глюконат-6-
фосфата

При наиболее энергичном окислении альдоз, например концентрированной азотной кислотой, окисляется не только гликозидный гидроксил, но и первичная спиртовая группа с образованием двухосновных кислот. Из глюкозы при этом образуется сахарная кислота, из галактозы — слизевая. Если у моносахаридов окисляется только первичная спиртовая группа, то образуются уроновые кислоты. Примером образования альдоуруновых кислот может служить окисление UDP-*D*-глюкозы по шестому атому с образованием UDP-*D*-глюкуроновой кислоты. Эта реакция катализируется UDP-глюкозо-дегидрогеназой и протекает в четыре этапа (рис. 77).

Первый этап (I) включает окисление первичной спиртовой группы UDP-глюкозы в альдегидную; водород с $-\text{CH}_2\text{OH}$ -группы переносится в виде гидрид-иона (H^-) на NAD^+ , а образовавшийся ион карбония стабилизируется в результате потери протона (H^+) из гидроксильной группы. Вслед за этим (II этап) происходит реакция между альдегидной группой у шестого атома С и сульфгидрильной группой ($-\text{SH}$) активного центра фермента с образованием полуацетала, который подвергается этапу дегидрирования (III) с участи-

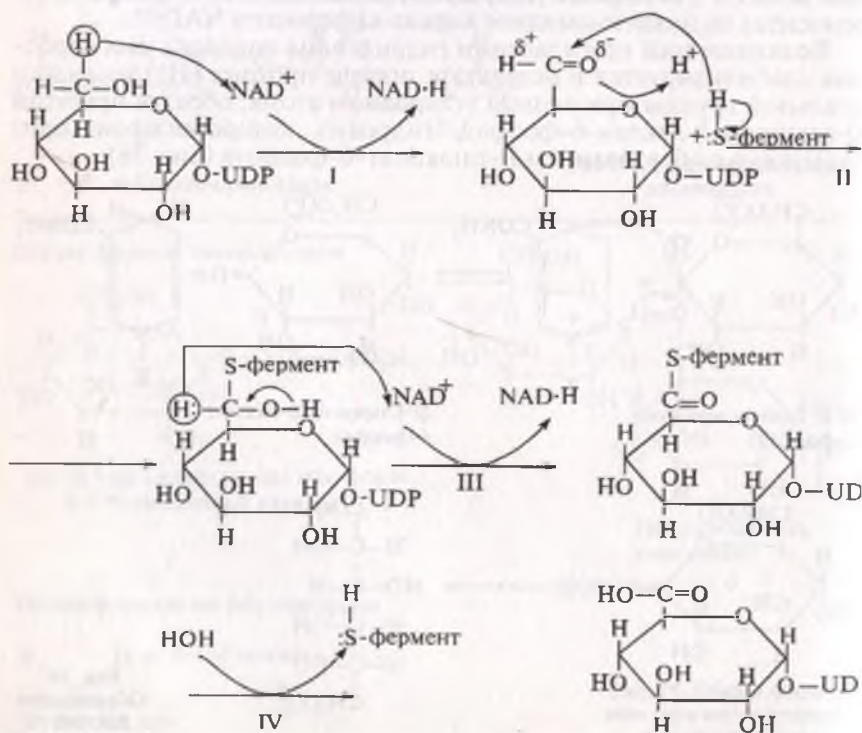


Рис. 77. Схема окисления UDP-глюкозы

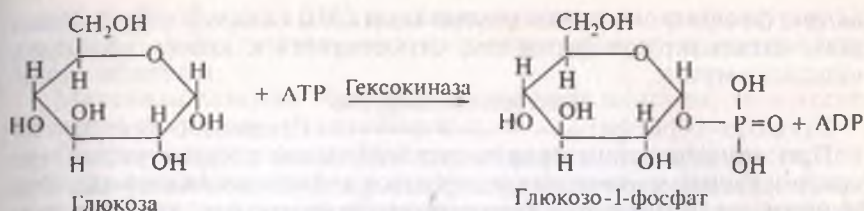


Рис. 78. Образование фосфорного эфира глюкозы

ем NAD^+ в качестве окислителя с образованием тиацилпроизводного. При гидролизе тиацилпроизводного (IV) освобождаются фермент и $\text{UDP-D-глюкуроновая кислота}$.

Кислоты — продукты окисления моносахаридов, часто присутствующие в растениях, являются промежуточными метаболитами при синтезе многих органических соединений. Например, из глюконовой кислоты образуются пентозы, последняя же является исходным соединением для образования в растениях аскорбиновой кислоты; галактуроновая кислота и ее метоксилированные производные являются мономерами пектиновых веществ.

Взаимодействие моносахаридов с кислотами. Моносахариды, являясь производными спиртов, могут взаимодействовать с кислотами с образованием сложных эфиров. Наиболее важные производные — фосфорные эфиры сахаров (сахарофосфаты).

Донор фосфорной кислоты — АТР, в молекуле которой расщепляется высокоэнергетическая связь, и так как фермент гексокиназа является фосфотрансферазой, остаток фосфорной кислоты переносится на глюкозу к первому углеродному атому (рис. 78).

Глюкозо-1-фосфат и другие фосфорные эфиры содержат по одному остатку фосфорной кислоты, взятой от АТР, следовательно, фосфорные эфиры получили и какую-то часть химической энергии от АТР. Фосфорные эфиры углеводов отличаются запасом энергии и большей лабильностью, способностью вступать в биохимические реакции. В виде фосфорных эфиров сахара могут взаимопревращаться. Среди этих реакций можно выделить мутацию, эпимеризацию, перенос двух- и трехуглеродных остатков и др.

Изомеризация моносахаридов. Превращения моносахаридов по типу альдоза — кетоза обычно проходят в виде сахарофосфатов. В растениях широко распространены глюкозо-6-фосфатизомераза, катализирующая превращение глюкозо-6-фосфата в фруктозо-6-фосфат. Рибозо-5-фосфатизомераза превращает рибозо-5-фосфат в рибулозо-5-фосфат; триозофосфатизомераза переводит глицеральдегид-3-фосфат в дигидрооксиацетонфосфат. При наличии этих ферментов протекает темновая реакция фотосинтеза, а также происходят анаэробная диссимиляция углеводов и превращения моносахаридов.

Фосфорные эфиры сахаров способны к мутации, т. е. к переме-

шению фосфатной группы внутри молекулы сахарофосфата. Реакцию катализируют ферменты, относящиеся к классу изомераз, подклассу мутаз:

Фосфоглюкомутаза

Глюкозо-1-фосфат $\longrightarrow$ Глюкозо-6-фосфат

При эпимеризации происходит изменение конфигурации при одном из асимметрических углеродных атомов моносахарида. Эти реакции катализируются ферментами-эпимеразами, которые также относятся к классу изомераз. Субстратами для действия этих ферментов являются сахарофосфаты или производные уридиндифосфата:

Рибулозо-5-фосфат $\longrightarrow$ Ксилулозо-5-фосфат

Реакцию катализирует фермент рибулозофосфат-3-эпимераза, который широко распространен в природе и участвует в реакциях цикла Кальвина.

Следующим примером эпимеризации может служить реакция:

UDP-глюкоза $\rightleftharpoons$ UDP-галактоза

В этом случае катализатором является фермент UDP-глюкоза-4-эпимераза.

Взаимодействие моносахаридов с аминокислотами. Высокая реакционная способность обуславливает участие моносахаридов в разнообразных и сложных превращениях, которые протекают в процессе технологической обработки растительного сырья. Под влиянием повышенных температур, кислой или щелочной pH среды, высокой влажности, характерных для многих технологических процессов, например при выпечке хлеба, тепловой сушке, стерилизации консервов, ферментации табака и чая, моносахариды участвуют в реакциях неферментативного характера, вызывающих потемнение обрабатываемых продуктов. Эти реакции получили название реакций меланоидинообразования.

При *меланоидинообразовании* происходит взаимодействие восстанавливающих сахаров — моносахаридов, дисахаридов и продуктов гидролиза полисахаридов с аминокислотами, пептидами и белками с образованием темноокрашенных продуктов — меланоидинов, как правило, трудно или нерастворимых в воде.

Термин *меланоидины* применяют для обозначения неоднородных по химическому составу высокомолекулярных продуктов полимеризации углеводов и аминокислот (пептидов, белков), окрашенных от коричневого до черного цвета, с почти невыясненной химической структурой, но придающих готовым пищевым продуктам специфические цвет, вкус и запах.

Образование меланоидинов — это окислительно-восстановительный процесс, который складывается из последовательно и параллельно идущих реакций, объединяемых общим термином реакция *Мэйярда* (*Майяра*). Для течения этой реакции необходимы относительно невысокие температуры. Известно, что эта реакция

идет при 20, 37 и даже 0 °С, но только в интервале температур от 120 до 150 °С она идет интенсивно, формируя аромато- и цветообразующие вещества.

Механизм реакции Майяра недостаточно выяснен, хотя исследованию его посвящено много работ.

Основные пути реакции Майяра и образование компонентов, придающих аромат пищевым продуктам, приведены на рис. 79, а создающие аромат соединения, образующиеся в ходе реакции, — на рис. 80.

На первом этапе этой реакции происходит разложение исходной аминокислоты и реагирующего с ней восстанавливающего сахара. При этом из аминокислоты образуются альдегид, аммиак и диоксид углерода, а из сахара — фурфурол, оксиметилфурфурол или его производные, ароматические вещества. Альдегиды, образующиеся при взаимодействии аминокислот с сахарами, также обладают определенным запахом и придают аромат готовым пищевым продуктам. Фурфурол и его производные реагируют с другими аминокислотами, образуя желто-коричневые пигменты, характерные для обжаренных продуктов.

Реакционная способность сахаров, участвующих в меланоидинообразовании, снижается в следующей последовательности:

рибоза > ксилоза > арабиноза > галактоза > глюкоза > мальтоза > фруктоза.

Как следует из этой последовательности, чем короче углеродная цепь моносахарида, тем легче он реагирует с аминокислотами.

Если реакционную способность редуцирующих дисахаридов принять за единицу, то при прочих равных условиях гексозы имеют активность 2,5, а пентозы — 3,5 единицы. На активность сахаров влияет их стереохимическая конфигурация. Среди пентоз очень реакционноспособны ксилоза и рибоза, а среди гексоз самая высокая активность у галактозы.

Из аминокислот легко вступают в реакцию меланоидинообразования основные аминокислоты, в первую очередь лизин. Активность аминокислот в реакции меланоидинообразования снижается в следующей последовательности:

лизин > глицин > метионин > аланин > валин > глутамин > фенилаланин > цистин > тирозин.

Под влиянием реакций меланоидинообразования в пищевых продуктах наиболее сильно снижается (по сравнению с исходным сырьем) содержание диаминокарбоновых кислот. При меланоидинообразовании связывается до 25 % белков, витаминов, снижается активность ферментов и многих биологически активных соединений, определяющих пищевую ценность получаемых продуктов.

Общая схема разрушения аминокислот при реакции Майяра описывается последовательностью реакций по Штреккеру (рис. 81). Как следует из схемы, продукты распада аминокислот также участвуют (уже без моносахаридов и других редуцирующих сахаров) в образовании меланоидинов.

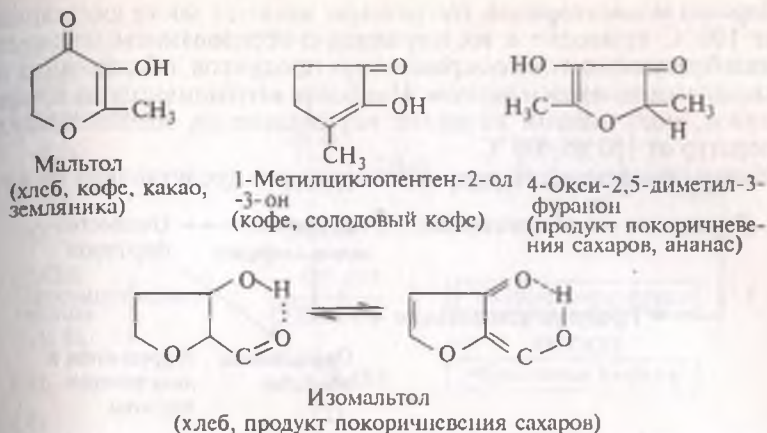


Рис. 80. Ароматобразующие продукты реакции Майяра

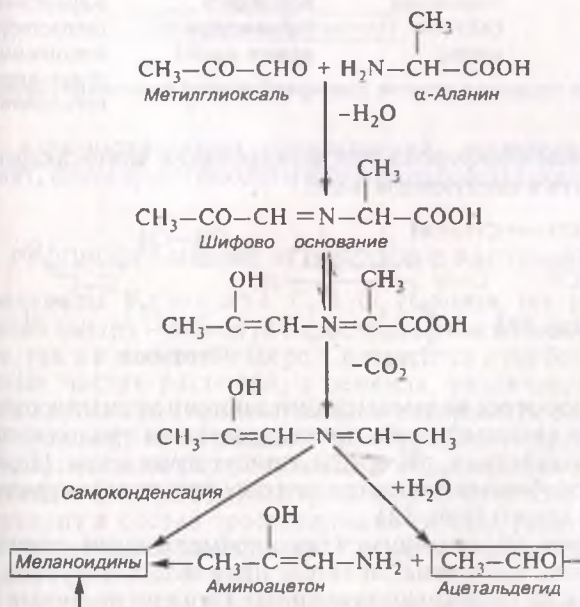
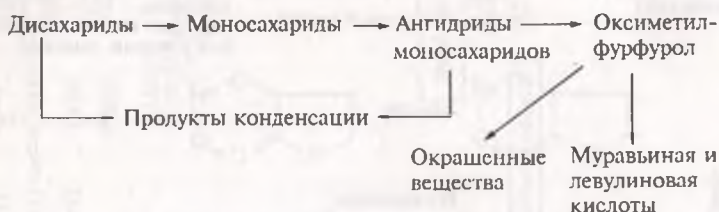


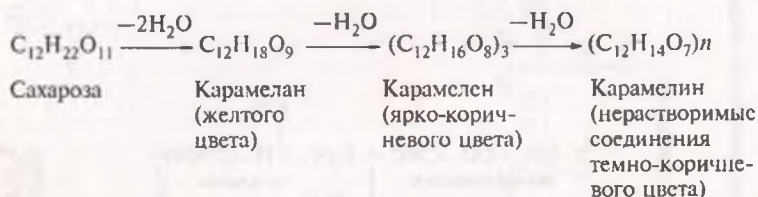
Рис. 81. Расщепление аминокислот в реакции Майяра по Штреккеру

Пиролиз моносахаридов. Нагревание моно-, а также дисахаридов выше 100 °С приводит к их пиролизу с образованием множества ароматобразующих темноокрашенных продуктов, обладающих определенными запахом и вкусом. Наиболее интенсивно этот процесс пиролиза, получивший название *карамелизация*, идет в пределах температур от 150 до 400 °С.

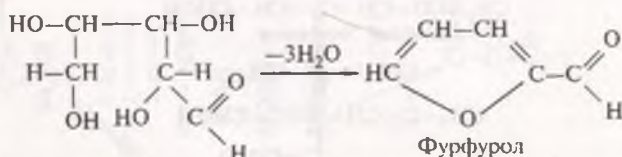
Общая схема реакций при карамелизации представлена ниже.



При приготовлении кондитерских изделий сахара под влиянием нагревания подвергается дегидратации:



Образование фурфурола при дегидратации моносахаридов можно представить в следующем виде:



Глубина процесса карамелизации зависит от химического состава сахаров, их концентрации, интенсивности и продолжительности теплового воздействия, pH среды, присутствия воды. Наиболее реакционноспособными являются кетозы (фруктоза) и продукты преобразования альдоз (рис. 82).

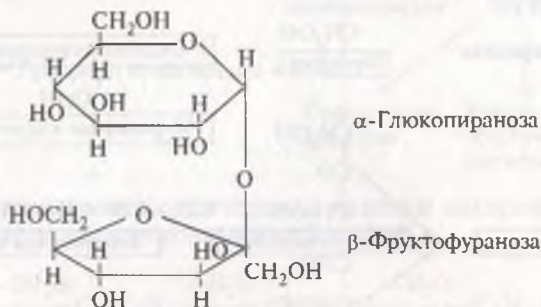
К веществам, образующимся при карамелизации, относятся альдегиды, кетоны, дикетоны, мальтол, производные фурана и циклопептана, а также высокомолекулярные горькие вкусовые вещества не выясненной природы.

В большинстве случаев реакции карамелизации идут одновременно с реакциями меланоидинообразования, образуя сложный

пример, как инулин. Как и глюкоза, фруктоза хорошо сбраживается дрожжами.

Полисахариды первого порядка. Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (дисахарид) чрезвычайно широко распространена в растениях, особенно много ее в корнеплодах свеклы (от 14 до 20 % сухой массы), а также в стеблях сахарного тростника (массовая доля сахарозы от 14 до 25 %).

Сахароза состоит из α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы, соединенных $\alpha 1 \rightarrow \beta 2$ связью за счет гликозидных гидроксильных групп.



Сахароза не содержит свободного гликозидного гидроксильного, является невосстанавливающим сахаром, потому относительно химически инертна, за исключением ее чрезвычайной чувствительности к кислотному гидролизу. Поэтому сахароза является транспортным сахаром, в виде которого углерод и энергия транспортируются по растению. Именно в виде сахарозы углеводы перемещаются из мест синтеза (листья) к месту, где они откладываются в запас (плоды, корнеплоды, семена, стебли). По проводящим пучкам растений сахароза движется со скоростью 20...30 см/ч. Сахароза очень хорошо растворяется в воде и обладает сладким вкусом. С повышением температуры ее растворимость увеличивается. В абсолютном спирте сахароза нерастворима, а в водном спирте она растворяется лучше. При нагревании до 190...200 °C и выше происходит дегидратация сахарозы с образованием различных окрашенных полимерных продуктов — карамели. Эти продукты под названием «колер» используются в коньячном производстве для придания окраски коньякам. При нагревании растворов сахарозы в кислой среде или под действием фермента β -фруктофуранозидазы она гидролизуется, образуя смесь равных количеств глюкозы и фруктозы, которая называется *инвертным сахаром* (рис. 83).

Фермент β -фруктофуранозидаза широко распространен в природе, особенно активен он в дрожжах. Фермент находит применение в кондитерской промышленности, так как образующийся под его воздействием инвертный сахар препятствует кристаллизации сахарозы в кондитерских изделиях. Инвертный сахар слаще сахарозы благодаря наличию свободной фруктозы. Это позволяет, применяя инвертный сахар, экономить сахарозу. Кислотный гидролиз са-



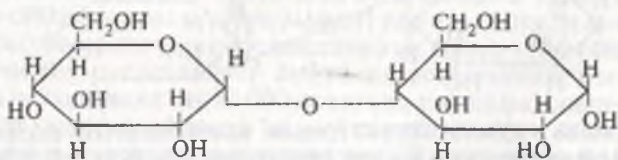
Рис. 83. Схема образования инвертного сахара из сахарозы

харозы происходит также при варке варенья и приготовлении джема, но ферментативный гидролиз проходит легче, чем кислотный.

В бродящем виноградном соке — сусле β -фруктофуранозидаза настолько активна, что полный гидролиз сахарозы происходит в течение суток. В вине инверсия сахарозы идет медленнее, чем в сусле, так как на эту реакцию спирт оказывает тормозящее действие.

Долгое время считалось, что в винограде очень мало сахарозы и присутствие ее в виноградных винах служило признаком фальсификации вина. В настоящее время сахароза обнаружена в винограде в достаточно больших количествах (от 0,2 до 7,0 %). Сахароза появляется в ягодах винограда только при достижении определенного уровня глюкозы и фруктозы. С помощью точных хроматографических методов сахароза была найдена в небольших количествах в сухих винах.

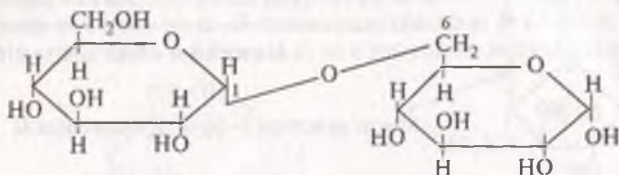
Мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (дисахарид) состоит из двух остатков α -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидной связью $\alpha 1 \rightarrow 4$.



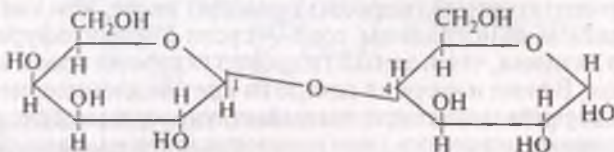
Мальтоза в свободном состоянии в растениях содержится в небольшом количестве, но появляется при прорастании, так как она образуется при гидролитическом расщеплении крахмала. В нормальном зерне и муке она отсутствует. Наличие ее в муке говорит о том, что эта мука получена из проросшего зерна. Большое количество мальтозы содержится в солоде, который применяется в пивоварении, поэтому мальтозу называют также солодовым сахаром. Под действием фермента α -глюкозидазы (мальтазы) мальтоза подвергается гидролизу до D-глюкозы. Мальтоза сбраживается дрожжами.

Изомальтоза состоит из двух α -D-глюкопираноз, соединенных между собой гликозидной связью $\alpha 1 \rightarrow 6$; она представляет собой структурный компонент амилопектина и возникает при гидролизе крахмала α -амилазой.

Изомальтоза гидролизуется под действием фермента *олиго-1 $\rightarrow$ 6-глюкозидазы* (изомальтазы) до D-глюкозы:

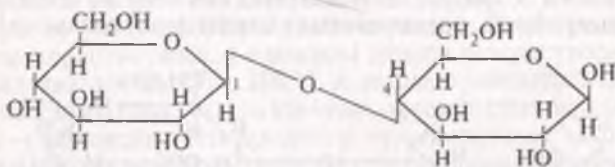


Лактоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (дисахарид) построена из β -D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы, соединенных между собой $\beta 1 \rightarrow 4$ гликозидной связью. В растениях она встречается редко.



В большом количестве (4...5 %) лактоза содержится в молоке, поэтому ее называют молочным сахаром. Это восстанавливающий сахар со слабым сладким вкусом. Сбраживается лактозными дрожжами до молочной кислоты.

Целлобиоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (дисахарид) состоит из двух остатков β -D-глюкопиранозы, соединенных между собой $\beta 1 \rightarrow 4$ гликозидной связью.



Целлобиоза служит структурным компонентом полисахарида целлюлозы и образуется из нее при гидролизе под действием фермента целлюлазы. Этот фермент продуцируется рядом микроорганизмов, а также он активен в прорастающих семенах.

Полисахариды второго порядка. Крахмал ($C_6H_{10}O_5$)_n является важнейшим представителем полисахаридов в растениях. Этот запасной полисахарид используется растениями как энергетический материал. Крахмал в животном организме не синтезируется, аналогичным запасным углеводом у животных является гликоген.

Крахмал в больших количествах содержится в эндосперме злаков — 65...85 % его массы, в картофеле — до 20 %.

Крахмал не является химически индивидуальным веществом. В его состав кроме полисахаридов входят минеральные вещества, в основном представленные фосфорной кислотой, липиды и высокомолекулярные жирные кислоты — пальмитиновая, стеариновая и некоторые другие соединения, адсорбированные углеводной полисахаридной структурой крахмала.

В клетках эндосперма крахмал находится в виде крахмальных зерен, форма и размер которых характерны для данного вида растения. Форма крахмальных зерен дает возможность легко распознать крахмалы различных растений под микроскопом, что используется для обнаружения примеси одного крахмала в другом, например при добавлении кукурузной, овсяной или картофельной муки к пшеничной.

В запасующих тканях различных органов — клубнях, луковицах более крупные крахмальные зерна откладываются в запас в амилопластах как вторичный (запасной) крахмал. Крахмальные зерна имеют слоистую структуру.

Углеводная часть крахмала состоит из двух полисахаридов: амилозы и амилопектина.

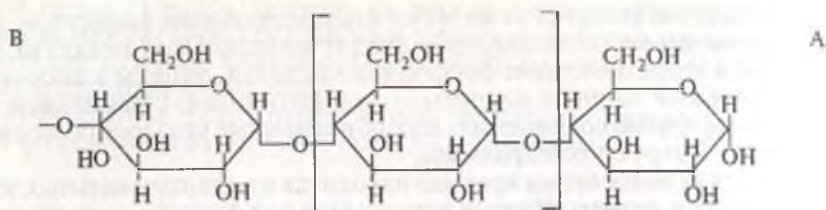
В молекуле амилозы остатки глюкозы связаны гликозидными $\alpha 1 \rightarrow 4$ связями, образуя линейную цепочку (рис. 84, а).

У амилозы различают восстанавливающий конец (А) и невосстанавливающий (В).

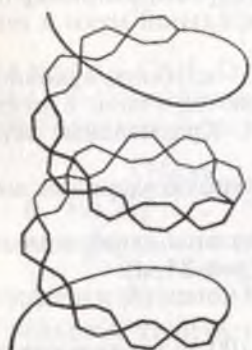
Линейные цепи амилозы, содержащие от 100 до нескольких тысяч остатков глюкозы, способны спирально свертываться и таким образом принимать более компактную форму (рис. 84, б). В воде амилоза растворяется хорошо, образуя истинные растворы, которые неустойчивы и способны к *ретроградации* — самопроизвольному выпадению в осадок. Ретроградация необратима и происходит благодаря способности длинных молекул амилозы выстраиваться в линию друг с другом и образовывать с помощью водородных связей нерастворимые агрегаты. С раствором йода в йодиде калия амилоза дает темно-синюю окраску. Йод заходит внутрь спирали амилозы и образует при этом комплексное соединение темно-синего цвета.

Амилопектин представляет собой разветвленный компонент крахмала. Он содержит до 50 000 остатков глюкозы, соединенных между собой главным образом $\alpha 1 \rightarrow 4$ гликозидными связями (линейные участки молекулы амилопектина). В каждой точке разветвления молекулы глюкозы (α -D-глюкопиранозы) образуют $\alpha 1 \rightarrow 6$ гликозидную связь, которая составляет около 5 % общего числа гликозидных связей молекулы амилопектина (рис. 84, в, г).

Каждая молекула амилопектина имеет один восстанавливающий конец (А) и большое количество невосстанавливающих концов (В). Структура амилопектина трехмерна, его ветви расположены по всем направлениям и придают молекуле сферическую форму. Средняя длина наружных ветвей от невосстанавливающего конца до первой точки ветвления (наружные $\alpha 1 \rightarrow 4$ связи) амилопектина со-

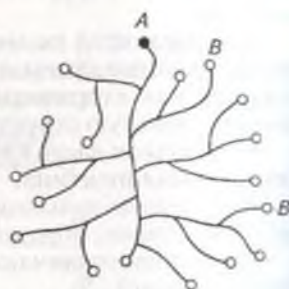


а



poly- α 1—4-D-глюкоза
Спиральная конформация
амилозы

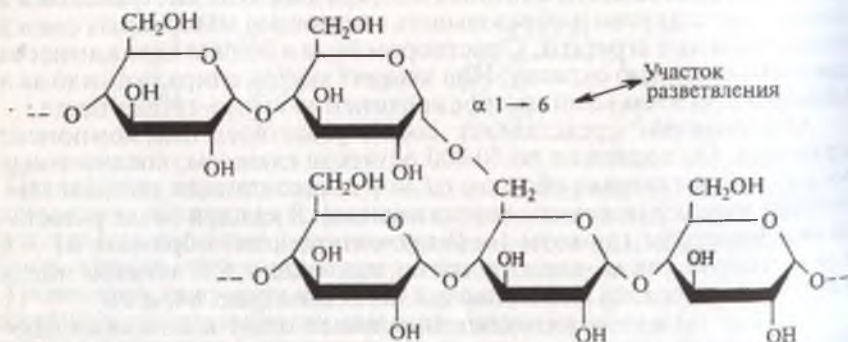
б



Амилопектин крахмала

● Восстанавливающий конец
○ Невосстанавливающий конец

г



Две линейные цепи соединяются α 1—6-связями;
в линейных цепях все остатки глюкозы соединены α 1—4-связями

в

ставляет 16...20 глюкозных остатков, тогда как длина внутренних ветвей от одной точки ветвления до другой (внутренние $\alpha 1 \rightarrow 4$ связи амилопектина) составляет 7 глюкозных остатков. Таким образом, около 50...60 % глюкозных остатков амилопектина содержится в его наружных ветвях. Амилопектин в воде не растворяется, образуя суспензию, но при нагревании или под давлением образует вязкий раствор — клейстер. С йодом суспензия амилопектина дает красно-бурую окраску, йод при этом адсорбируется на молекуле амилопектина, поэтому цвет суспензии обусловлен окраской самого йода.

Как правило, содержание амилозы в крахмале составляет от 10 до 30 %, а амилопектина — от 70 до 90 %. Некоторые сорта ячменя, кукурузы и риса называются восковидными. В зернах этих культур крахмал состоит только из амилопектина. В яблоках крахмал представлен только амилозой.

Фитогликоген (растительный гликоген) содержится в зерне кукурузы. По строению он близок к запасному полисахариду животных организмов — гликогену, получившему название растительного гликогена или фитогликогена. Фитогликоген имеет более высокую степень ветвления, чем амилопектин, около 10 % его связей — это $\alpha 1 \rightarrow 6$ связи, тогда как у амилопектина таких связей около 5 %.

Инулин относится к запасным полисахаридам растений. Он представляет группу молекулярных форм приблизительно одинакового размера. Его молекула содержит 30...35 моносахаридных остатков с общей молекулярной массой 4,9...5,7 кДа. По химическому строению это фруктозаны — полимеры β -D-фруктофуранозы, соединенные гликозидными $\beta 2 \rightarrow 1$ связями (рис. 85).

Инулин как запасной полисахарид откладывается в подземных запасующих органах растений — в клубнях топинамбура, георгина, корневищах артишока. Причем в качестве энергетического запасного вещества он предпочтительнее крахмала.

Близкое к инулину строение имеет другой запасной полисахарид — леван. В его более короткой, чем у инулина, молекуле остатки фруктофуранозы соединены гликозидными связями $\beta 2 \rightarrow 6$. Число моносахаридных остатков у левана равно 7...8.

Леваны — это временные запасные полисахариды злаковых растений. Они обнаружены в листьях, стеблях и корнях растений и расходятся в период созревания зерна на синтез крахмала. Как и инулин, леван содержит концевой остаток сахарозы. Полисахаридная цепь инулина и левана не имеет восстанавливающих концов — их аномерные углеродные атомы заняты в образовании гликозидной связи.

Рис. 84. Крахмал, его строение. Амилоза и амилопектин:

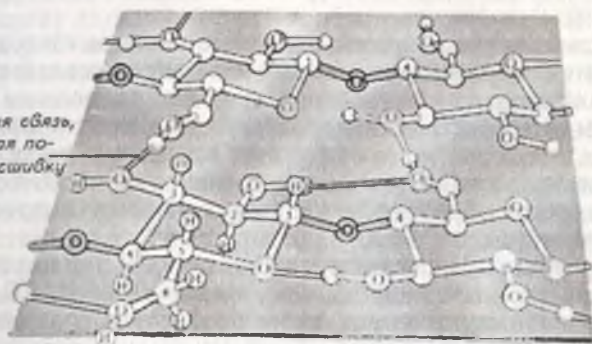
а — схема соединения молекул глюкозы в амилозе; б — пространственная структура амилозы;
в — схема соединения молекул глюкозы в амилопектине; г — пространственная молекула амилопектина



Целлюлоза — полисахарид второго порядка, является основным компонентом клеточных стенок. Целлюлоза состоит из остатков β -D-глюкозы, соединенных между собой $\beta 1 \rightarrow 4$ гликозидной связью (рис. 86, а). Среди других полисахаридов, из которых состоит клеточная стенка растений, она относится к микрофибрилярным полисахаридам, так как в клеточных стенках молекулы целлюлозы соединены в структурные единицы, получившие название микрофибрилл. Последняя состоит из пучка молекул целлюлозы, расположенных по ее длине параллельно друг другу.



Водородная связь,
образующая по-
перечную сшивку



б



в

Рис. 86. Строение целлюлозы

а — соединение молекул глюкозы; б — структура микрофибрил; в — пространственная структура

Содержание целлюлозы в растениях колеблется в широких пределах: в волокнах хлопчатника 90 %, древесине 50, листьях табака 10, семенах злаковых культур 3...5, подсолнечника 2, ягодах винограда 1 %.

Последовательно расположенные остатки глюкозы повернуты относительно друг друга на 180° , что дает возможность для образования водородных связей при третьем углеродном атоме одного глюкозного остатка и кислородом пиранозного кольца следующего остатка глюкозы, но препятствует вращению расположенных рядом остатков глюкозы вокруг связывающей их гликозидной связи. В результате образуются жесткая линейная и пространственная структуры (рис. 86, б и в).

В среднем на одну молекулу целлюлозы приходится около 8000 остатков глюкозы. Гидроксилы у атомов углерода C2, C3 и C6 не замещены. Повторяющееся звено в молекуле целлюлозы — остаток дисахарида целлобиозы.

Целлюлоза не растворяется в воде, но в ней набухает. Свободные гидроксильные группы способны замещаться на радикалы — ме-

тильный $-\text{CH}_3$ или ацетальный $\left[\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]$ с образованием простой

или сложноэфирной связи. Это свойство играет большую роль при изучении строения целлюлозы, а также находит применение в промышленности при производстве искусственного волокна, лаков, искусственной кожи и взрывчатых веществ.

У большинства животных и человека целлюлоза не переваривается в желудочно-кишечном тракте, так как в их организме не вырабатывается целлюлаза — фермент, гидролизующий $\beta 1 \rightarrow 4$ гликозидную связь. Этот фермент синтезируется различного рода микроорганизмами, вызывающими гниение древесины. Целлюлозу хорошо переваривают термиты, потому что в их кишечнике живут симбиотические микроорганизмы, вырабатывающие целлюлазу.

В кормовые рационы крупного рогатого скота включают целлюлозу (в составе соломы и других компонентов), так как в их желудке находятся микроорганизмы, синтезирующие фермент целлюлазу.

Промышленное значение целлюлозы огромно — производство хлопчатобумажных тканей, бумаги, деловой древесины и целый ряд химических продуктов, в основе которых лежит переработка целлюлозы.

Г е м и ц е л л ю л о з ы — полисахариды второго порядка, образующие вместе с пектиновыми веществами и лигнином матрикс клеточных стенок растений, заполняющий пространство между каркасом стенок, сложенных из целлюлозных микрофибрилл.

Гемицеллюлозы подразделяют на три группы: ксиланы, маннаны и галактаны.

Ксиланы образованы остатками D-ксилопиранозы, соединенными связями $\beta 1 \rightarrow 4$ в линейную цепь. Семь из каждых десяти

ксилозных остатков ацетилированы по С3 и редко по С2. К некоторым ксилозным остаткам присоединена 4-*о*-метил- α -*D*-глюкуроновая кислота через гликозидную $\alpha 1 \rightarrow 2$ связь.

Маннаны состоят из основной цепи, образованной из β -*D*-маннопиранозных и β -*D*-аминопиранозных остатков, связанных гликозидными $\beta 1 \rightarrow 4$ связями. К некоторым остаткам маннозы основной цепи $\beta 1 \rightarrow 6$ связями присоединены единичные остатки β -*D*-галактопиранозы. Гидроксильные группы при С2 и С3 некоторых остатков маннозы ацетилированы.

Галактаны состоят из β -галактопиранозных остатков, соединенных $\beta 1 \rightarrow 4$ связями в основную цепь. К ним по С6 присоединены дисахариды, состоящие из *D*-галактопиранозы и *L*-арабофуранозы.

Пектиновые вещества представляют собой группу высокомолекулярных полисахаридов, которые вместе с целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином образуют клеточные стенки растений.

Основным структурным компонентом пектиновых веществ служит галактуроновая кислота, из которой строится главная цепь; в состав боковых цепей входят арабиноза, галактоза и рамноза. Часть кислотных групп галактуроновой кислоты этерифицирована метиловым спиртом, часть существует в виде солей (рис. 87).

Пектином согласно международной номенклатуре называют водорастворимое вещество, свободное от целлюлозы и состоящее из частично или полностью метоксилированных остатков полигалактуроновой кислоты.

В зависимости от количества метоксильных групп и степени полимеризации различают высоко- и низкоэтерифицированные пектины. У первых этерифицировано более 50 %, у вторых — менее 50 % карбоксильных групп.

Различают также пектиновые кислоты — высокомолекулярные полигалактуроновые кислоты, небольшая часть карбоксильных групп у которых этерифицирована метиловым спиртом. Соли пектиновых кислот называют пектинатами. Если пектин полностью деме-токсирован, то их называют пектовыми кислотами, а их соли — пектатами.

Пектиновые вещества — это физические смеси пектинов с сопутствующими веществами — пентозанами и гексозанами.

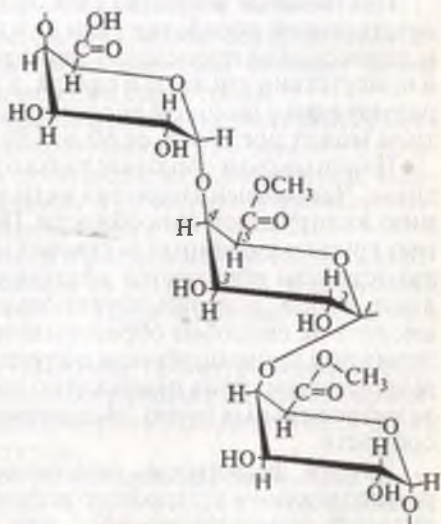


Рис. 87. Строение пектина

Природный пектин растений — протопектин состоит из сети пектиновых цепей, образованных в результате соединения многовалентных ионов металлов с неэтерифицированными группами —СООН по типу ионных мостиковых связей, а также при помощи эфирных мостиков с H_3PO_4 . Он нерастворим в воде.

В полигалактуроновой цепи мономерные звенья связаны $\alpha 1 \rightarrow 4$ гликозидными связями, боковые цепи (разветвления) присоединены к главной цепи $\alpha 1 \rightarrow 2$ гликозидными связями.

Молекулярная масса пектина от 20 до 50 кДа.

При технологической переработке плодов и овощей протопектин переходит в растворимое состояние.

Пектиновые вещества содержатся в большом количестве в ягодах, плодах, клубнях. Различают яблочный пектин, который получают из яблочных выжимок, цитрусовый пектин — из цитрусовых корочек и выжимок, свекловичный пектин — из свекловичного жома. Богаты пектиновыми веществами айва, красная смородина, кизил, алыча и другие плоды и ягоды. В растениях пектиновые вещества присутствуют в виде нерастворимого протопектина, связанного с арабаном или ксиланом клеточной стенки. Протопектин переходит в растворимый пектин либо при кислотном гидролизе, либо под действием фермента протопектиназы. Из водных растворов пектин выделяют осаждением спиртом или 50%-ным ацетоном.

Важное свойство пектиновых веществ — способность их к желированию, т. е. образовывать прочные студни в присутствии большого количества сахара (65...70 %) и при pH 3,1...3,5. В образующемся студне массовая доля пектина составляет от 0,2 до 1,5 %.

Пектиновые вещества способны образовывать также при соответствующей обработке гели — в присутствии пероксида водорода и пероксидазы происходит перекрестная «сшивка» боковых цепей; в присутствии кислоты и сахара, а также солей кальция пектины образуют гели с высокой водопоглощающей способностью — 1 г пектина может поглотить от 60 до 150 г воды.

Плотные гели образуют только высокоэтерифицированные пектины. Частичный гидролиз метиловых эфиров приводит к снижению желирующей способности. При полном гидролизе метоксильных групп в щелочных растворах или под действием фермента пектинэстеразы образуются пектиновые кислоты, которые представляют собой полигалактуроновую кислоту. Полигалактуроновая кислота не способна образовывать желе в присутствии сахара. Поэтому при промышленном получении пектиновых веществ процесс выделения пектина необходимо вести так, чтобы избежать гидролиза метоксильных групп, вызывающего снижение желирующей способности.

Другим ферментом, действующим на растворимый пектин и расщепляющим углеродную цепочку полигалактуроновой кислоты, является полигалактуроназа, или пектиназа. Как видно из рис. 88, полигалактуроназа расщепляет связь между остатками полигалакту-

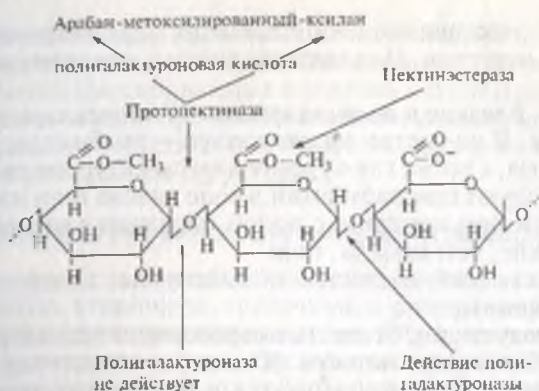


Рис. 88. Ферментативный гидролиз пектина

роновой кислоты, которые не содержат метоксильных групп. Пектолитические ферменты (протопектиназа, полигалактуроназа, пектинэстераза) применяются в производстве фруктовых соков. Они увеличивают выход сока, облегчают его отжим, способствуют осветлению соков и отделению выпавшего осадка при отстаивании, фильтровании или центрифугировании. Пектиновые вещества обладают важными физиологическими свойствами, выводя из организма тяжелые металлы.

При созревании и хранении плодов происходит переход нерастворимых форм пектина в растворимые. С этим явлением связано размягчение плодов.

Пектиновые вещества сахарной свеклы, яблок, плодов цитрусовых растений различаются между собой составом боковых цепей полигалактуроновой цепи и физическими свойствами.

На желирующей способности пектиновых веществ основано использование их в качестве студнеобразующего компонента в кондитерской промышленности для производства конфитюров, мармелада, пастилы, желе, джемов, а также в консервной промышленности, хлебопечении и в производстве сыров.

Содержание пектиновых веществ в растительном сырье колеблется от 0,5 до 1,5 % и более: в яблоках от 0,8 до 1,3 %, в абрикосах около 1,0, в черной смородине около 1,5, в моркови и сахарной свекле около 2,5 %.

Кроме пектинов, полученных на основе галактуроновой кислоты, известны пектиновые вещества, построенные на основе арабианов и галактанов. Это — нейтральные полисахариды в отличие от кислых полигалактуроновых пектинов.

Арабинаны представляют собой разветвленные полимеры, построенные из остатков арабофуранозы. К цепям из остатков арабофуранозы, соединенных $\alpha 1 \rightarrow 5$ связями, присоединяются боковые единичные остатки арабофуранозы связями $\alpha 1 \rightarrow 3$.

Галактаны представляют собой длинные неразветвленные цепи, состоящие из остатков *D*-галактопиранозы, соединенные $\beta 1 \rightarrow 4$ связями.

Соединения, близкие к полисахаридам. К полисахаридам близки камеди и слизи. В их состав входят сахара — арабиноза, галактоза, ксилоза, рамноза, а также глюкуроновая и галактуроновая кислоты.

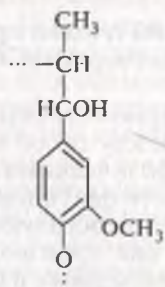
Камеди образуют при набухании в воде вязкие гели или клейкие растворы; слизи при контакте с водой образуют слизистые массы или более жидкие, чем камеди, гели.

Молекулы камедей и слизей незамкнутые, длинные, частью сильно разветвленные.

Камеди образуются в ответ на повреждения тканей растения в виде плотных блестящих натеков. Камедями служит также гуммиарабик (у акации). Слизь содержится в покровных тканях семян льна и зерновки ржи.

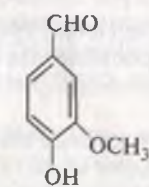
Существует мнение, что кроме защитной функции камеди и слизи могут повышать засухоустойчивость растений, способствуя удержанию влаги. У семян льна слизи способствуют закреплению семян в почве, предотвращая их смывание дождевыми потоками с ее поверхности.

Лигнины. Термином «лигнин» объединяют группу высокомолекулярных соединений, главным строительным блоком которых является фенилпропановый остаток:

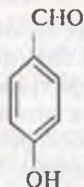


Порядок в структуре полимера отсутствует, каждая молекула уникальна, и записать ее в виде формулы невозможно.

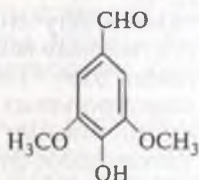
При окислении лигнина в мягких условиях получают ароматические альдегиды: ванилин, гидроксибензальдегид и сиреневый альдегид:



Ванилин



Гидроксибензальдегид



Сиреневый альдегид

В клеточной стенке растений лигнин ковалентно связан с полисахаридами матрикса — гемицеллюлозами и пектиновыми веществами. Лигнинифицированные клеточные стенки приобретают высокую механическую прочность и вместе с микрофибриллярными полисахаридами создают возможность растениям формировать большие вертикальные структуры.

УРОВНИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛИСАХАРИДОВ

Аналогично белкам и нуклеиновым кислотам полисахариды имеют первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Первичная структура полисахаридов. Образуется за счет поликонденсации одного или нескольких (обычно не более четырех) различных моносахаридов. Она может быть линейной или разветвленной.

Линейные цепи характерны для структурных полисахаридов, таких, как целлюлоза, ксиланы водорослей; разветвленные цепи — для запасных полисахаридов, например амилопектина. Амилозу с ее линейной молекулой можно считать промежуточным продуктом синтеза амилопектина. Разветвленные цепи характерны также для пектина и гемицеллюлоз. Сравнивая первичные структуры белков и полисахаридов, можно видеть, что цепи полисахаридов состоят из повторяющихся звеньев, тогда как цепи аминокислот в белках почти не имеют повторов. Кроме того, цепи полисахаридов могут быть разветвленными, у белков разветвления полипептидной цепи нет.

Вторичная структура полисахаридов. Может быть линейной, похожей на β -слои белков, например целлюлоза.

Спиральные структуры характерны для многих полисахаридов: левая одинарная спираль с шестью моносахаридными остатками на виток у амилозы;

левая двойная спираль с тремя остатками на виток у агарозы;

левая двойная спираль с шестью остатками возможна у амилозы и линейных участков амилопектина;

правая тройная спираль с шестью остатками на виток у ксилана.

Третичная структура полисахаридов. Это:

1. Жесткие волокна свернутых двухцепочечных лент у целлюлозы.

2. Гибкие волокна из тройных спиралей у ксилана.

3. Сложноразветвленные компактные структуры глобулярной формы у амилопектина, гликогена, декстранов. Они состоят из спиралей амилозы и разветвленных цепей, аналогичных амилопектину.

4. Сложноразветвленные рыхлые неупорядоченные структуры, характерные для гемицеллюлоз и протопектинов.

5. Пространственно-сетчатые рыхлые структуры из множества спиралей у растворимых пектинов, агар-агаров, альгина, камедей.

6. Пространственно неупорядоченные подвижные структуры у гиалуроновой кислоты. Связи между спиральями у нее непрочны, легко нарушаются и восстанавливаются, образуя гелеобразную структуру.

Четвертичная структура полисахаридов. Это образования кристаллических областей в структуре целлюлозы, а также в зернах крахмала, состоящих из глобул амилопектина и спиралей амилозы.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое углеводы?
2. Каково значение углеводов в обмене веществ?
3. Как классифицируются углеводы?
4. Какие физико-химические свойства моносахаридов вы знаете?
5. Каковы химические свойства моносахаридов?
6. Какое строение имеет сахароза? Какую роль она играет в обмене веществ?
7. Из чего состоит крахмал? Какие свойства ему присущи? Что относится к продуктам ферментативного гидролиза крахмала? Напишите структурные формулы амилозы и амилопектина.
8. Что такое реакция Мэйярда (Майяра)? Какова ее роль в пищевой технологии?
9. Напишите схему реакций карамелизации сахаров.
10. Напишите структурные формулы крахмала, фитогликогена, инулина, целлюлозы, гемицеллюлоз, пектиновых веществ.
11. Какую структуру имеет молекула полисахарида?
12. Что такое олигосахарид, полисахарид, восстанавливающие и невосстанавливающие сахара?

ЛИПИДЫ

Липидами называют соединения, разнообразные по химической структуре, которым присущи три особенности — они присутствуют в живых тканях, растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде. В качестве растворителей при выделении липидов из растительных тканей используют неполярные органические растворители, практически не смешивающиеся с водой (гексан, бензин, диэтиловый эфир), или растворители и смеси растворителей, полностью или частично смешивающиеся с водой (этанол, ацетон, смесь хлороформа с метанолом). Липиды извлекают в виде сложной смеси, состав которой очень сильно зависит от применяемого растворителя (или их смеси), а также подготовки растительного материала к обезжириванию и способа проведения процесса.

В зависимости от способов и приемов обезжиривания, вида растворителя, характера подготовки материала к обезжириванию различают следующие группы липидов:

свободные липиды, извлекаемые неполярными безводными растворителями;

связанные липиды, извлекаемые гидрофильными полярными растворителями или их смесями (хлороформ, этанол, ацетон), разрушающими прочные белково-липидные и гликолипидные соединения и высвобождающие липиды;

прочносвязанные липиды, извлекаемые после обработки растительного материала спиртовым раствором щелочи при кипячении для разрушения прочных комплексов липидов с нелипидными соединениями; при этом происходят гидролиз и омыление липидов щелочью.

По строению и способности к гидролизу липиды подразделяют на омыляемые и неомыляемые (рис. 89).

Омыляемые липиды в результате гидролиза распадаются на несколько (обычно не более четырех) структурных компонентов, а при взаимодействии с щелочами образуют соли жирных кислот — мыла.

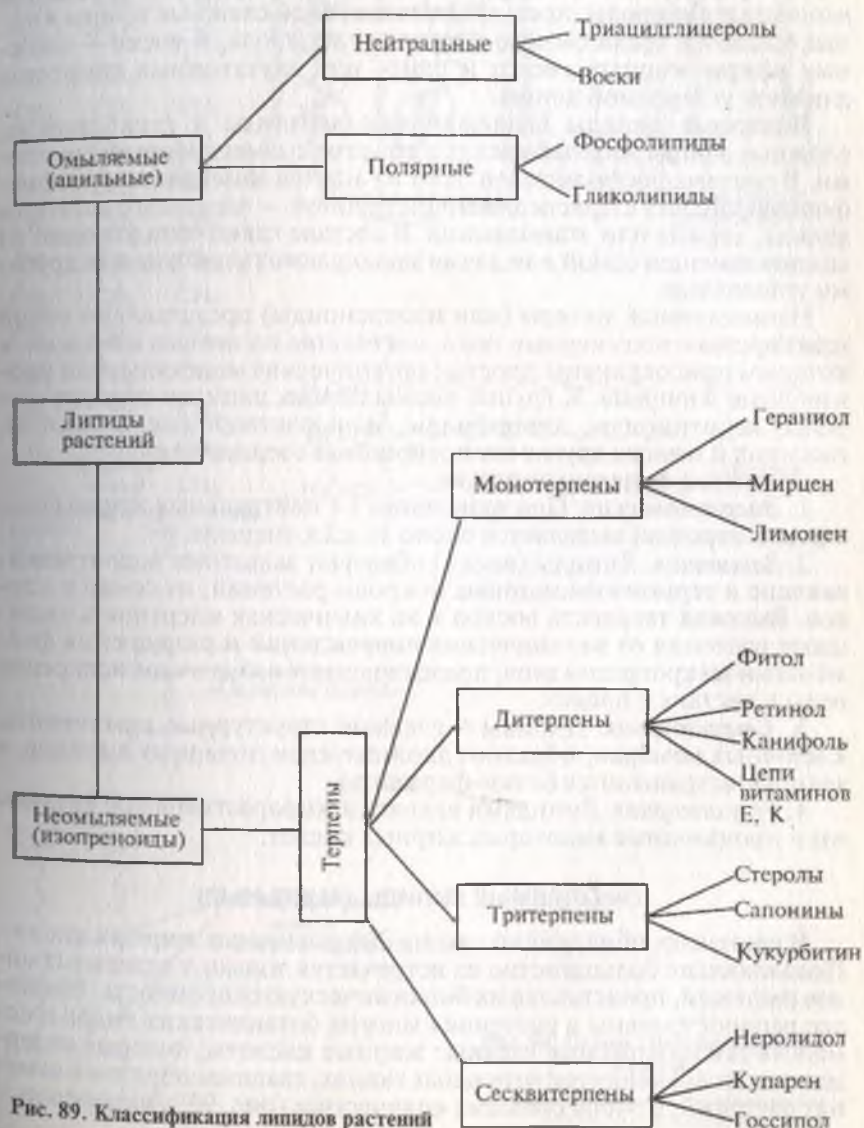


Рис. 89. Классификация липидов растений

Обязательной химической структурой омыляемых липидов служит сложноэфирная связь между спиртовой группой и ацилом — остатком жирной кислоты. Поэтому омыляемые липиды имеют второе название — ацильные липиды.

Ацильные липиды подразделяют на нейтральные и полярные.

Нейтральные липиды включают ацилглицеролы — три-, ди- и моноацилглицеролы, представляющие собой сложные эфиры жирных кислот и трехатомного спирта — глицерола, и воски — сложные эфиры жирных кислот и одно- или двухатомных спиртов с длинной углеродной цепью.

Полярные липиды включают фосфолипиды и гликолипиды, сложные эфиры жирных кислот и спиртов с замещающими группами. В составе фосфолипидов один из ацилов замещен на ортофосфорную кислоту с присоединенной группой — чаще всего остатком холина, серина или этаноламина. В составе гликолипидов один из ацилов замещен одной или двумя молекулами галактозы или другими углеводами.

Неомыляемые липиды (или изопреноиды) представляют собой или короткие полимерные цепи, состоящие из звеньев изопрена, к которым присоединены простые органические молекулы, или производные изопрена. К группе неомыляемых липидов относят стеролы, каротиноиды, хлорофиллы, жирорастворимые витамины, госсипол и многие другие изопреноидные соединения.

Основные функции липидов:

1. *Энергетическая.* При окислении 1 г нейтральных жиров (триацилглицеролов) выделяется около 38 кДж энергии.

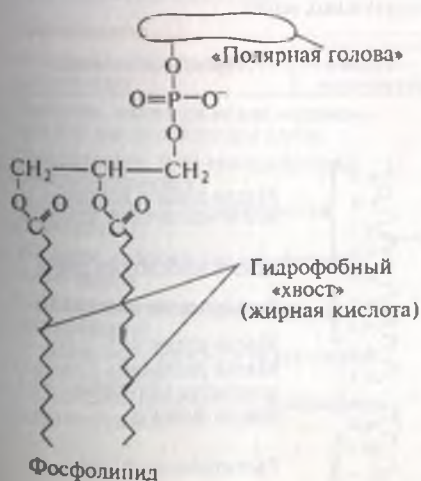
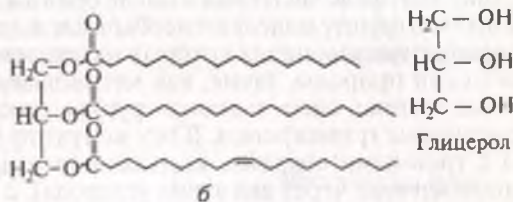
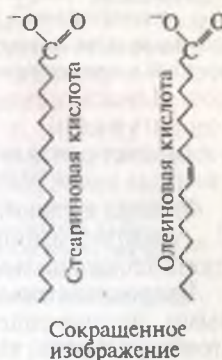
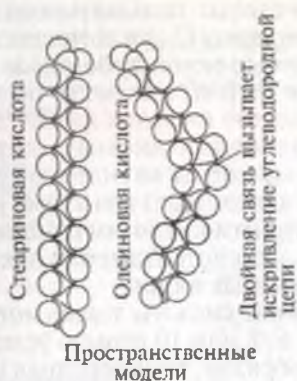
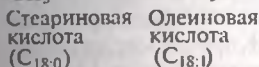
2. *Защитная.* Липиды (воски) образуют защитные водоотталкивающие и термоизоляционные покровы растений, их семян и плодов. Высокая твердость восков и их химическая инертность защищают растения от механических повреждений и разрушения ферментами микроорганизмов, предотвращают избыточное испарение воды в листьях и плодах.

3. *Структурная.* Липиды — главные структурные компоненты клеточных мембран, образуют двойные слои полярных липидов, в которые встраиваются белки-ферменты.

4. *Регуляторная.* Липидами являются жирорастворимые витамины и производные некоторых жирных кислот.

ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ (АЦИЛЬНЫЕ)

В растениях обнаружено свыше 200 различных жирных кислот. Подавляющее большинство их встречается только у отдельных видов растений, представляя их биохимическую особенность. Наиболее распространены в растениях многих ботанических видов и семейств так называемые главные жирные кислоты, которые содержатся в запасующих растительных тканях, главным образом в семенах растений, в очень больших количествах (рис. 90, а).



a — жирные кислоты; *б* — триацилглицеролы; *в* — фосфолипид

Главные жирные кислоты: пальмитиновая $C_{16:0}$, стеариновая $C_{18:0}$, олеиновая $C_{18:1}$, линолевая $C_{18:2}$ и линоленовая $C_{18:3}$ — это насыщенные или ненасыщенные монокарбоновые кислоты с алифатической неразветвленной цепью, с четным числом углеродных атомов. Ненасыщенные жирные кислоты имеют двойные связи в *цис*-конфигурации, а у полиненасыщенных жирных кислот между двойными связями расположены метиленовые $-CH_2-$ группы, т. е. двойные связи располагаются через три атома углерода.

Иногда к главным жирным кислотам относят также лауриновую $C_{12:0}$ и миристиновую $C_{14:0}$ кислоты, широко представленные в масле тропических пальм различных видов.

Второстепенные жирные кислоты также могут быть ненасыщенными, но они содержат 6, 8 или 10 атомов углерода или от 20 до 30 атомов углерода, таким образом, их углеродная цепь или короче, или длиннее, чем у главных жирных кислот. Наиболее известные ненасыщенные второстепенные жирные кислоты — это пальмитоолеиновая $C_{16:1}$ и миристоолеиновая $C_{14:1}$, эйкозеновая $C_{20:1}$ и особенно эруковая $C_{22:1}$, широко представленная в масле семян и листьях рапса.

В особую группу выделяют необычные жирные кислоты, в углеродных алифатических цепях которых находятся заместители различной химической природы, такие, как метиловые, гидроксильные, карбонильные группы, оксо- и эпоксигруппы, циклопропановые или циклопентановые группировки. В эту же группу включены жирные кислоты с тройными связями, конъюгированными двойными связями (расположенные через два атома углерода), с разветвленной углеродной цепью, с двойными связями в трансформе. Жирные кислоты растений и их главные природные источники приведены в табл. 13.

Таблица 13

Жирные кислоты растительных масел

Кислоты	Число атомов углерода и обозначение	Природный источник
<i>Насыщенные жирные кислоты</i> $C_nH_{2n}O_2$		
<i>n</i> -Гексановая (капроновая)	$C_{6:0}$	Масло плодов кокосовой и масличной пальм
<i>n</i> -Октановая (каприловая)	$C_{8:0}$	
<i>n</i> -Декановая (каприновая)	$C_{10:0}$	
<i>n</i> -Додекановая (лауриновая)	$C_{12:0}$	
<i>n</i> -Тетрадекановая (миристиновая)	$C_{14:0}$	Масло мускатного ореха
<i>n</i> -Гексадекановая (пальмитиновая)	$C_{16:0}$	
<i>n</i> -Октадекановая (стеариновая)	$C_{18:0}$	
<i>n</i> -Эйкозановая (арахиновая)	$C_{20:0}$	
<i>n</i> -Докозановая (бегеновая)	$C_{22:0}$	Большинство растений
<i>n</i> -Тетракозановая (лигноцериновая)	$C_{24:0}$	
<i>n</i> -Гексакозановая (цериотиновая)	$C_{26:0}$	
<i>n</i> -Октакозановая (монтановая)	$C_{28:0}$	
<i>n</i> -Триакотановая (мелиссиновая)	$C_{30:0}$	Масло арахиса
		Масло растений семейства капустных
		Масло арахиса
		Растительные воски

Кислоты	Число атомов углерода и обозначение	Природный источник
<i>Ненасыщенные жирные кислоты</i> $C_nH_{2n-2}O_2$		
Бутен-2-овая (кротоновая)	$C_{4:1}$ $C_{6:1}$ $C_{10:1}$ $C_{12:1}$	Масло семян семейства молочайных
Гексен-3-овая (тиглиновая)		
Децен-3-овая		
Додцен-5-овая		
Тетрадецн-9-овая (миристолеиновая)	$C_{14:1}$	Масло плодов семейства пальмовых, а также в виде следов — масло многих растений
Гексадецн-3-овая		
Гексадецн-9-овая (пальмитоолсиновая)	$C_{16:1}$ $C_{16:1}$	Большинство растений
Октадецн-6-овая (петроселиновая)		
Октадецн-9-овая (олеиновая)	$C_{18:1}$ $C_{18:1}$	Масло семян петрушки
Докозен-13-овая (эруковая)		
	$C_{22:1}$	Большинство растений
<i>Ненасыщенные жирные кислоты</i> $C_nH_{2n-2}O_2$		
Октадскадисн-9,12-овая (линолевая)	$C_{18:2}$	Масло семян семейства капустных
<i>Ненасыщенные жирные кислоты</i> $C_nH_{2n-4}O_2$		
Октадекатрисн-9,12,15-овая (линоленовая)	$C_{18:3}$	Большинство растений
Октадскатриен-9,11,13-овая (элеостериновая)	$C_{18:3}$	То же
	$C_{18:3}$	Масло плодов тунга
<i>Оксикислоты</i>		
12-Оксиоктадецн-9-овая (рицинолевая)	18	Масло семян клещевины
9,10-Диоксиоктадекановая		
<i>Кетокислоты</i>		
4-Кетооктадекатрисн-9,11,13-овая (ликановая)	18	Масло семян розоцветных
<i>Кислоты, содержащие циклопропановую или циклопропеную группу</i>		
Циклопропан-9,10-гексадекановая (циклопропановая)	17 19	Масло семян хлопчатника
Циклопропен-9,10-тадекановая (стрекуловая)		
<i>Кислоты, содержащие циклопентеновую группу</i>		
9-(Циклопентенил-2)-ионановая (алеприловая)	14 16 18	Масло семян семейства гиднокарповых
11-(Циклопентенил-2)-ундскановая (гиднокарповая)		
13-(Циклопентенил-2)-тридекановая (хаульмугровая)		

Нейтральные липиды. К нейтральным липидам относятся ацил-глицеролы и воски.

Ацилглицеролы. Служат главными составными частями природных жиров и масел. У подавляющего большинства природных ацилглицеролов все три гидроксильные группы глицерола этерифицированы жирными кислотами, поэтому их называют триацилглицеролами (рис. 90, б). Если в молекуле триацилглицерола (ТАГ) все остатки жирных кислот одинаковы, то ТАГ называют *простым*, если они различны, то *смешанным*. Природные жиры и масла — это чаще всего смешанные ТАГ. Так как глицерол является обязательной частью природных масел и жиров, то многие их свойства обусловлены именно набором жирных кислот в составе ТАГ (табл. 14).

Таблица 14

Жирно-кислотный состав растительных масел (главные жирные кислоты, % от суммы)

Кислота	Хлопковое	Соевое	Подсолнечное	Оливковое	Льняное
Пальмитиновая	24	6	10	9	9
Стеариновая	3	4	5	2	6
Олеиновая	20	22	21	82	26
Линолевая	52	49	52	4	17
Линоленовая	Следы	10	Следы	Следы	42

Помимо ТАГ к нейтральным липидам относят диольные липиды — сложные эфиры жирных кислот и С₂, С₃ и С₄ дигидрокси-спиртов. Содержание их в семенах растений очень невелико, по свойствам они близки к ТАГ, участвуют в энергетическом и структурном резерве клетки.

В зависимости от жирно-кислотного состава жиры и масла по консистенции бывают жидкими и твердыми. В состав жидких жиров входят преимущественно ТАГ, содержащие ненасыщенные жирные кислоты. В составе твердых жиров преобладают ТАГ, содержащие насыщенные жирные кислоты. Твердые жиры накапливаются в растениях при возделывании их на юге при высокой температуре и низкой влажности в тропиках и субтропиках.

В качестве продуктов неполного синтеза или гидролиза ТАГ в семенах присутствуют диацилглицеролы (ДАГ), моноацилглицеролы (МАГ) и свободные жирные кислоты. Некоторые ненасыщенные жирные кислоты, например олеиновая и линолевая, относятся к группе витаминов F. Значение этих витаминов в жизнедеятельности живых организмов изучено далеко не полностью. Установлено, что витамины группы F понижают чувствительность организма человека к освещению ультрафиолетовыми лучами, повышают со-

противляемость радиоактивному излучению. Отсутствие витамина F вызывает общее ослабление жизненно важных тканей, нарушается структура клеточных оболочек, что приводит к целому ряду заболеваний.

Насыщенные жирные кислоты физиологической активностью не обладают. Они представляют в клетках запасное вещество энергетического назначения.

ТАГ в химически чистом виде бесцветны, не имеют вкуса и запаха. Они легче воды и нерастворимы в ней. Каждое масло имеет специфический коэффициент преломления (тем выше, чем выше ненасыщенность жирных кислот в его составе). Масла способны растворять газы, сорбировать другие летучие вещества и эфирные масла, но сами они нелетучи.

ТАГ при кипячении с кислотами расщепляются по месту сложноэфирных связей с образованием глицерола и жирных кислот. В результате щелочного гидролиза, называемого *омылением*, получают глицерин и мыла. Употребляемое мыло состоит в основном из калиевых и натриевых солей жирных кислот. Калиевые или натриевые мыла представляют собой полярные соединения: их ионизированная карбоксильная группа обладает гидрофильными, а углеводородная цепь — гидрофобными свойствами. Мыла способны эмульгировать нерастворимые в воде масла и жиры. Углеводородные радикалы мыла при этом встраиваются в капли жира, а полярные — взаимодействуют с водой. Таким образом, мыла формируют гидрофильную оболочку вокруг капель жира, образуя мелкодисперсную смесь с водой или эмульсию.

Кальциевые и магниевые мыла жирных кислот в воде растворяются очень плохо. Они почти не образуют эмульсии с жирами и не обладают моющим действием.

Качество жиров и масел характеризуется следующими показателями или числами:

кислотное число (К. ч.) — это количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г масла или жира. Кислотное число является ГОСТованным показателем масла или жира и характеризует качество масел и жиров, оценивая степень гидролиза ТАГ ферментом липазой;

число омыления (Ч. о.) — это количество миллиграммов едкого кали, необходимое как для омыления жирных кислот в составе ТАГ, так и для нейтрализации свободных жирных кислот в 1 г исследуемого масла или жира;

йодное число (Й. ч.) — это количество граммов йода, эквивалентное галоиду, присоединившемуся по месту двойных связей к 100 г исследуемого масла или жира. Присоединение йода происходит по месту двойных связей, поэтому йодное число является показателем степени ненасыщенности жирных кислот. Чем выше йодное число,

тем они ненасыщеннее и тем легче масло или жир будут высыхать и быть пригодными для изготовления лаков и красок.

В о с к и представляют собой сложные смеси высокомолекулярных липидов, жирных кислот и спиртов. Состав смеси у разных растений различен. Преобладающим компонентом являются сложные эфиры жирных кислот с C_{20} — C_{24} атомами углерода в цепи и спиртов с C_{24} — C_{28} углеродными цепями. В восках высокое содержание неэтерифицированных спиртов жирного ряда и жирных кислот. Обычными компонентами восков являются также углеводороды C_{29} — C_{31} с нечетным числом атомов углерода, кетоны и другие окисленные продукты.

Известно два типа восков — простые и сложные. К простым относятся эфиры нормальных первичных спиртов. Сложные воски представляют собой эфиры разветвленных одно- и двухатомных спиртов и разветвленных жирных или оксикислот. Известны также цветные воски — производные жирных кислот и двухатомных спиртов каротиноидной природы. Кроме жирных кислот и алифатических спиртов в восках присутствуют углеводороды парафинового ряда.

В состав восков входят как обычные жирные кислоты, содержащиеся в жирах, так и жирные кислоты, содержащиеся только в восках: лигноцериновая $C_{24}H_{48}O_2$, церотиновая $C_{26}H_{52}O_2$, монтановая $C_{28}H_{56}O_2$ и др. Среди спиртов, входящих в состав восков, наиболее изучены: цетиловый спирт $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$, *n*-гексакозанол $CH_3(CH_2)_{24}CH_2OH$, *n*-октакозанол $CH_3(CH_2)_{26}CH_2OH$ и *n*-триаконтанол $CH_3(CH_2)_{28}CH_2OH$.

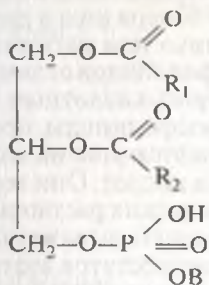
Как уже отмечалось, из-за высокой молекулярной массы составляющих их жирных кислот и спиртов при обычной температуре воски имеют твердую консистенцию. Они покрывают тонким слоем листья, стебли, стволы и плоды растений, предохраняя их от переувлажнения и высыхания, механических повреждений и неблагоприятного воздействия на них микробных ферментов.

Воски обнаружены в плодовых и семенных оболочках всех масличных растений. Так, в семянке подсолнечника содержание восков составляет 1,2...1,3 % от массы, в том числе в плодовой оболочке до 83 % от их общего содержания, в семенной оболочке — до 16 % и в ядре семян — до 1 %. Наличие восков затрудняет получение высококачественных растительных масел. Для получения прозрачного подсолнечного масла проводят трудоемкую обработку — вымораживание восков.

Полярные липиды. К полярным липидам относятся фосфо- и гликолипиды.

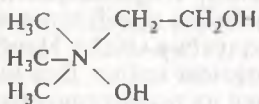
Ф о с ф о л и п и д ы. Относятся к классу сложных липидов и являются производными ацилглицеролов, в которых одна из жирных кислот замещена фосфорной кислотой с присоединенным к ней азотистым основанием.

Общая формула глицерофосфолипидов:



где R_1, R_2 — остатки насыщенных или ненасыщенных жирных кислот; В — остаток азотистого основания, или аминокислоты, или H^+ .

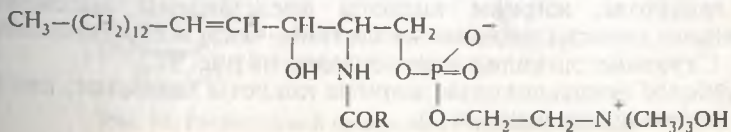
Из азотистых оснований, входящих в состав фосфолипидов, наибольшее распространение получил аминокислотный спирт холин — сильное основание, легко растворимое в воде и спирте, но нерастворимое в эфире. Его можно рассматривать как производное NH_4OH , в молекуле которого три атома водорода замещены метильными группами $-\text{CH}_3$, а четвертый атом — остатком этилового спирта:



Холин играет важную роль в обмене веществ, так как под действием соответствующих ферментов он может передавать содержащиеся в нем метильные группы другим веществам. Фосфолипиды, содержащие холин, называются фосфатидилхолином (лецитином). Существуют также фосфатидилэтаноламины, которые вместо холина содержат этаноламин $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{NH}_2$, и фосфатидилсери-

ны, содержащие аминокислоту серин $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} \right]$. В семенах

масличных растений обнаружены также фосфолипиды, у которых замещающая группа состоит из глицерола, двух и более дисахаридов; известны фосфатидилинозитолы, содержащие спирт *мио-инозит*. Особую группу составляют фосфолипиды, у которых вместо глицерола содержится аминоспирт сфингозин (сфингофосфолипиды):



Фосфолипиды, не содержащие азотистого основания, носят название *фосфатидных кислот*. Они содержатся в растениях в виде солей металлов (чаще всего кальциевых или магниевых).

Жирно-кислотный состав фосфолипидов отличается большей насыщенностью по сравнению с жирно-кислотным составом ТАГ соответствующего масла. Чистые фосфолипиды представляют собой белые воскообразные вещества, желтеющие на воздухе в результате окисления ненасыщенных жирных кислот. Они хорошо растворимы в большинстве неполярных органических растворителей и масле.

Молекулы фосфолипидов обладают выраженной полярностью. Тот конец молекулы, где расположен остаток азотистого основания и который обладает гидрофильными свойствами, называют «головой». Остальную часть молекулы, на которой располагаются остатки жирных кислот, называют «хвосты». «Хвосты» обладают гидрофобными свойствами (рис. 90, в).

Благодаря этому фосфолипиды в растворах образуют слоистые структуры, которые играют очень важную роль в построении структур протоплазмы — клеточных биомембран. Фосфолипиды — природные антиоксиданты, они предохраняют масла от окисления, легко окисляясь сами.

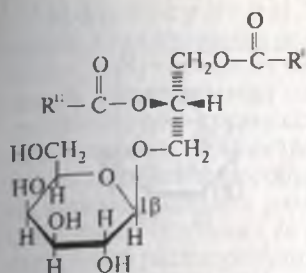
Наибольшее количество фосфолипидов содержится в семенах сои — 1,5...2,0 % массы семян. В промышленных растительных маслах содержание фосфолипидов колеблется в зависимости от условий, при которых было получено масло. Наибольшее их количество содержится в экстракционном масле. Для выделения фосфолипидов из растительных масел их подвергают гидратации — обработке небольшим количеством воды. Гидратируясь, фосфолипиды теряют способность растворяться в масле и выпадают в осадок.

Фосфолипиды как эмульгаторы широко применяются в пищевой промышленности при изготовлении шоколада, маргарина, майонеза и в качестве веществ, предохраняющих жиры от окисления и порчи.

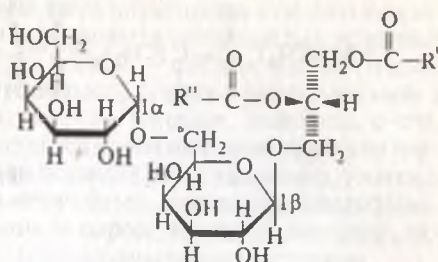
Гликолипиды. В качестве спирта гликолипиды содержат или глицерол, или сфингозин, один или несколько моносахаридных остатков, остатки жирных кислот и не содержат остатка фосфорной кислоты.

Гликолипиды также относятся к классу сложных липидов. Так как в гликолипидах моно- или диацилглицерол связан с углеводным компонентом ковалентной связью, они являются *о*-гликозидами. Наиболее важные представители класса гликолипидов: моногалактозилдиацилглицеролы (МГДГ) и дигалактозилдиацилглицеролы (ДГДГ). Углеводным компонентом в этих гликолипидах выступает галактоза, жирные кислоты представлены высокомолекулярными ненасыщенными кислотами, чаще всего линоленовой ($C_{18:3}$). Строение гликолипидов показано на рис. 91.

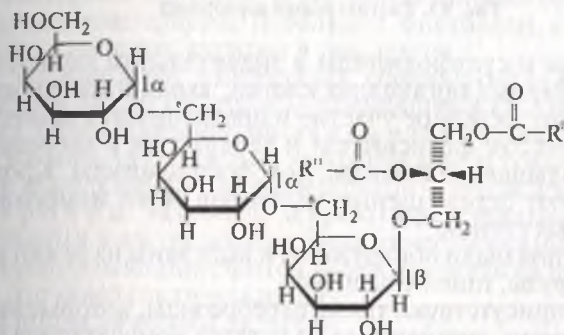
Наиболее ненасыщенные жирные кислоты занимают, как правило, второе положение (*sn*-2).



Моногалактозилдиацилглицерол



Дигалактозилдиацилглицерол



Тригалактозилдиацилглицерол

Рис. 91. Строение гликолипидов, содержащих одну, две и три молекулы галактозы

Близкое к гликолипидам строение имеют сульфолипиды. В высших растениях достоверно установлено присутствие сульфолипида, получившего название растительного сульфолипида. В молекуле этого соединения гликозильный остаток 6-сульфо-6-дезоксид-глюкозы соединен α -гликозидной связью с *sn*-3-положением 1,2-диацилглицерола. В этом соединении преобладает жирная кислота — линоленовая $C_{18:2}$, но может быть также и пальмитиновая $C_{16:0}$ (рис. 92).

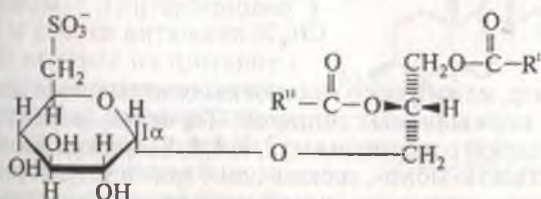


Рис. 92. Растительный сульфолипид (сульфоиноинид)

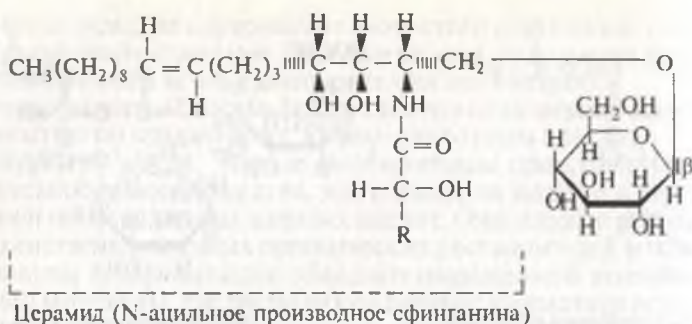


Рис. 93. Растительный цереброзид

Гликолипиды и сульфолипиды в значительном количестве содержатся в различных органеллах клетки, входя в состав их структур, и принимают активное участие в превращениях веществ. Они связаны с процессом фотосинтеза и содержатся в хлоропластах в значительно большем количестве, чем фосфолипиды. Кроме того, они способствуют перемещению углеводов через мембраны органелл и клеточных стенок.

Эти соединения были обнаружены и выделены из семян арахиса, льна, сои, кукурузы, пшеницы и овса.

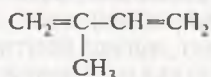
В растениях присутствуют также цереброзиды, которые представлены соединениями, состоящими из остатка моносахарида (обычно галактозы), присоединенного гликозидной связью к первому углеродному атому *N*-ацильного производного сфинганина (рис. 93).

Впервые растительные цереброзиды были обнаружены в пшеничной муке, позже они были найдены во многих фотосинтезирующих тканях растений, а также в клубнях картофеля, яблоках и грибах.

НЕОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ (ИЗОПРЕНОИДЫ)

В основе классификации неомыляемых липидов лежит их разделение на две группы — терпены и стероиды.

Терпены. Структурным компонентом изопреноидов является изопрен:



Это мономер, из которого построены олигомерные или полимерные цепочки неомыляемых липидов. Терпены, молекулы которых представляют собой соединения из 2, 3, 4, 6, 8 молекул изопрена, называют соответственно моно-, сескви-, ди-, три- и тетратерпенами. Молекулы терпенов могут иметь линейную или циклическую структуру, содержать гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы.

Моно терпены. Это летучие жидкие вещества с приятным запахом. Они являются основными компонентами душистых эфирных масел, получаемых из растительных тканей — цветов, листьев и плодов. К монотерпенам относится гераннол, широко используемый в парфюмерной промышленности, а также мирцен, лимонен, α -пинен, борнеол, тересанталол. Вышеперечисленные монотерпены часто локализованы в особых секреторных железах (например, у мяты), их можно выделить различными способами, например ректификацией путем отгонки с острым водяным паром, вымораживанием, экстракцией растворителями или комбинированными методами.

Сесквитерпены. Эта группа терпенов также входит в состав эфирных масел. Они представляют собой самую обширную группу природных терпенов. В растениях широко распространены следующие сесквитерпены: неролидол, бисаболен, кадинен, эудесмол, гвайол, сантален, купарен и ряд других.

Одно из наиболее интересных соединений — ароматический сесквитерпен димер госсипол — специфический пигмент хлопковых семян. При извлечении масла из семян он частично извлекается вместе с маслом, существенно усложняя (из-за токсичности) переработку и использование масла и шротов — обезжиренных семян.

Дитерпены. Наиболее широко представлены соединениями, входящими в состав многих биологически важных соединений. Так, дитерпеновый спирт фитол входит в состав хлорофилла; витамин А — это моноциклический дитерпен. Трициклическим дитерпеном служит абиетиновая кислота — главный компонент смоляных кислот, известный в технике как канифоль. Натриевые соли канифоли — это один из компонентов хозяйственного мыла. Многие дитерпены являются компонентами эфирных масел — камфорен, каурен, стевииол и агатовая кислота. Дитерпеновые цепи входят в состав витаминов Е и К₁.

Тритерпены. Представлены наиболее известным тритерпеном скваленом. Тритерпеновая цепь входит в состав витамина К₂. Наибольший интерес из тритерпенов представляют тетрациклические производные углеводов — циклоартана, даммарана, урсана — циклоартенол и урсоловая кислота, которые являются предшественниками стеролов (рис. 94).

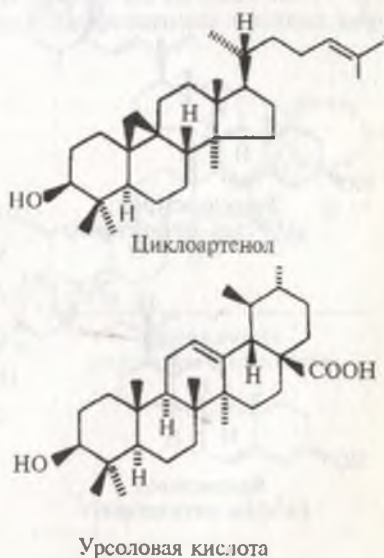
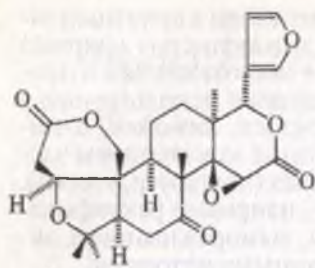
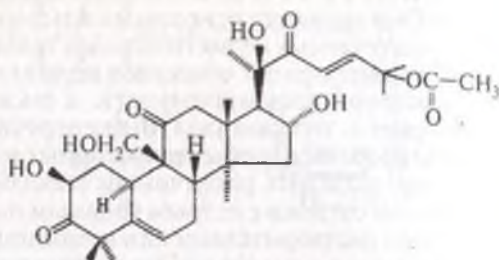


Рис. 94. Циклоартенол и урсоловая кислоты



Лимонин



Кукурбитацин А

Рис. 95. Лимонин и кукурбитацин А

К более сложным тритерпенам относятся лимонин и кукурбитацин А — соединения, обуславливающие горький вкус лимона и тыквы (рис. 95).

С т е р о л ы. Это производные тетрациклических тритерпенов. Основу их структуры составляет цикlopentanопергидрофенантреновое ядро. Модификация этого ядра (или скелета) ведет к образованию различных стеролов.

Природные производные стеролов — это эфиры пальмитиновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот. В виде эфиров

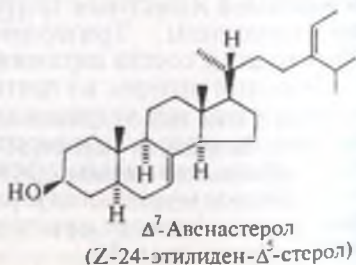
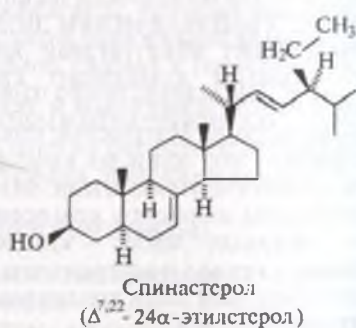
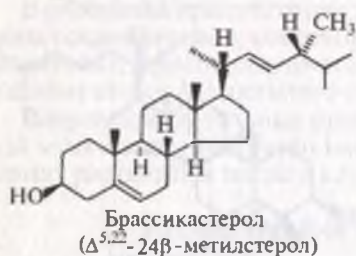


Рис. 96. Важнейшие растительные стеролы

жирных кислот встречаются метил- и диметилстеролы. Некоторые типичные растительные стеролы приведены на рис. 96.

Сапонины. Это производные стеролов, у которых боковая цепь подверглась изменениям. Наиболее известный представитель сапонинов — дигитогенин содержится в наперстянке (рис. 97).

Сапонины — аморфины, хорошо растворимые в воде ядовитые вещества с высокими поверхностно-активными свойствами.

Сапонины из-за присутствия в молекуле углеводной цепи обладают полярными свойствами. Они являются детергентами и разрушают биомембраны клеток живых организмов, вызывая, в частности, гемолиз эритроцитов крови.

Терпены с длинной цепью более восьми изопреновых остатков. Представители этой группы терпенов (пентатерпены) — убинон (CoQ), пластохиноны выполняют роль переносчиков электронов в окислительно-восстановительных реакциях, связанных с синтезом АТФ.

Тетратерпены. Это каротиноидные пигменты — каротиноиды. Всего известно около 500 структур каротиноидов. Основная роль тетратерпенов в клетках растений — защита хлоропластов зеленых листьев от окисления в аэробных условиях на свету, а также улавливание света при фотосинтезе.

Полиизопрены, или полипренолы. Наиболее известен высокомолекулярный полиизопрен — каучук, образующийся в латексе — млечном соке многих покрытосеменных растений. В промышленном масштабе каучук получают из латекса гевеи бразильской. Он синтезируется в специализированных клетках коры

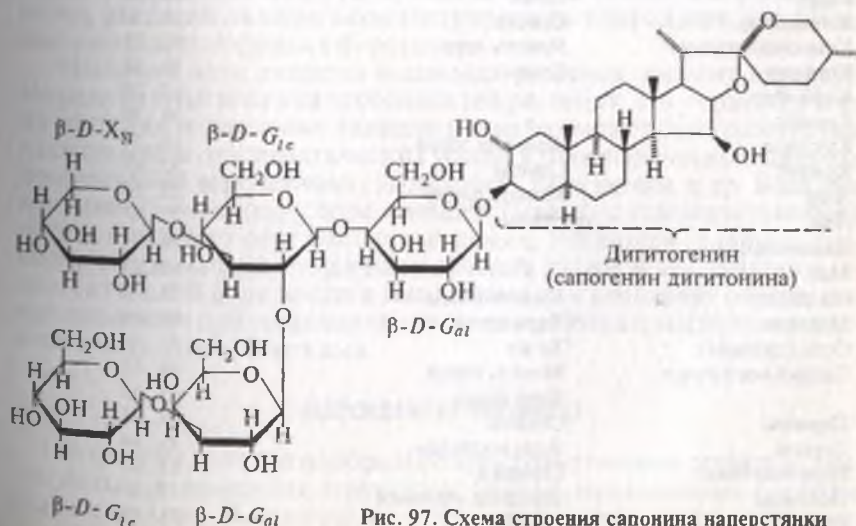


Рис. 97. Схема строения сапонины наперстянки

дерева. При повреждении коры — надрезах — латекс вытекает, его собирают, а затем очищают от примесей. По химическому строению каучук — это *цис*-1,4-полиизопрен, состоящий из 1500...60 000 изопреновых остатков (молекулярная масса каучука от $1 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^6$ Да).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗАПАСНЫХ ЛИПИДОВ В ТКАНЯХ РАСТЕНИЙ

Запасные липиды широко распространены в природе. В растениях они синтезируются в наиболее высоких концентрациях в семенах растений, которые являются источником получения липидов в промышленных масштабах. Массовая доля липидов в семенах, зародышах и плодах некоторых растений приведена в табл. 15.

Таблица 15

Содержание липидов в растительном масличном сырье

Растение	Вид масличного сырья	Массовая доля липидов, % на СВ
Абрикос	Ядро косточки	34...45
Арахис	Семена	54...61
Арбуз	»	12...45
Виноград	Косточки	10...15
Вишня	»	20...30
Горчица	Семена	25...49
Какао	Бобы	49...57
Катальпа	Семена	28...30
Кешью	Ядро ореха	38...48
Кедр	То же	26...28
Клещевина	Семена	35...59
Кокосовая пальма	Мякоть ядра	65...72
Конопля	Семена	30...38
Кориандр	»	17...25
Крамбе	»	34...38
Кукуруза	Зародыш зерна	18...50
Кунжут	Семена	52...65
Лавр	Мякоть плода	25...55
Лен	Семена	27...47
Ляллеманция	»	29...33
Мак	»	40...57
Маслины	Мякоть плода	23...49
Миндаль	Ядро ореха	40...64
Орех (греческий)	То же	55...63
Пальма масличная	Мякоть плода	46...67
	Ядро плода	45...54
Перилла	Семена	46...48
Персик	Ядро косточки	35...46
Подсолнечник	Семянка	33...57
Пшеница	Зародыш зерновки	7...8
Рапс	Семена	38...45

Растение	Вид масличного сырья	Массовая доля липидов, % на СВ
Рис	Зародыш зерновки	8...18
Рыжик	Семена	28...44
Сафлор	»	25...37
Слива	Ядро косточки	30...67
Соя	Семена	14...25
Сурепка	»	29...48
Табак	»	34...46
Тунг	Ядро плода	48...66
Тыква	Семена	20...40
Хлопчатник	»	19...29
Чай	»	18...20

Семена подсолнечника, хлопчатника, сои, льна и других культур, отличающиеся высокой массовой долей липидов, являются масличным сырьем и служат для промышленного получения растительных масел. В семенах других растений массовая доля липидов значительно меньше. В значительной степени они представлены полярными липидами биомембран. Массовая доля запасных липидов (триацилглицеролов) у немасличных растений невелика, но в семенах всех растений (в тканях зародыша) присутствие запасных липидов является обязательным, поэтому зародыши зерна злаковых растений также являются растительным масличным сырьем.

Липиды в семенах масличных растений локализованы в виде липидных сферосом, заполняющих объем клеток зародыша и эндосперма — основных маслосодержащих тканей семян. В семенах злаковых растений липиды сконцентрированы в зародыше, где также откладываются в форме сферосом.

Массовая доля липидов в семенах растений зависит в первую очередь от генетических особенностей растений. Но у одного и того же растения накопление липидов в семенах может быть различным в зависимости от климатических условий, географической широты, применяемой агротехники, удобрений, типа почвы и др. Большое влияние на величину сбора липидов (масла) с единицы площади посева оказывает сорт масличных семян. Успешная селекция подсолнечника, направленная на получение высокой масличности семян (массовой доли масла в них), привела к созданию сортов, накапливающих при созревании почти вдвое больше масла по сравнению с исходными семенами.

АССОЦИАТЫ ЛИПИДОВ

Молекулы липидов не образуют пространственных структур, аналогичных полимерным структурам белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов. В отличие от этих соединений липиды обладают

способностью образовывать в природных условиях крупные ассоциаты молекул, в определенной степени соответствующие макромолекулярным структурам. Пространственные структуры, образуемые липидами, обусловлены особенностями химического строения их молекул.

Неполярные молекулы триацилглицеролов, восков образуют ассоциаты в виде капель. Полярные молекулы — фосфолипиды и гликолипиды — образуют ассоциаты различных типов в зависимости от их концентрации в растворителе. Так, ассоциаты в виде мицелл сферической или эллиптической формы образуются при очень низких концентрациях липидов. Критическая концентрация мицеллообразования ККМ 10 моль/м (рис. 98, а, б, в).

На границе двух несмешивающихся растворителей разной полярности (с разной диэлектрической проницаемостью) полярные липиды образуют *монослои* (рис. 98, г).

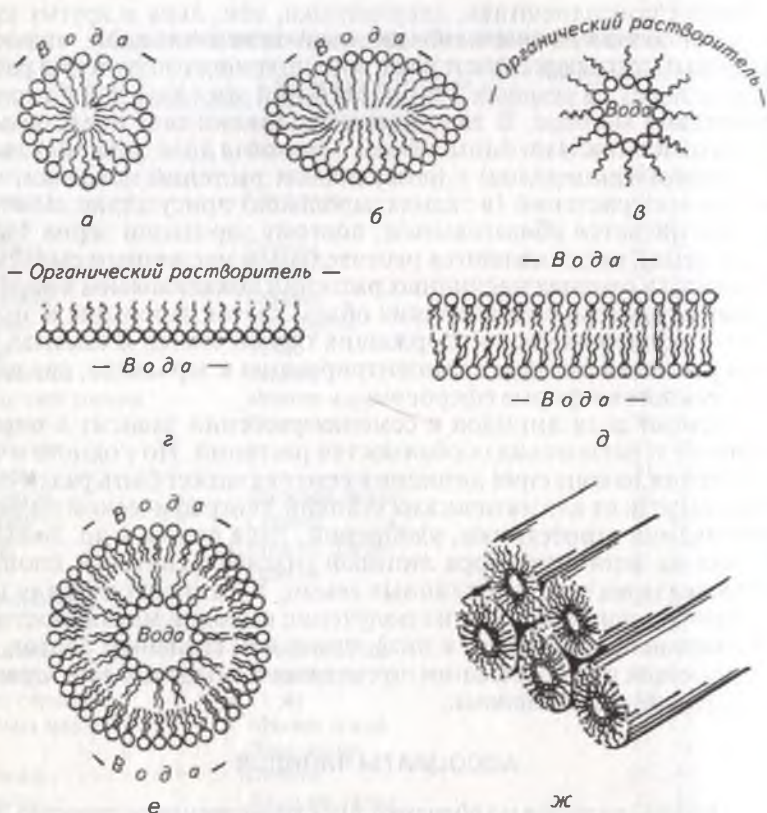


Рис. 98. Виды ассоциатов, образуемых фосфо- и гликолипидами:

а, б, в — мицеллы; г — монослой; д — бислой; е — липосома; ж — гексагональная упаковка молекул

Наиболее предпочтительной структурой ассоциатов из фосфолипидов и гликолипидов является *бислой* — двойной слой, иногда в виде многослойных ламеллярных образований (рис. 98, д, е, ж).

Число молекул липида в структуре мицелл колеблется от 2000 до 3000.

Преимущественное образование из молекул фосфолипидов и гликолипидов двойных слоев (бислоев) обусловлено наличием у фосфолипида двух жирно-кислотных «хвостов», что затрудняет агрегирование таких молекул в структуры с малым радиусом кривизны.

Многомолекулярные липидные структуры отличаются упорядоченным расположением молекул. На границе раздела воды и атмосферного воздуха гидрофобные части молекул вытесняются из водной среды и взаимодействуют друг с другом, как бы взаимно растворяясь, а гидрофильные части контактируют с водой и гидратируются, так же как бы растворяясь в воде. Эта особенность строения и свойств фосфолипидов и гликолипидов определяет их роль в построении биологических мембран, основу которых составляет самопроизвольно возникающий липидный бислой. Таким образом, биомембраны — это сложные надмолекулярные образования на основе липидов, представляющие собой липидный бислой, в который встроены молекулы белков, гликопротеинов и гликолипидов. В бислое могут присутствовать также стероиды. Все компоненты биомембран удерживаются в единой структуре за счет нековалентных (в основном гидрофобных) связей, поэтому липиды и некоторые белки способны перемещаться в плоскости биомембран, вязкость которой в условиях нормальной жизнедеятельности клетки сравнима с вязкостью оливкового масла.

Контрольные вопросы и задание

1. Что такое липиды?
2. Каковы роль и функции липидов в живых организмах?
3. Как классифицируются липиды?
4. Какие жирные кислоты относят к главным, а какие к второстепенным и необычным?
5. Какие характерные «числа» используют для оценки химического состава и качества масел и жиров?
6. В чем отличие восков от триацилглицеролов по химическому строению и физиологической роли в живых организмах?
7. Какие полярные группы входят в состав молекулы фосфолипидов?
8. Какие группы липидов относят к глико- и сульфолипидам?
9. На какие группы классифицируют неомыляемые липиды?
10. Какие производные терпенов являются эфирными маслами растений?
11. Какие растительные стеролы относятся к важнейшим? Напишите их структурные формулы.
12. Какие соединения входят в группу полиизопренов?
13. Какие виды растительного сырья имеют высокое содержание липидов?
14. Какие свойства липидов лежат в основе их способности образовывать многомолекулярные ассоциаты?
15. Какие типы ассоциатов липидов использованы в построении структуры биомембран клетки?

Раздел III

МЕТАБОЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТЕНИЯХ

Функционирование живых организмов возможно при непрерывной координированной работе взаимосвязанных ферментных систем, объединяющих весь комплекс химических реакций, происходящих в организме и обеспечивающих его веществами и энергией. Эта совокупность множества катализируемых ферментами реакций получила название обмена веществ или метаболизма (от греч. «метаболе» — перемена).

Метаболизм обеспечивает постоянный контакт и обмен с окружающей средой живых организмов, их жизнедеятельность, самовоспроизведение, рост и развитие.

Метаболизм выполняет в живых организмах четыре функции:

снабжение клеток химической энергией, которая добывается или путем преобразования улавливаемой энергии солнечного света (у автотрофных клеток, к которым принадлежат клетки зеленых растений), или путем расщепления богатых энергией органических (пищевых) веществ, поступающих в организм от автотрофных организмов (у гетеротрофных клеток);

превращение молекул органических (пищевых) веществ в относительно низкомолекулярные «строительные блоки», которые в дальнейшем используются клеткой для построения собственных макромолекул;

сборка (синтез) макромолекул белков, нуклеиновых кислот, липидов, полисахаридов и других химических компонентов, необходимых клетке, из строительных блоков;

синтез и разрушение тех биомолекул, которые необходимы для выполнения каких-либо специфических функций клетки.

Живым организмам всех классов на Земле присущи общие принципы метаболизма.

Процессы метаболизма в зависимости от выполняемых функций подразделяют на *катаболические*, в основе которых лежат реакции расщепления и окисления, связанные с выделением энергии, и *анаболические*, в основе которых лежат реакции синтеза и восстановления, требующие затрат энергии.

При нормальной жизнедеятельности живых организмов и их клеток катаболические и анаболические процессы находятся в сбалансированном динамическом стационарном состоянии.

Важнейшим анаболическим процессом биосферы Земли является фотосинтез.

ФОТОСИНТЕЗ И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Фотосинтез — это процесс образования клетками автотрофных организмов — высших растений, водорослей и некоторых бактерий органического вещества при участии и за счет энергии солнечного света.

Фотосинтезирующие организмы, содержащие в своих клетках хлорофилл или хлорофиллоподобные пигменты и способные к фотосинтезу, являются источником почти всей биологической энергии и органических материалов, необходимых для существования всех живых организмов на Земле.

Фотосинтез — единственный процесс в биосфере, ведущий к увеличению свободной энергии биосферы за счет внешнего источника — Солнца. Только благодаря фотосинтезу в атмосфере Земли появился и сохраняется кислород, который необходим не только для жизнедеятельности организмов, но и для защиты всего живого кислородно-озоновым слоем от жесткого ультрафиолетового излучения Солнца. Фотосинтез препятствует увеличению концентрации диоксида углерода в атмосфере, предотвращая таким образом перегрев Земли вследствие так называемого «парникового эффекта». Наконец, запасенная в продуктах фотосинтеза растений, живших миллионы лет назад, энергия в виде различных видов топлива — нефти, каменного угля, газа — является основным источником энергии для человечества.

Продуктивность фотосинтеза огромна. Ежегодно в результате фотосинтеза усваивается из атмосферы $3,5 \cdot 10^{11}$ т диоксида углерода, выделяется в атмосферу $2,5 \cdot 10^{11}$ т кислорода и образуется $2,3 \cdot 10^{11}$ т органических веществ (в пересчете на сухое вещество).

Фотосинтезирующие организмы подразделяют на два класса: организмы, образующие и не образующие в процессе фотосинтеза кислород.

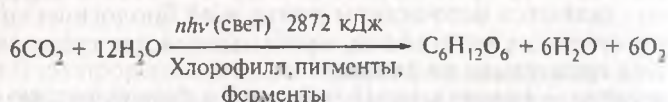
Зеленые растения и синезеленые водоросли (цианобактерии) используют в качестве восстановителя — донора водорода воду, и весь кислород, образуемый ими в ходе фотосинтеза, происходит из молекулы воды. Фотосинтезирующие бактерии, такие, как зеленые серные и пурпурные серные бактерии, для многих из которых кислород — яд, используют в качестве донора водорода другие соединения, например сероводород, лактат, изопренол. Не менее половины всего фотосинтеза на Земле протекает в морях, озерах, реках, где его осуществляет множество самых различных микроорганизмов, составляющих фитопланктон.

Фотосинтез у высших зеленых растений протекает в специализированных внутриклеточных органеллах — хлоропластах, способных доставлять энергию для метаболических процессов только в дневные часы. Ночью они прекращают синтез высокоэнергетических соединений (в это время растения получают энергию от митохондрий, окисляющих органические пищевые вещества клетки).

В основе фотосинтеза лежат сложные биохимические процессы,

включающие несколько сотен окислительно-восстановительных реакций, в ходе которых электроны переносятся от донора-восстановителя к акцептору (у высших зеленых растений — от воды к диоксиду углерода) с образованием восстановленных соединений — углеводов и выделением кислорода (если окисляется вода).

Суммарное уравнение фотосинтеза при использовании воды в качестве доноров электронов:



Фотосинтезирующие бактерии, которые используют иные, чем вода, доноры электронов, кислород не выделяют. Фотосинтез, идущий с выделением O_2 , называют *оксигенным*, без выделения O_2 — *аноксигенным*.

Фотосинтез включает две фазы: световую и темновую. Первая (световая фаза) объединяет световые реакции, идущие только тогда, когда растение освещено, темновая — только темновые реакции, не требующие света.

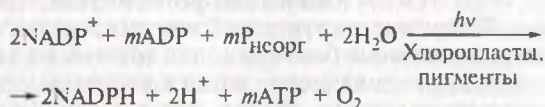
СВЕТОВАЯ ФАЗА ОКСИГЕННОГО ФОТОСИНТЕЗА

В световых реакциях энергия света поглощается хлорофиллом и другими пигментами фотосинтезирующих клеток, затем запасается в химической форме в виде двух высокоэнергетических продуктов — АТФ и $\text{NADPH} + \text{H}^+$ и одновременно выделяется кислород (рис. 99).

Реакции, происходящие на свету, включают:

фотохимическое возбуждение хлорофилла;
окислительное расщепление воды, или фотоокисление;
восстановление NADP^+ , или фотовосстановление;
синтез АТФ, или фотофосфорилирование.

Суммарное уравнение световых реакций описывается уравнением



Как следует из уравнения, в результате световых реакций возрастают восстановительный потенциал в виде восстановленной формы $\text{NADPH} + \text{H}^+$ и запас химической энергии в виде АТФ.

Фотохимическое возбуждение хлорофилла. Это первая из световых реакций. Для оксигенного фотосинтеза обязательным условием является наличие двух фотосистем: фотосистемы I (ФС I) и фотосистемы II (ФС II). При анакисгенном фотосинтезе имеется только одна ФС I. В структуре каждой фотосистемы два тесно связанных компонента — фотохимический реакционный центр и антенный комплекс (светособирающая антенна) (рис. 100).

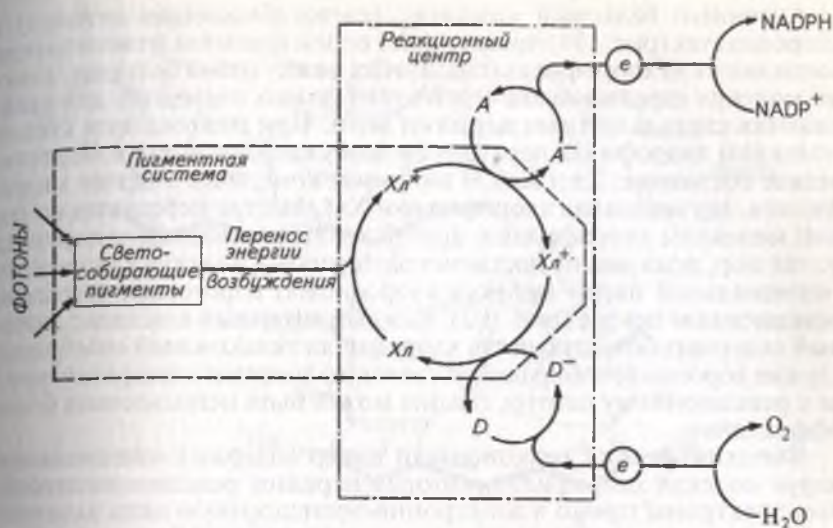


Рис. 99. Схема действия пигментной системы хлоропластов:

Хл — хлорофилл, Хл* — возбужденное состояние хлорофилла; Хл+ — специальная форма хлорофилла, отдавшая электрон e^- ; А, А' и D, D' — окислительно-восстановительные системы, переносящие электроны e^-

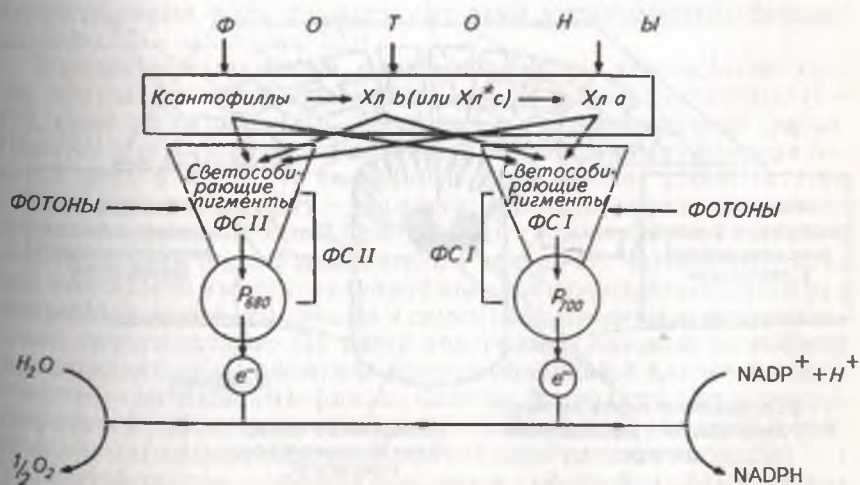


Рис. 100. Взаимодействие фотосистем ФС II и ФС I в процессе фотосинтеза

Антенный белковый комплекс (светособирающая антенна) в хлоропластах (рис. 101) представляет собой ансамбль из нескольких сотен молекул хлорофилла, связанных между собой белками, а также молекул каротиноидов — дополнительных пигментов для улавливания света с другими длинами волн. При возбуждении светом молекулы хлорофилла переходят в возбужденное высокоэнергетическое состояние: Хл и Хл^* . В антенном комплексе энергия хлорофиллов, поглощенная хлорофиллом Хл^* , быстро передается от одной молекулы хлорофилла к другой путем резонансного переноса до тех пор, пока она не достигнет двух особых молекул хлорофилла («специальной пары» молекул хлорофилла) в фотоэлектрическом реакционном центре (рис. 102). Каждый антенный комплекс, который содержит большую часть хлорофилла тилакоидной мембраны, служит воронкой, собирающей световую энергию и направляющей ее к реакционному центру, где она может быть использована более эффективно.

Фотохимический реакционный центр содержит «специальную пару» молекул хлорофилла, которая передает реакционноспособные электроны прямо в электронно-транспортную цепь акцепторов — хинонов, расположенных в непосредственной близости от молекулы хлорофилла и способных удерживать электроны в более стабильном состоянии, чем возбужденный светом хлорофилл. Это позволяет более эффективно использовать энергию в последующих

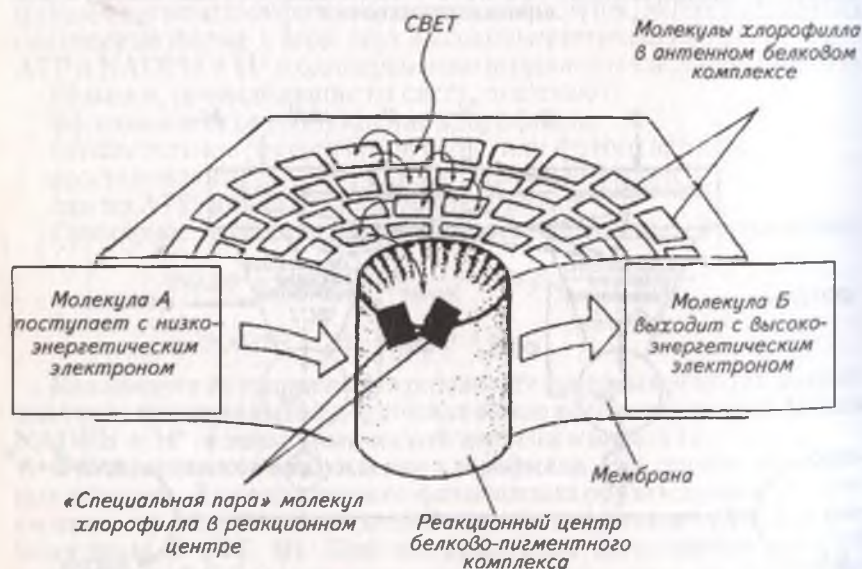


Рис. 101. Антенный белковый комплекс в хлоропластах

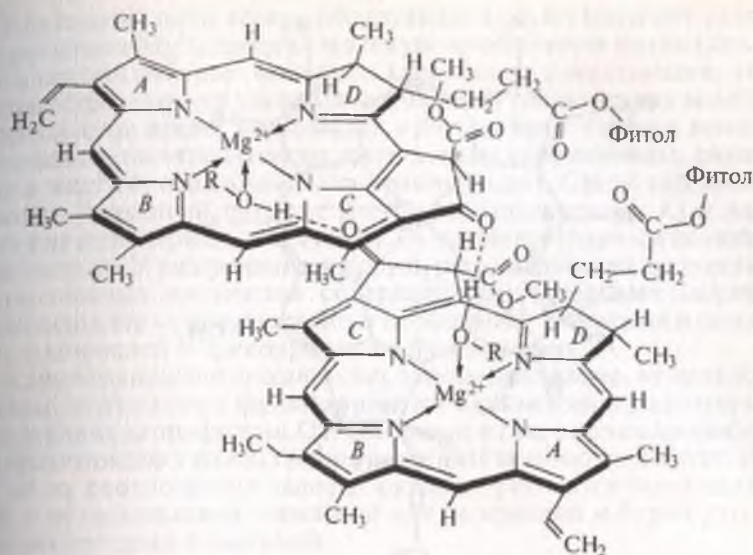


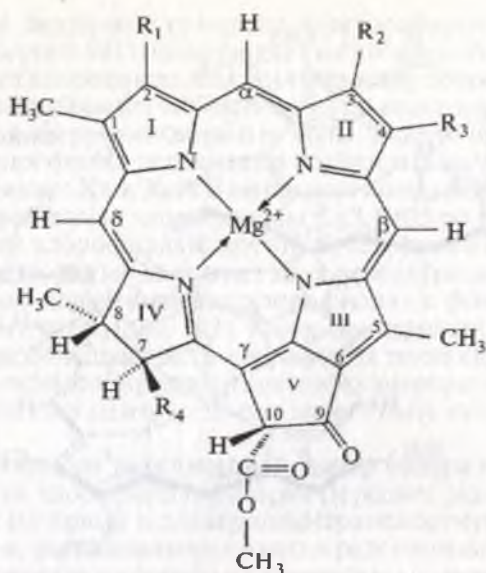
Рис. 102. «Специальная пара» молекул хлорофилла

фотохимических реакций цепи переноса электронов, течение которых требует времени и исключает потерю энергии в виде тепла или флуоресценции.

Среди светособирающих пигментов фотосистем ФС I и ФС II первостепенная роль принадлежит двум молекулярным формам хлорофилла — *a* и *b* (рис. 103).

В молекуле хлорофилла, присутствующего в хлоропластах клеток зеленых растений, содержится четыре пирольных кольца (I—IV), одно из которых (IV) находится в восстановленной форме. Имеется еще и V непирольное кольцо. Длинная изопrenoидная боковая цепь в молекуле хлорофилла представляет собой остаток спирта фитола $C_{20}H_{39}OH$ — производного ненасыщенного углеводорода изопрена, который присоединен сложноэфирной связью к карбоксильной группе заместителя в кольце IV. Четыре центральных атома азота в молекуле хлорофилла координационно связаны с ионом Mg^{2+} двумя основными и двумя наведенными дополнительными валентностями. По своей химической природе хлорофилл представляет собой сложный эфир двухосновной кислоты и двух спиртов — метилового и фитола. Остаток фитола придает молекуле хлорофилла липидные свойства и обеспечивает закрепление и ориентацию его в природной тилакоидной мембране хлоропласта.

Хлорофилл при гидролизе омыляется с образованием щелочных солей хлорофилла и спиртов. Под действием слабых кислот ион магния вытесняется из центра порфиринового ядра и замещается водо-



Тип хлорофилла	R_1	R_2	R_3	R_4
<i>a</i>	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	X
<i>b</i>	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CHO}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	X

$$\text{X} = \underbrace{-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2}_{\text{Пропионовая кислота}} - \underbrace{\text{C}_{17}\text{H}_{33}}_{\text{Фитол}}$$

Рис. 103. Строение хлорофиллов *a* и *b*

родом. В результате образуется соединение бурого цвета, которое называется феофитином.

В фотосинтезирующих клетках высших растений всегда присутствуют хлорофиллы нескольких типов, важнейшие из которых — хлорофиллы *a* ($\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$) и *b* ($\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$), отличающиеся только тем, что у хлорофилла *b* вместо метильной в кольце II содержится формильная группа ($\text{O}=\text{C}-\text{H}$). Хотя хлорофиллы *a* и *b* окрашены в зеленый цвет, их спектры поглощения несколько различаются. У большей части высших зеленых растений количество хлорофилла *a* примерно вдвое превышает количество хлорофилла *b*.

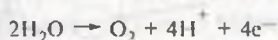
Система из пяти колец, образующая кольцо больших размеров вокруг атома Mg^{2+} , придает молекуле способность поглощать свет. Атом магния собирает молекулы хлорофилла в ассоциации, что облегчает более полное улавливание света. В тилакоидных мембранах хлоропластов кроме хлорофилла присутствуют также и вспомогательные светопоглощающие пигменты — каротиноиды, окрашенные в желтый, оранжевый или красный цвет. Среди них наиболее важные — красный пигмент β -каротин (провитамин А) и желтый пигмент ксантофилл, или лутеин. Он является главным ксантофиллом листьев. У различных классов бурых водорослей в качестве дополнительных пигментов содержатся значительные количества ксантофиллов — фукоксантин и перидинин, у красных и синезеленых водорослей — фикоэритрин и фикоцианин.

Каротиноиды поглощают свет в ином диапазоне, нежели хлорофиллы, поэтому они функционируют как световые рецепторы, дополняющие хлорофиллы. Относительное содержание хлорофиллов и каротиноидов у разных видов растений заметно варьирует. Именно от их соотношения зависит окраска фотосинтезирующих клеток — от синезеленой у хвойной ели до красной и бурой у некоторых декоративных растений.

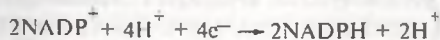
Антенные комплексы растений способны поглощать свет в пределах всего видимого спектра, но особенно интенсивно они поглощают свет с длинами волн от 400 до 500 и от 600 до 700 нм.

Фотосистема II максимально активируется светом с длинами волн короче 600 нм, она содержит относительно больше хлорофилла *b*, а фотосистема I, максимально активируемая светом более длинноволновой части спектра, характеризуется высоким содержанием хлорофилла *a*. Обе фотосистемы выполняют самостоятельные функции.

Фотоокисление. Вторая реакция световой фазы фотосинтеза происходит в результате активации фотосистемы II при длине волны света ≤ 680 нм:



Фотовосстановление. Третья реакция световой фазы происходит в результате активации фотосистемы I при длине волны света ≥ 680 нм:



Совместное действие фотосистем II и I и их комплементарные взаимоотношения определяют поток электронов от H_2O (см. схему на рис. 104 — справа снизу) к $NADP^+$ (на схеме — слева сверху). Для того чтобы электроны, происходящие из молекул воды, оказались над энергетическим уровнем, на котором они смогут восстановить $NADP^+$ до $NADP + H^+$, они должны быть дважды «подброшены вверх» энергией фотонов, поглощенных фотосистемами II и I. Образуя говоря, фотосистемы — это две машины, движущие фотосин-

тез окисленного типа на световой стадии. После каждого «подбрасывания» электроны устремляются вниз, проходя каждый по своему пути.

Последовательность прохождения электронами путей при фотосинтезе можно наблюдать на зигзаг- (или Z-) схеме (рис. 105).

Фотосистема I, в состав которой входит пигментная система P_{700} , поглощая кванты света с длиной волны 700 нм, становится сильным восстановителем и отдает электрон пигментной системе P_{430} с максимумом поглощения при длине волны 430 нм. Акцептором электронов является Fe-S-белок. Последний восстанавливает ферродоксин. Восстановленный ферродоксин передает электроны через флавопротеин на $NADP^+$, в результате восстановления которого образуется высокоэнергетический $NADPH + H^+$.

Отдав электроны, система пигментов P_{700} окисляется. Транспорт электронов может продолжаться, если возратить P_{700} в исходное состояние, т. е. передать ей электроны. Донором электронов является ФС II.

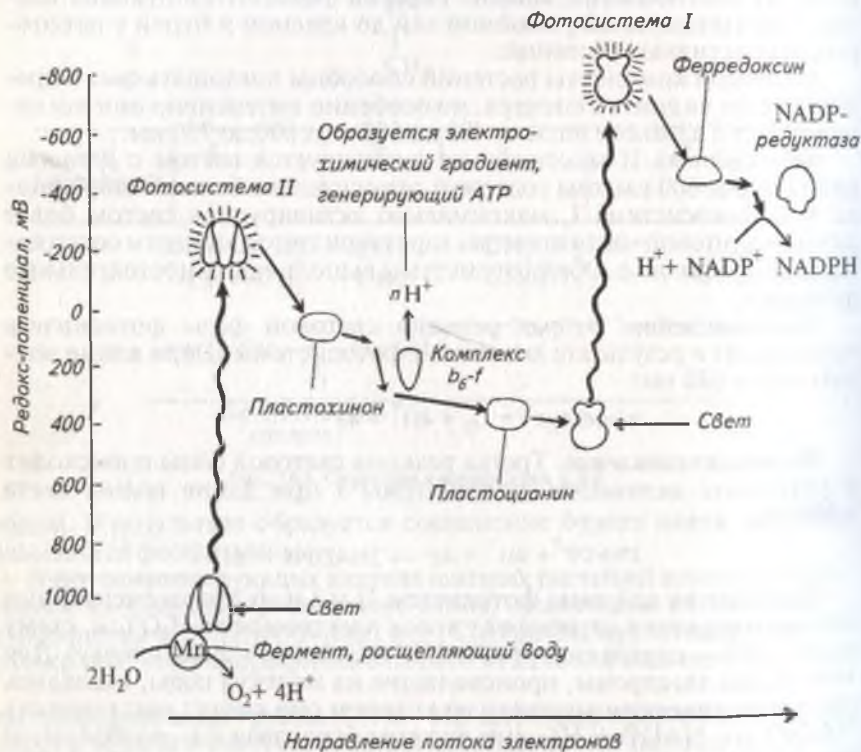


Рис. 104. Схема переноса электронов в процессе фотосинтеза в фотосистемах II и I

Отдав электрон акцептору Z , P_{680} становится свободным катион-радикалом, который нужно восстановить, чтобы процесс переноса электронов продолжался. Источником электронов, идущих на восстановление P_{680} , служит H_2O . Электроны отщепляются от воды Mn^{2+} -содержащим ферментным комплексом, который называется H_2O -дегидрогеназой. В результате этой реакции в качестве побочного продукта выделяется O_2 .

Таким образом в световых фазах в хлоропластах образуются $NADPH$, ATP и O_2 .

В зависимости от потребностей клетки в восстановленных продуктах $NADPH + H^+$ и химической энергии в виде ATP в хлоропластах при фотосинтезе протекают электронные потоки двух типов: рассмотренный выше *нециклический поток*, создаваемый последовательным действием двух фотосистем II и I, который переносит электроны с воды на $NADP^+$ с образованием $NADPH + H^+$, одновременно синтезируется ATP ; и *циклический поток*, поддерживаемый лишь одной фотосистемой I, который приводит только к образованию ATP (рис. 106).

При нециклическом фосфорилировании электроны, покидающие фотосистему II, обеспечивают синтез ATP , а электроны из фотосистемы I — синтез $NADPH + H^+$. На одну пару электронов, переходящих с H_2O на $NADP^+$ с образованием $NADPH + H^+$, синтези-

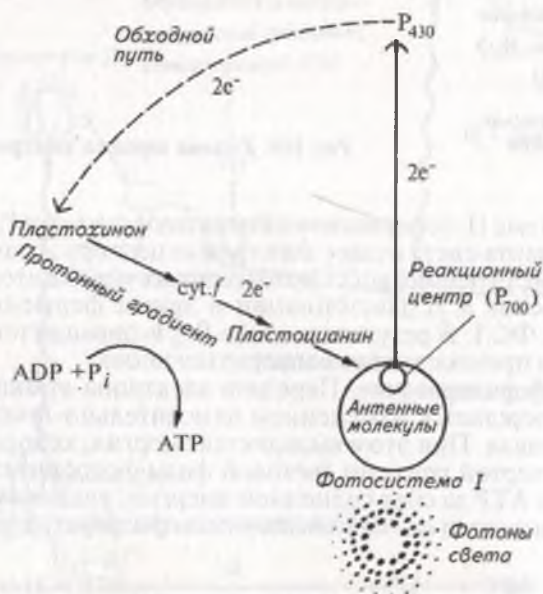
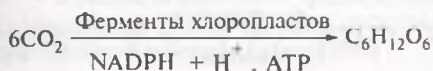


Рис. 106. Циклический поток электронов в фотосистеме I (циклическое фосфорилирование)

руется немногим более одной молекулы АТР. Однако для второй фазы фотосинтеза (темновой фазы) — фиксации CO_2 требуется АТР значительно больше, чем $\text{NADPH} + \text{H}^+$. Поэтому для получения дополнительного количества АТР (под влиянием снижения его концентрации из-за расходования в темновой стадии фотосинтеза) в хлоропластах «включается» циклическое фосфорилирование — поток электронов от фотосистемы I уже не переходит к NADP^+ , а возвращается обходным путем или шунтом на цитохромный комплекс b_6/f , доставляя энергию только для синтеза АТР.

ТЕМНОВАЯ СТАДИЯ ФОТОСИНТЕЗА

Суммарная реакция темновой фазы:



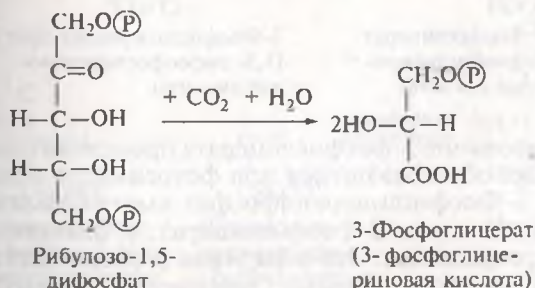
Согласно определению темновая фаза фотосинтеза не требует освещения хлоропластов светом. В то же время, если убрать освещение, фиксация CO_2 с образованием углеводов продолжается в течение короткого времени — до тех пор, пока уровень АТР и $\text{NADPH} + \text{H}^+$ в хлоропластах не упадет (из-за прекращения световых реакций фотосинтеза, поставляющих АТР и $\text{NADPH} + \text{H}^+$).

Превращение CO_2 в углеводы в темновых реакциях фотосинтеза получило название *фотосинтетического восстановления* диоксида углерода.

Фотосинтетическое восстановление CO_2 , названное циклом Кальвина в честь открывшего его М. Кальвина, можно представить в виде биохимических реакций, последовательно протекающих в три этапа.

I этап — конденсация CO_2 с рибулозо-1,5-дифосфатом и образование 3-фосфоглицеринового альдегида.

1. Карбоксилирование рибулозо-1,5-дифосфата.

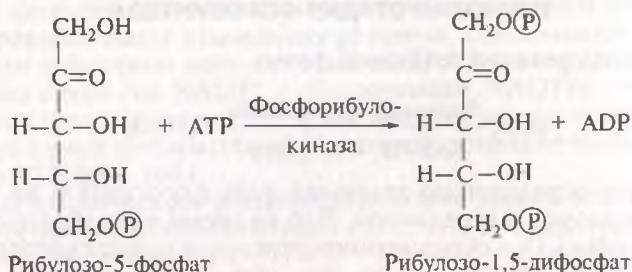


В результате этой реакции CO_2 присоединяется к рибулозо-1,5-

дифосфату с образованием в качестве промежуточного продукта нестабильного сахара с шестью углеродными атомами, который затем распадается на две молекулы 3-фосфоглицерата.

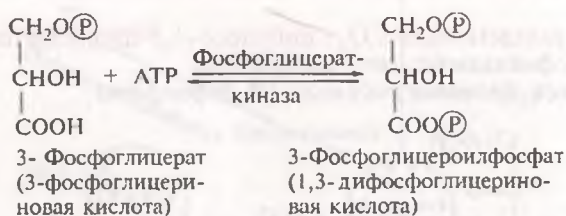
Реакция катализируется рибулозо-1,5-дифосфат-карбоксилазой, которая в очень больших количествах находится внутри хлоропластов. Она широко распространена в растениях, однако в животном мире не встречается.

Рибулозо-1,5-дифосфат, в свою очередь, образуется при этерификации рибулозо-5-фосфата. Реакция протекает за счет использования молекул АТР, которая синтезировалась в световой фазе фотосинтеза:



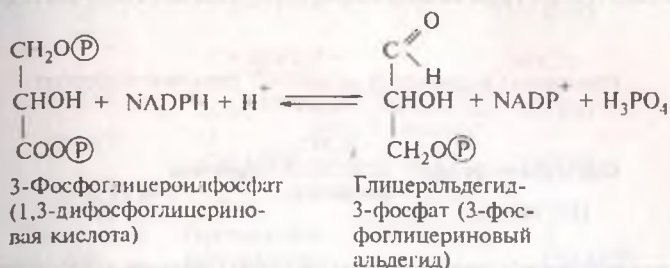
Образовавшийся рибулозо-1,5-дифосфат обладает высокой реакционной способностью, достаточной для того, чтобы карбоксилроваться диоксидом углерода. Эта активация молекулы фосфорного эфира перед карбоксилированием имеет решающее значение для осуществления фотосинтетического цикла восстановления CO_2 .

2. Фосфорилирование 3-фосфоглицериновой кислоты.



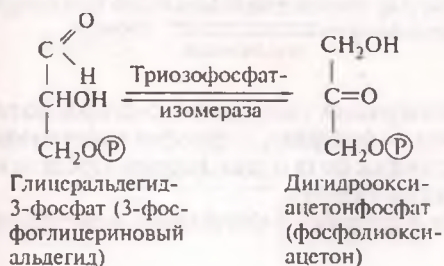
Фосфорилирование 3-фосфоглицерата происходит за счет молекулы АТР, также образовавшейся при фотосинтетическом фосфорилировании. 3-Фосфоглицерилолфосфат имеет большую реакционную способность, чем 3-фосфоглицерат, и быстрее вступает в дальнейшие превращения. Эта обратимая реакция катализируется фосфоглицераткиназой. Однако равновесие сдвинуто вправо вследствие восполнения АТР в результате фотосинтетического фосфорилирования.

3. Восстановление 3-фосфоглицероилфосфата.



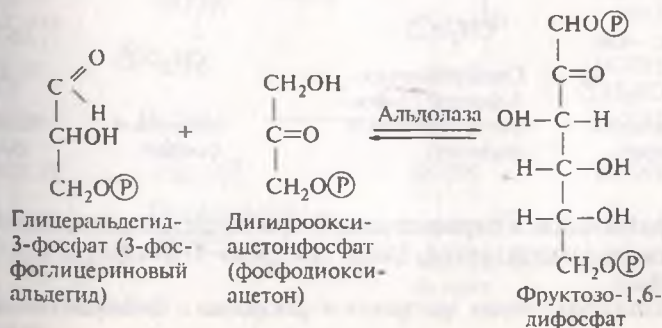
Восстановление 3-фосфоглицероилфосфата протекает с участием $\text{NADPH} + \text{H}^+$ — продукта световой фазы фотосинтеза. Реакция катализируется глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназой.

4. Изомеризация глицеральдегид-3-фосфата.

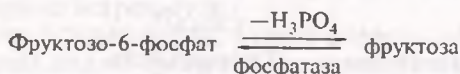
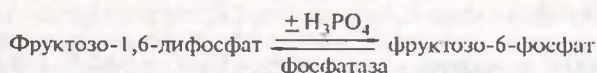


II этап — конденсация глицеральдегид-3-фосфата (3-фосфоглицеринового альдегида) и дигидрооксиацетонфосфата и образование фруктозо-1,6-дифосфата.

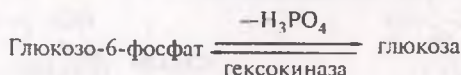
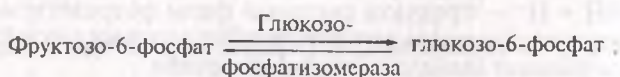
5. Конденсация глицеральдегид-3-фосфата с дигидрооксиацетонфосфатом.



Фруктозо-1,6-дифосфат — первая гексоза, которая образуется при фотосинтезе. При ее дефосфорилировании получается фруктоза:

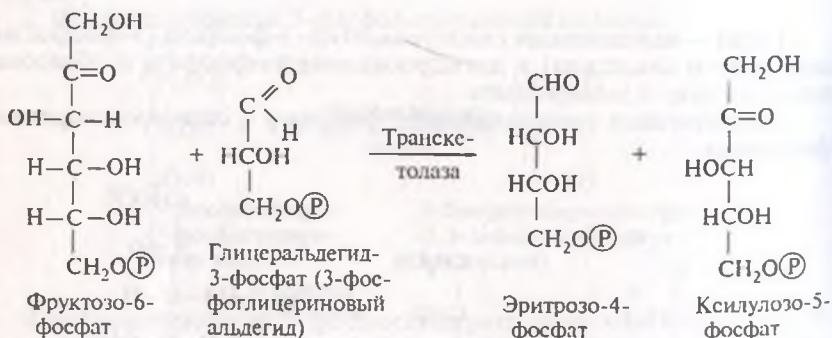


Глюкоза может синтезироваться путем изомеризации фруктозо-6-фосфата в глюкозо-6-фосфат с последующим дефосфорилированием:



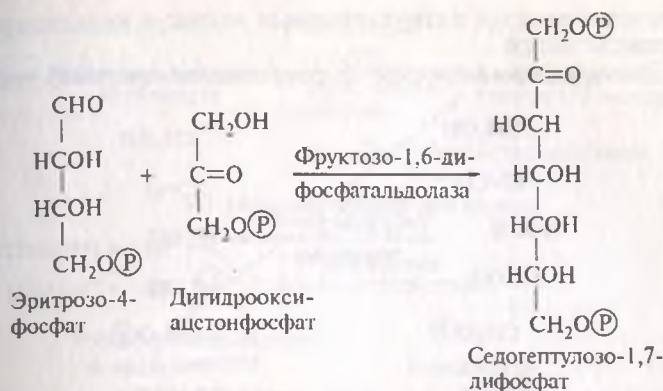
III этап — регенерация рибулозо-1,5-дифосфата из оставшихся молекул: фруктозо-6-фосфата, 3-фосfogлицеринового альдегида и дигидроксиацетонфосфата путем перераспределения атомов углерода и изомеризации пентоз.

6. Конденсация фруктозо-6-фосфата с 3-фосfogлицериновым альдегидом.



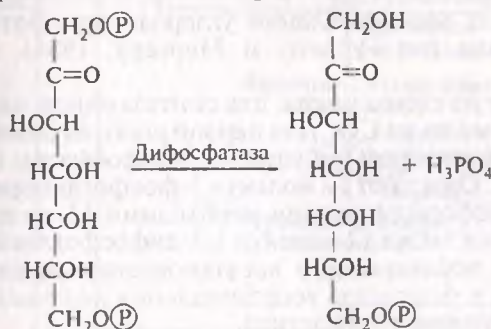
Образующийся первоначально при конденсации девятиуглеродный углевод распадается, давая эритрозо-4-фосфат и ксилулозо-5-фосфат.

7. Взаимодействие эритрозо-4-фосфата с дигидроксиацетонфосфатом.

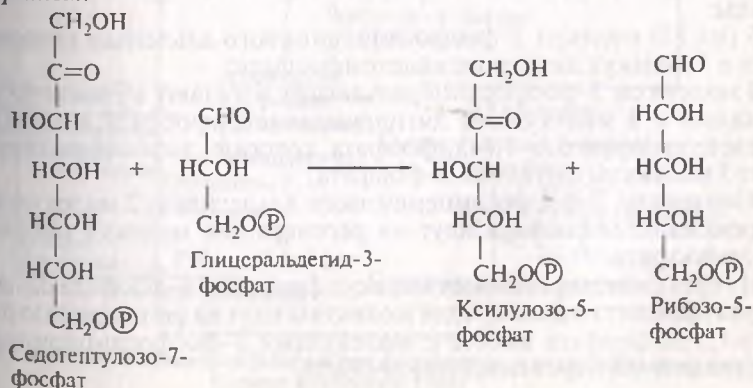


Эта реакция идет под действием фермента фруктозо-1,6-дифосфатальдолазы с образованием семиуглеродного соединения.

8. Дефосфорилирование седогептулозо-1,7-дифосфата до седогептулозо-7-фосфата под действием фермента фосфатазы.

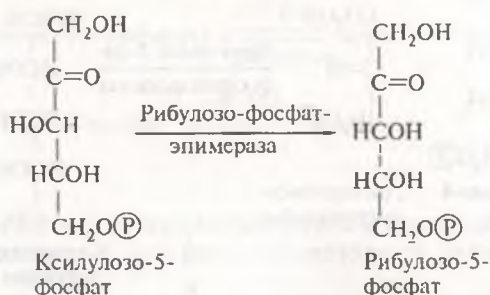


9. Взаимодействие седогептулозо-7-фосфата с глицеральдегид-3-фосфатом.



Образование двух пятиуглеродных молекул катализирует фермент транскетолаза.

10. Эпимеризация ксилулозо-5-фосфата (по третьему углеродному атому).



При фосфорилировании рибулозо-5-фосфата образуется рибулозо-1,5-дифосфат — акцептор, при участии которого начинается новый цикл фиксации CO_2 .

Схема цикла восстановления углерода при фотосинтезе, или цикла Кальвина (по Гудвину и Мерсеру, 1986), приведена на рис. 107.

Как следует из схемы цикла, для синтеза одной молекулы гексо-зы требуется 6 молекул CO_2 . Для первой реакции синтеза — конденсации CO_2 с акцептором рибулозо-1,5-дифосфатом нужно 6 молекул акцептора. Они дают 12 молекул 3-фосфоглицериновой кислоты. Для их фосфорилирования необходимо 12 молекул АТФ, при этом образуются также 12 молекул 1,3-дифосфоглицериновой кислоты. Для их последующего восстановления нужно 12 молекул $\text{NADPH} + \text{H}^+$, в результате восстановления получается 12 молекул 3-фосфоглицеринового альдегида.

В дальнейшем полученные молекулы глицеральдегид-3-фосфата (3-фосфоглицеринового альдегида) расходуются на следующие нужды:

5 (из 12) молекул 3-фосфоглицеринового альдегида превращаются в 5 молекул дигидроксиацетонфосфата;

3 молекулы 3-фосфоглицеральдегида вступают в реакцию конденсации с 3 молекулами дигидроксиацетонфосфата и образуют 3 молекулы фруктозо-1,6-дифосфата, которые, дефосфорилируясь, дают 3 молекулы фруктозо-6-фосфата;

4 молекулы 3-фосфоглицеринового альдегида и 2 молекулы дигидроксиацетонфосфата идут на регенерацию молекул рибулозо-1,5-дифосфата.

Из трех синтезированных молекул фруктозо-6-фосфата одна молекула выходит из цикла, а две молекулы идут на регенерацию рибулозо-1,5-дифосфата вместе с молекулами 3-фосфоглицеринового альдегида и дигидроксиацетонфосфата.

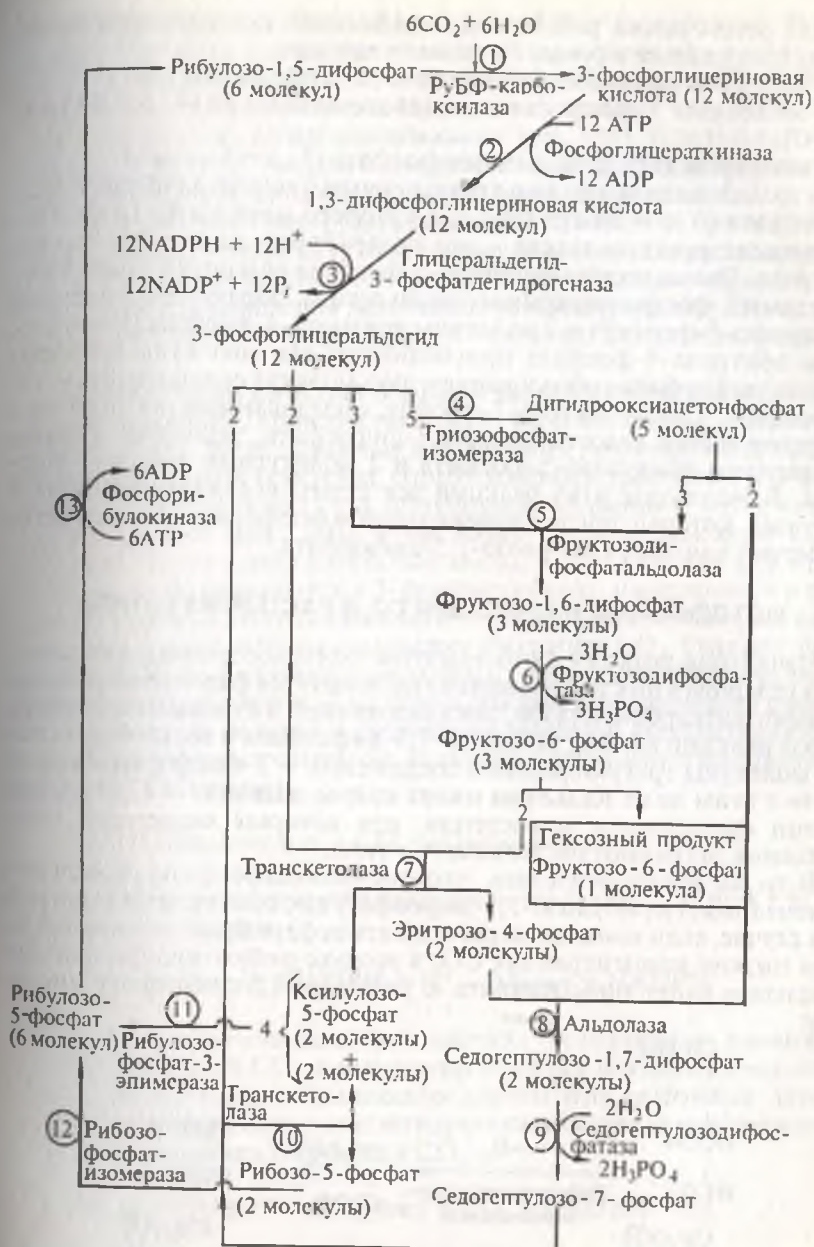


Рис. 107. Цикл восстановления углерода при фотосинтезе, или цикл Кальвина (по Гудвину и Мерсеру, 1986)

Для регенерации рибулозо-1,5-дифосфата используются молекулы, содержащие в сумме 30 атомов углерода:

2 молекулы фруктозо-6-фосфата- $2 \cdot 6 = 12$ атомов С;

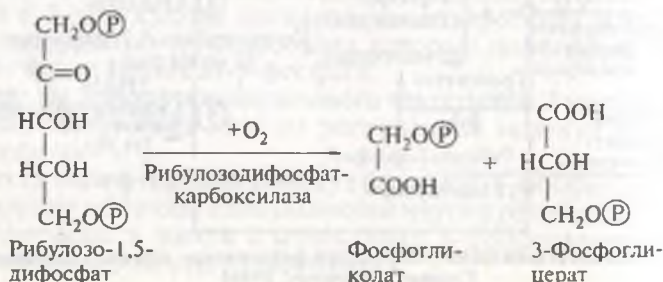
4 молекулы 3-фосфоглицеринового альдегида ($4 \cdot 3 = 12$ атомов С);

2 молекулы дигидроксиацетонфосфата ($2 \cdot 3 = 6$ атомов С), т. е. столько, сколько нужно для получения 6 молекул рибулозо-1,5-дифосфата ($6 \cdot 5 = 30$ атомов С), с которого начинается цикл. Последующие реакции цикла — это перераспределение этих атомов углерода. Две молекулы фруктозо-6-фосфата реагируют с двумя молекулами 3-фосфоглицеринового альдегида, образуя две молекулы ксилулозо-5-фосфата и 2 молекулы эритрозо-4-фосфата. Две молекулы эритрозо-4-фосфата присоединяют две молекулы дигидроксиацетонфосфата с образованием двух молекул седогептулозо-1,7-дифосфата. Седогептулозо-7-фосфат, образованный после дефосфорилирования седогептулозо-1,7-дифосфата, реагирует с двумя молекулами ксилулозо-5-фосфата и 2 молекулами рибозо-5-фосфата. В результате этих реакций все атомы углерода находятся в пентозах, которые после изомеризации и фосфорилирования регенерируют 6 молекул рибулозо-1,5-дифосфата.

ФОТОДЫХАНИЕ И ФИКСАЦИЯ CO_2 В РАСТЕНИЯХ C_3 -ТИПА

Начальная реакция фотосинтетического восстановления диоксида углерода в цикле Кальвина катализируется ферментом рибулозодифосфаткарбоксилазой, локализованной в строме хлоропласта. В ходе реакции из CO_2 , рибулозо-1,5-дифосфата и воды образуются две молекулы трехуглеродного соединения — 3-фосфоглицерата. В связи с этим цикл Кальвина имеет второе название — C_3 -путь или C_3 -тип фотосинтеза, а растения, для которых характерен цикл Кальвина, называют растениями C_3 -типа.

В то же время оказалось, что рибулозодифосфаткарбоксилаза присоединяет к рибулозо-1,5-дифосфату диоксид углерода только в том случае, если концентрация его в атмосфере будет не ниже 0,3 %. При низких концентрациях CO_2 в воздухе рибулозодифосфаткарбоксилаза будет присоединять к рибулозо-1,5-дифосфату кислород:



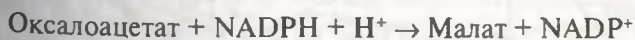
Фосфогликолат превращается в гликолат (освобождая Р) и поступает в пероксисомы, где из двух молекул гликолата синтезируется одна молекула 3-фосфоглицерола и одна молекула CO_2 . Так как в этом процессе потребляется O_2 и высвобождается CO_2 , то этот процесс получил название *фотодыхания* (рис. 108). В результате фотодыхания многие растения выделяют около 1/3 фиксированного CO_2 , снижая реальное образование биомассы растений.

Фотодыхание может стать серьезной проблемой при выращивании растений в жарких и засушливых условиях, где растениям, чтобы избежать чрезмерной потери влаги, приходится закрывать поры в листьях, служащие для газообмена устьица (рис. 109). В результате в листьях быстро исчезает CO_2 , что приводит к усилению фотодыхания.

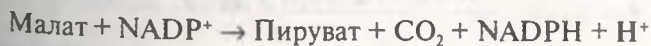
В то же время в листьях большей части тропических и субтропических растений, произрастающих в сухом и жарком климате, а также растений, возделываемых в умеренных широтах, но происходящих из тропиков (кукуруза, сорго, сахарный тростник), для фиксации CO_2 используется путь, получивший название C_4 -пути или пути Хэтча—Слэка (рис. 110). У растений C_4 -типа реакциям C_3 -пути предшествуют дополнительные этапы, в ходе которых CO_2 предварительно, до включения в 3-фосфоглицерат, фиксируется в форме четырехуглеродного соединения — оксалоацетата, который является для C_4 -пути первым продуктом фиксации CO_2 . Реакции фиксации углерода протекают у растений C_4 -типа в хлоропластах специализированных клеток — в клетках обкладки проводящего пучка, защищенных от воздуха и создающих высокую концентрацию CO_2 , подавляющую фотодыхание. Реакцию катализирует фосфоенолпируваткарбоксилаза:



Затем оксалоацетат восстанавливается за счет $\text{NADPH} + \text{H}^+$ с образованием малата:



Малат, образовавшийся в клетках мезофилла и содержащий фиксированный CO_2 , переносится в клетки обкладки проводящего пучка по каналам, связывающим клетки этих двух типов. Здесь под действием фермента малатдегидрогеназы малат декарбоксилируется с образованием пирувата и CO_2 :



Свободный CO_2 в клетках снова фиксируется, но на этот раз под действием рибулозодифосфаткарбоксилазы в реакции, аналогич-

ной растениям C_3 -типа, с образованием в качестве продукта, содержащего 3 атома углерода, 3-фосфоглицерата. Дальнейшие превращения идут по циклу Кальвина.

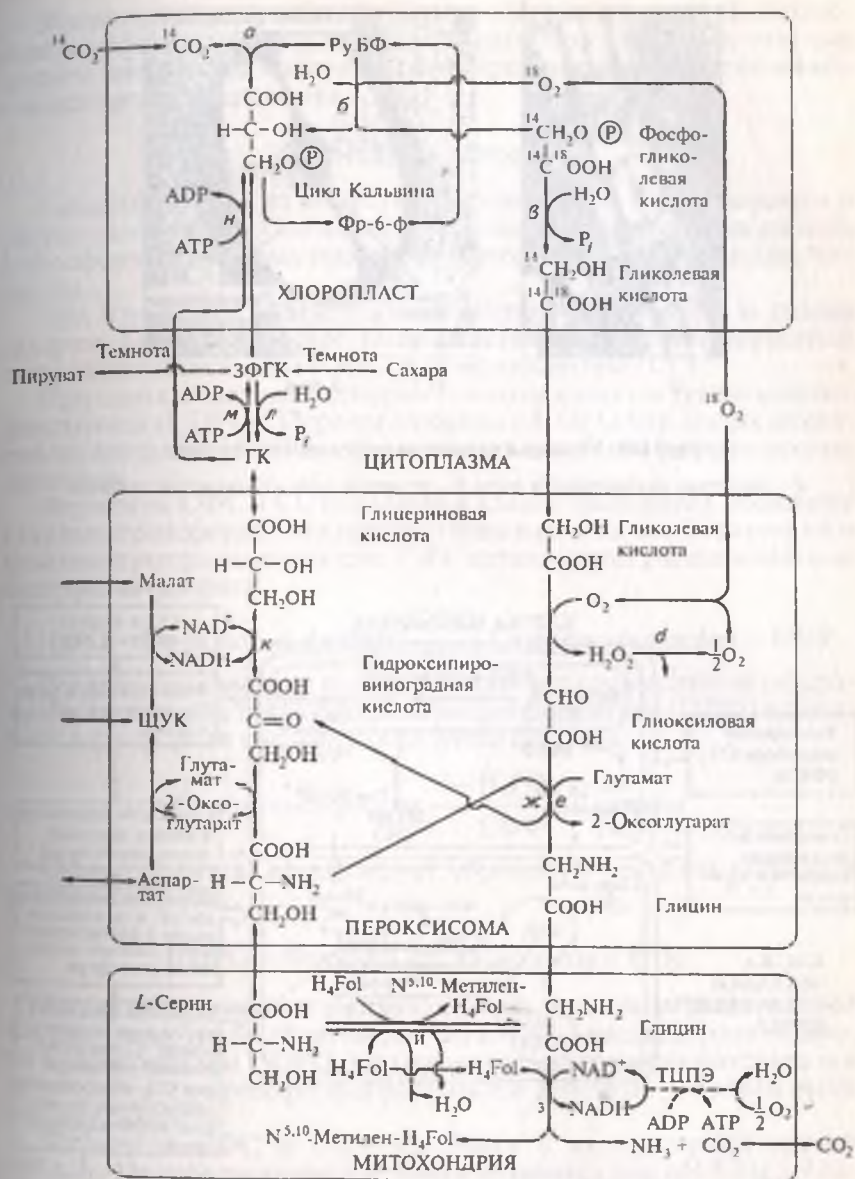
Растения C_4 -типа лучше растут при интенсивном свете и дневной температуре 30...35 °С. Для них характерна высокая скорость фотосинтеза — от 40 до 80 мг усвоения CO_2 на 1 дм² поверхности листа в час, тогда как у растений C_3 -типа скорость фотосинтеза в тех же единицах составляет от 15 до 40 мг CO_2 . У C_4 -растений также выше скорость роста: от 4 до 5 г сухой массы на 1 дм² поверхности листа в день (у растений C_3 -типа — от 0,5 до 2 г).

Растения C_4 -типа могут осуществлять фотосинтез при низких концентрациях CO_2 , у них небольшая скорость фотодыхания, и, так как растения C_4 -типа меньше открывают устьица листьев, они меньше теряют воды на испарение — от 250 до 350 г при увеличении сухой массы растения на 1 г, тогда как растения C_3 -типа теряют от 490 до 950 г воды.



Рис. 108. Схема

а — упрощенная (принципиальная) схема фотодыхания; б — расположение системы фотодыхания с



фотодыхания:

хлоропласт—пероксисома—митохондрия в клетке листа растения; а — схема изучения использованием радиоактивных C^{14} и O^{18}

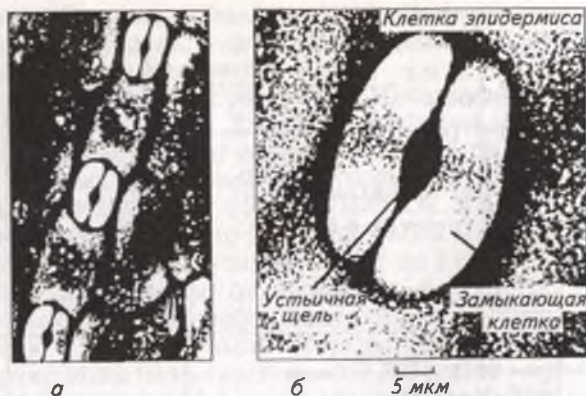
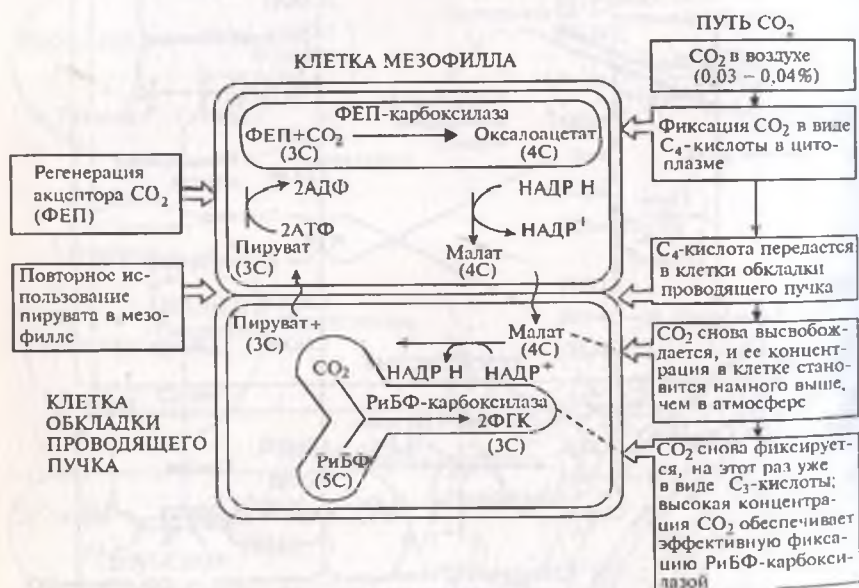


Рис. 109. Устьица в клетках зеленого листа растения:

а — ряд устьиц на поверхности листа; б — устьичная щель и замыкающие ее клетки



110. Схема фиксации CO_2 у растений C_4 -типа:

ФЕП — фосфоенолпируват; ФГК — фосфоглицерат; РибФ — рибозобифосфат; в кружочке — реакции фиксации CO_2

Эти особенности растений C_4 -типа обеспечивают им преимущество в эффективности фотосинтеза, несмотря на дополнительные затраты энергии для направленного перемещения CO_2 в клетки обкладки проводящего пучка.

СИНТЕЗ САХАРОЗЫ

Сахароза — одно из веществ, наиболее часто встречающихся в растительном мире. Она является одним из главных самых ранних нефосфорилированных продуктов фотохимической фиксации углерода.

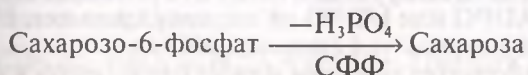
При изучении ферментативных систем, отвечающих за синтез сахарозы в сахарной свекле, были выделены следующие ферменты: сахарозофосфатсинтаза (СФС) и сахарозосинтаза (СС).

При синтезе сахарозы донором глюкозы является уридиндифосфатглюкоза (UDPG). Перенос глюкозы с UDPG или других нуклеотиддифосфатов (ADPG и др.) называется реакцией *трансгликозирования*.

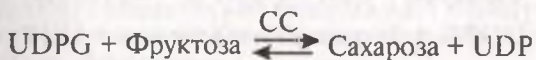
Ферменты СФС и СС относятся к классу трансфераз, подклассу гликозилтрансфераз. Они присутствуют в разных частях растений и катализируют разные реакции. СФС катализирует реакцию синтеза сахарозо-6-фосфата:



Реакция практически полностью идет в сторону синтеза сахарозы. Далее под действием сахарозофосфатфосфатазы (СФФ) отщепляется фосфорная кислота и образуется сахароза:



Сахарозосинтаза катализирует обратимую реакцию синтеза и распада сахарозы:



Важнейшая функция сахарозосинтазы в условиях растительной клетки, несмотря на обратимость реакции, — расщепление сахарозы с образованием UDPG, в то время как сахарозофосфатсинтаза в сочетании с сахарозофосфатфосфатазой действует в направлении синтеза сахарозы.

Ферменты СФС и СС — это белки с молекулярной массой 400 кДа. Их изоэлектрические точки находятся при pH 5,1 и 5,9 соответственно. Оба фермента содержат сульфгидрильные группы. Ферменты различаются по специфичности в отношении донора глюкозы. СФС специфична только к UDPG, а СС использует также и ADPG.

СФС и СС регулируют обмен сахарозы. В ходе созревания семян активность СФС сравнительно высокая, а активность СС низкая. В период прорастания наблюдается обратное соотношение. Контроль за участием сахарозы в метаболизме осуществляется СС; на синтез UDPG расходуется до 30 % сахарозы и 70 % откладывается в запас.

В растениях обнаружен также фермент β -фруктофуранозидаза (инвертаза, сахараз), который расщепляет сахарозу на глюкозу и фруктозу.

Сахароза + $H_2O \rightarrow$ Глюкоза + Фруктоза.

Роль инвертазы состоит в расщеплении сахарозы в случае заметного недостатка гексоз в растениях.

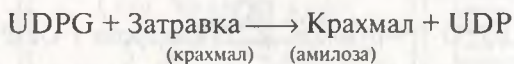
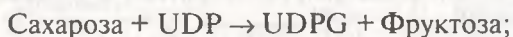
СИНТЕЗ КРАХМАЛА

Крахмал — полисахарид, который откладывается в запас в корнеплодах и семенах. Он может храниться длительное время, а при прорастании быстро гидролизуются до глюкозы, которая включается в процесс дыхания.

Крахмал синтезируется в растениях путем последовательных реакций трансгликозилирования. Донором глюкозы служит сахароза. Акцептор глюкозы представляет собой небольшую молекулу олигосахарида. Так, например, в случае синтеза крахмала акцептором может служить даже мальтоза.

Синтез крахмала протекает двухступенчато. Вначале синтезируется амилоза как более простой компонент крахмала. Затем часть амилозы используется для синтеза амилопектина. Фермент (крахмал-синтаза), катализирующий синтез, переносит остатки глюкозы при участии ADPG или UDPG на затравку крахмала. Нарастивание цепи происходит по $\alpha 1 \rightarrow 4$ гликозидной связи.

Схематично синтез амилозы можно представить в виде следующих реакций:



Амилопектин образуется в результате совместного действия крахмал-синтазы и $\alpha 1 \rightarrow 6$ ветвящего фермента (Q-фермента). Последний переносит олигосахаридный фрагмент, построенный из остатков глюкоз, соединенных $\alpha 1 \rightarrow 4$ гликозидной связью, в положение $\alpha 1 \rightarrow 6$. Под действием Q-фермента происходит синтез разветвленной части амилопектина.

Контрольные вопросы

1. Что такое фотосинтез?
2. Какую роль выполняет фотосинтез в природе?

3. Какие организмы кроме растений способны к фотосинтезу?
4. Какие продукты образуются в ходе световой фазы фотосинтеза?
5. Какие реакции происходят в фотосинтезирующих организмах при освещении их светом?
6. Как устроен антенный комплекс хлоропластов? Что такое реакционный центр?
7. Каковы строение и свойства хлорофилла?
8. Как работают фотосистемы II и I при фотосинтезе?
9. Что такое фотосинтетическое фосфорилирование?
10. Как возникает кислород при фотосинтезе?
11. Чем отличается нециклическое фосфорилирование от циклического?
12. С каким соединением связывается диоксид углерода в темновой фазе фотосинтеза?
13. На какие три этапа делится цикл Кальвина?
14. Какая гексоза образуется при фотосинтезе первой?
15. Какие внешние условия приводят к возникновению фотодоыхания?
16. Какие преимущества имеют растения C_4 -типа по сравнению с растениями C_3 -типа?
17. Как происходит синтез сахарозы?
18. Как происходит синтез крахмала?

ДЫХАНИЕ

Для осуществления всех реакций в живых организмах требуется постоянный приток энергии. Основным источником энергии в живой клетке является дыхание.

Дыхание — это окислительно-восстановительный процесс расщепления (диссимиляции) сложных органических веществ (углеводов, липидов) с выделением энергии. При окислении высвобождается та энергия, которую аккумулировали зеленые растения в процессе фотосинтеза.

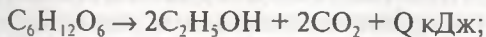
Общее уравнение дыхания:



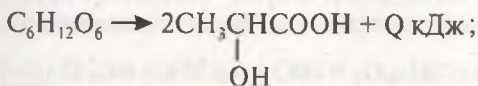
Это уравнение аэробного дыхания. Наряду с этим существуют организмы более древние в эволюционном отношении, у которых процесс окисления органических веществ идет в анаэробных условиях. Этот тип окисления впервые был изучен у микроорганизмов и получил название «брожение».

Различают три основных типа брожения:

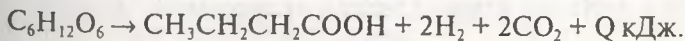
спиртовое



молочнокислое



маслянокислое



Кроме этих основных видов брожения в природе существуют пропионовокислое, уксуснокислое, ацетоновое и другие виды, но они являются определенным сочетанием основных типов брожения и находят применение или сопровождают технологические процессы в различных отраслях пищевой промышленности. Спиртовое брожение лежит в основе производства вина, пива, хлеба; молочнокислое играет большую роль при изготовлении молочнокислых продуктов, кваса, хлебных заквасок, квашении овощей, получении молочной кислоты. Маслянокислое брожение вследствие неприятного вкуса и запаха масляной кислоты не находит применения, но оно вызывает порчу пищевых продуктов: картофеля, овощей, вспучивание сыра, прогоркание масла.

Для растений, животных и человека характерен аэробный распад углеводов.

Количественная характеристика дыхания определяется его интенсивностью. Последняя может быть оценена в соответствии с общим уравнением дыхания следующими показателями: величиной потери массы веществ, окисляемых в ходе дыхания; количеством теплоты, выделяемой при дыхании; количеством поглощенного кислорода и выделенного диоксида углерода.

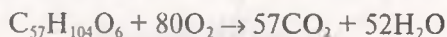
В процессе дыхания окислению могут подвергаться не только углеводы, но и жиры, белки и органические кислоты. Определить ориентировочно участие определенного субстрата в дыхании можно, оценивая величину дыхательного коэффициента (ДК), т. е. отношение количества выделившегося диоксида углерода к количеству поглощенного кислорода, согласно общему уравнению дыхания:

$$\text{ДК} = \text{CO}_2/\text{O}_2.$$

При расходовании в процессе дыхания углеводов ДК будет равен 1. Как следует из уравнения,

$$\text{ДК} = 6\text{CO}_2/6\text{O}_2 = 1.$$

Однако на окисление в ходе дыхания используются и другие субстраты. Например, при прорастании семян масличных растений на дыхание используются запасные липиды — триацилглицеролы, при прорастании бобовых культур — запасные белки. В листьях и побегах суккулентных растений (алоэ, бегонии, кактусов) для дыхания используются органические кислоты, так как содержание последних в этих растениях велико. В этих случаях ДК не будет равен единице. А при окислении жиров, например триолеатглицерола, ДК определяется из следующего уравнения дыхания:



$$\text{ДК} = \frac{57\text{CO}_2}{80\text{O}_2} = 0,71; \text{ДК} < 1$$

Если поглощение кислорода будет меньше, чем выделяется диоксида углерода, то $ДК > 1$, а при анаэробном дыхании $ДК$ равен бесконечности:



$$ДК = \frac{2}{0} = \infty.$$

Процесс дыхания лежит в основе хранения любого растительно-го сырья. Анализ общего уравнения показывает, что при дыхании происходят следующие явления:

1. Потери сухой массы вещества. В результате расходования органического вещества на дыхание всегда происходит уменьшение сухой массы хранящегося растительного сырья. При хранении в благоприятных условиях — это так называемая естественная убыль сырья. Величина этих потерь очень сильно зависит от влажности сырья, температуры и продолжительности хранения. Величина убыли зависит также от вида хранящегося сырья.

2. Изменение газового состава атмосферы, окружающей массу хранящегося сырья, вследствие уменьшения массовой доли кислорода и возрастания диоксида углерода. Количество последнего может увеличиться в сотни раз, благодаря чему аэробное окисление переходит в анаэробное, главным образом в спиртовое брожение с образованием в клетке этилового спирта. Накопление в клетке этилового спирта при хранении зерна в бескислородной газовой среде приводит к снижению или полной потере им жизнеспособности. Для предупреждения этого явления необходимо применять активное вентилирование, подавая в зерновую массу атмосферный воздух.

3. Выделение воды в виде водяных паров при дыхании. Это приводит к повышению влажности сырья и увеличению интенсивности его дыхания.

4. Выделение большого количества энергии в виде теплоты. Вследствие плохой теплопроводности растительной массы теплота накапливается внутри слоя хранящегося сырья.

Под влиянием выделения паров воды, накопления теплоты и роста температуры внутри массы хранящегося сырья начинается процесс самосогревания. Температура может достигать значительных величин, вызывая необратимую порчу сырья. Основными технологическими приемами, предупреждающими самосогревание, в частности зерновых масс, являются сушка, активное вентилирование, охлаждение, а для некоторых видов сырья — химическое консервирование.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ДЫХАНИЯ

Интенсивность дыхания чаще всего оценивают по количеству диоксида углерода, выделенного растительным материалом в единицу времени. Размерность интенсивности дыхания — $мг\ CO_2$ на 100 г материала в час или за сутки.

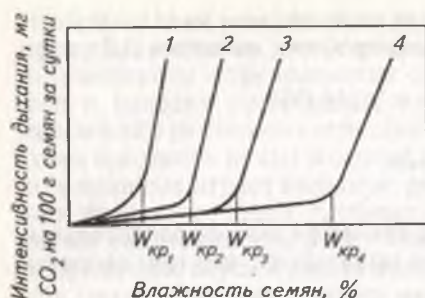


Рис. 111. Зависимость интенсивности дыхания от влажности:

1, 2, 3 — семена масличных растений; 4 — зерно злаков

Интенсивность дыхания зависит в первую очередь от влажности хранящегося сырья (рис. 111).

С увеличением влажности сырья интенсивность дыхания возрастает. Вначале это увеличение незначительно. Интенсивность дыхания резко возрастает при влажности сырья выше критического значения. Это объясняется тем, что в растительных клетках от нуля W_0 до $W_{кр}$ влага находится в связанном с коллоидами (углеводами, белками) состоянии и не может активно участвовать в биохимических реакциях. После достижения $W_{кр}$ в клетках появляется «свободная» влага, наличие которой приводит к резкому возрастанию активности гидролитических, окислительных и других ферментативных систем, вследствие чего интенсивность дыхания также резко увеличивается.

Величина критической влажности зависит главным образом от соотношения в растительном сырье гидрофильных и гидрофобных соединений, т. е. от содержания гидрофильных белков и углеводов и гидрофобных липидов. Именно поэтому $W_{кр}$ семян масличных растений имеет более низкие значения по сравнению с зерном злаковых. Относительная доля гидрофобных липидов в зерне составляет от 1 до 2 %, тогда как у большинства масличных семян — от 25 до 50 % на СВ.

Если содержание гидрофильных коллоидов в зерне или семенах принять за 100 %, исключив из их массы часть, приходящуюся на липиды, то уровень критической влажности для гидрофильной части семян или зерна любых растений будет находиться в относительно узких пределах, изменяясь от 13 до 15 %. Существует формула пересчета критической влажности для масличных семян в зависимости от величины массовой доли липидов — масличности семян:

$$W_{кр} = 14,5 (100 - M)/100,$$

где M — масличность семян, % на СВ.

Критическая влажность некоторых видов растительного сырья имеет следующие значения: у зерна пшеницы, ржи, ячменя, семян злаковых и кормовых трав от 14,5 до 15,7 %, у зерна кукурузы, проса, сорго от 12,5 до 14,0, у семян подсолнечника от 6,0 до 8,0, у листьев ферментированного табака и чая в среднем 14,5 %.

На интенсивность дыхания влияет температура. С повышением температуры интенсивность дыхания возрастает до оптимальной

температуры, которая лежит в пределах от 40 до 60 °С. Эта закономерность подчиняется правилу Вант-Гоффа, согласно которому при увеличении температуры на 10 °С скорость реакции возрастает в 2—3 раза. При температуре выше оптимальной происходит денатурация белков ферментативных систем и, как следствие, снижается интенсивность дыхания.

Величина оптимальной температуры очень сильно зависит от влажности хранящегося сырья. С повышением влажности оптимум температуры, соответствующей максимуму интенсивности дыхания, смещается в сторону более низких температур.

Интенсивность дыхания зависит от газового состава атмосферы, окружающей хранящееся сырье. С повышением количества кислорода интенсивность дыхания возрастает. Большое количество азота и диоксида углерода угнетает дыхание, снижая скорость окисления органических веществ.

Для лучшей сохранности растительное сырье, особенно дорогостоящие тропические и субтропические плоды и фрукты, хранят в регулируемых средах (РГС). С этой целью создают искусственную газовую смесь, в которой содержание кислорода снижают до 2,0 %, остальное количество — азот. Замена этой газовой смесью атмосферного воздуха уменьшает интенсивность дыхания хранящегося сырья вследствие замедления (но не прекращения) окислительно-восстановительных процессов. При применении РГС обязательным условием является отвод паров воды и диоксида углерода из массы хранящегося сырья. Это исключает возможность развития в сырье анаэробных процессов, в том числе брожения.

Интенсивность дыхания зависит от возраста организма. В молодом организме, например недозрелом зерне, с большей скоростью протекают обменные реакции и дыхание идет с большей интенсивностью.

Конечная цель дыхания — образование АТФ, которая затем используется в клетке для запуска биохимических реакций, требующих затрат свободной энергии, в первую очередь анаболических реакций, в ходе которых синтезируются все химические соединения растительной клетки.

Как уже отмечалось ранее, АТФ образуется также в световой фазе фотосинтеза. Образование АТФ при фотосинтезе и дыхании различается по характеру источников используемой свободной энергии. Если при фотосинтезе источником энергии является солнечная энергия, то при дыхании таким источником является окисление сложных молекул запасных веществ.

В целом процесс дыхания подразделяется на ряд последовательных реакций. Функция важнейших из них — гликолиза и цикла Кребса (цикла трикарбоновых кислот) заключается в образовании высокоэнергетических восстановленных соединений (например, $\text{NADH} + \text{H}^+$), а также АТФ за счет субстратов, которые при этом окисляются. Восстановленные соединения окисляются затем моле-

кулярным кислородом с помощью последовательно функционирующих окислительно-восстановительных систем, составляющих терминальную цепь переноса электронов, расположенную на внутренней мембране митохондрий. В терминальной цепи происходит отщепление пары электронов от высокоэнергетического восстановительного соединения, $\text{NADH} + \text{H}^+$, а затем электроны переносятся через окислительно-восстановительные системы, пока не достигнут молекулы кислорода и не восстановят ее до воды. Передвижение пары электронов — это процесс, сопровождающийся высвобождением энергии, которая затем запасается в виде АТФ в процессе окислительного фосфорилирования. В свою очередь, фосфорилирование является последней, результирующей стадией дыхания.

ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ БРОЖЕНИЕ И ДЫХАНИЯ

Суммарные уравнения брожения и дыхания являются балансовыми и не отражают химизма последовательных реакций, приводящих к образованию того или иного конечного продукта.

Общая фаза брожения и дыхания — это распад глюкозы до пировиноградной кислоты в анаэробных условиях. Этот процесс окисления наиболее древний в эволюции живых организмов. Он возник в то время, когда на планете не было кислорода, и до сих пор характерен для анаэробных организмов. После появления кислорода в атмосфере природа выбрала энергетически более выгодный путь окисления органических соединений до конечных продуктов CO_2 и H_2O . Но анаэробная фаза дыхания явилась фундаментом, на котором было построено аэробное — кислородное дыхание (окисление). Эта фаза анаэробного, бескислородного окисления получила название гликолиза.

ГЛИКОЛИЗ. АНАЭРОБНАЯ ФАЗА ДЫХАНИЯ

Гликолиз — процесс распада глюкозы (шестиуглеродного соединения) на два трехуглеродных в анаэробных условиях («лизис» — распад). Гликолиз в качестве начальной стадии дыхания почти универсален для растительных и животных клеток, а также клеток многих микроорганизмов.

В то же время последовательности гликолитических реакций у разных организмов отличаются скоростью регуляции отдельных реакций, а также использованием в метаболических процессах конечного продукта гликолиза — пировиноградной кислоты. Источником углеводов и основным запасным полисахаридом у растений является крахмал, а у животных и микроорганизмов — гликоген. При использовании в процессе дыхания запасные полисахариды предварительно подвергаются гидролизу: крахмал гидролизуеться до глюкозы, а гликоген — до глюкозо-6-фосфата. Образовавшиеся

низкомолекулярные продукты — гексозы подвергаются в дальнейшем окислению с выделением энергии.

В растительных тканях крахмал под действием нескольких ферментов класса гидролаз и R-фермента — крахмал-фосфорилазы (фермент класса трансфераз) может расщепляться до составляющих его моносахаридов. Наиболее известны α - и β -амилазы, которые относятся к классу гидролаз, подклассу карбогидраз. Это однокомпонентные ферменты, в активном центре которых находятся группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{SH}$, кофактором являются ионы кальция.

Оптимум действия α -амилазы наступает при температуре 70°C и $\text{pH } 5,6\ldots 6,3$; β -амилазы — при $46\ldots 50^\circ\text{C}$ и $\text{pH } 4,8$.

Гидролиз (расщепление) крахмала начинается под действием α -амилазы. Только этот фермент способен гидролизовать крахмал в таком виде, в каком он содержится в крахмальных зернах растительных клеток. α -Амилаза широко распространена в растениях. Она катализирует беспорядочный гидролиз неконцевых гликозидных $\alpha 1\rightarrow 4$ связей в линейной молекуле амилозы и в разветвленной молекуле амилопектина, обходя в его молекуле гликозидные $\alpha 1\rightarrow 6$ связи.

Конечными продуктами гидролиза амилозы являются дисахариды мальтоза и глюкоза, а при гидролизе амилопектина — мальтоза, глюкоза и небольшие олигосахариды, содержащие гликозидную $\alpha 1\rightarrow 6$ связь.

Непроросшие зерна злаковых растений — пшеницы, ржи, ячменя — содержат очень мало α -амилазы или не содержат ее совсем. Злаковые растения содержат в зерне β -амилазу, но она не способна расщепить крахмал в крахмальных зернах без первоначального действия α -амилазы. В процессе прорастания зерна начинается активный синтез α -амилазы.

β -Амилаза содержится только в семенах злаковых растений, а также в плодах батата и семенах сои. Она катализирует гидролиз предпоследней от невосстанавливающего конца α -1,4-D-глюкана гликозидной $\alpha 1\rightarrow 4$ связи, отщепляя мальтозу. Удаление молекулы мальтозы приводит к образованию другого невосстанавливающего конца, и процесс гидролиза повторяется многократно.

Амилоза расщепляется β -амилазой до мальтозы полностью. Расщепление амилопектина продолжается до тех пор, пока оно не дойдет до двух или трех остатков глюкозы в точке ветвления у гликозидной связи $\alpha 1\rightarrow 6$. Здесь действие β -амилазы прекращается, от амилопектина остается большой полисахарид — конечный β -декстрин. Это амилопектин без наружных ветвей, составляющих $50\ldots 60\%$ глюкозных остатков, первоначально присутствующих в амилопектине. Таким образом, под действием β -амилазы образуются мальтоза (возможно, глюкоза, если число остатков глюкозы в наружных ветвях нечетное) и конечный β -декстрин.

Гидролиз гликозидных $\alpha 1\rightarrow 6$ связей катализируют ферменты амилопектин-6-глюкангидролаза и олиго-1,6-глюкозидаза. Под действием этих ферментов образуется сложная смесь относительно

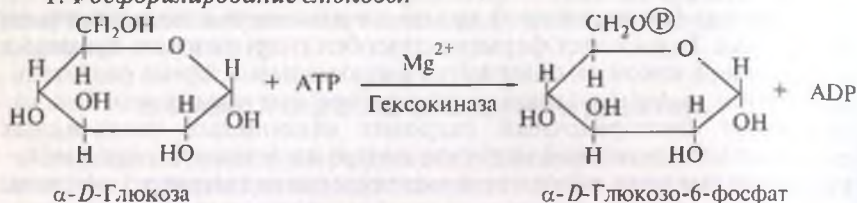
низкомолекулярных α -1,4-декстринов, которые могут гидролизироваться α - и β -амилазами до мальтозы.

Дисахарид мальтоза подвергается дальнейшему гидролизу под действием фермента α -глюкозидазы, которая катализирует гидролиз гликозидных α 1 $\rightarrow$ 4 связей в мальтозе и олигосахаридах, содержащих α 1 $\rightarrow$ 4 связи.

Гликолиз включает две стадии (рис. 112) и состоит из 10 последовательных реакций (рис. 113).

Первая стадия гликолиза. Это фосфорилирование глюкозы и ее превращение в глицеральдегид-3-фосфат.

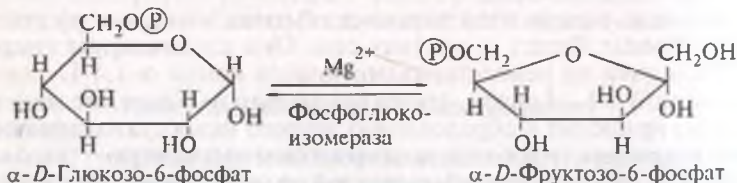
1. Фосфорилирование глюкозы:



В результате первой пусковой реакции вследствие присоединения к шестому углеродному атому фосфорной кислоты от АТФ происходит активирование молекулы глюкозы и расходуется одна молекула АТФ.

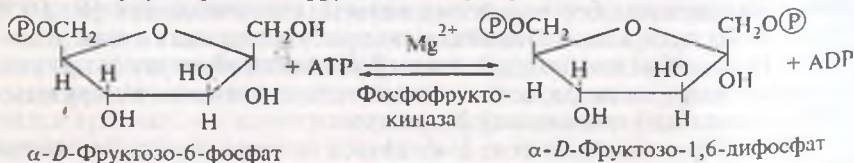
Реакция катализируется ферментом гексокиназой, которая относится к классу трансфераз, подклассу фосфотрансфераз. Гексокиназа присутствует почти во всех животных, растительных и микробных клетках. Для протекания реакции необходимы ионы магния.

2. Изомеризация глюкозо-6-фосфата во фруктозо-6-фосфат:



Фосфоглюкоизомераза активируется также ионами магния и обладает специфичностью в отношении глюкозо-6-фосфата и фруктозо-6-фосфата. Реакция обратимая.

3. Фосфорилирование фруктозо-6-фосфата с помощью АТФ.



Это вторая пусковая реакция, также протекающая с расходом АТФ.

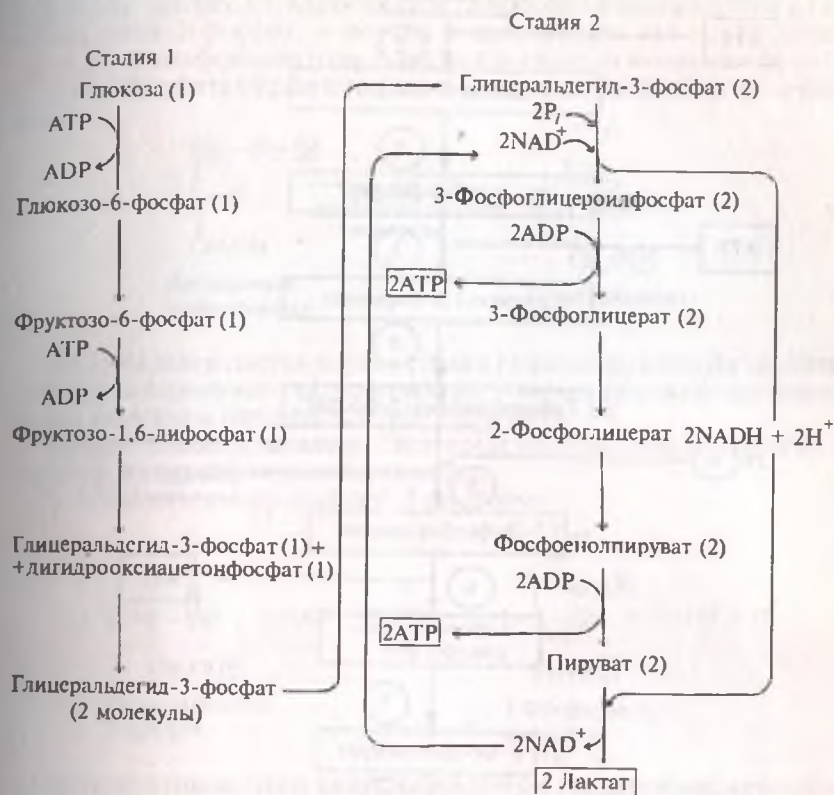
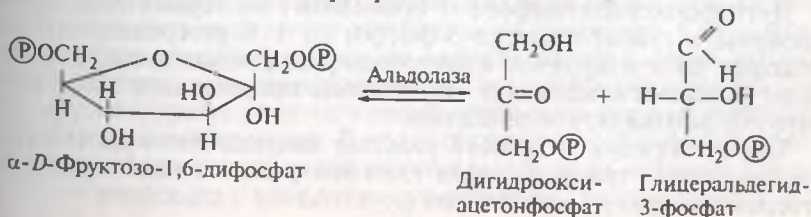


Рис. 112. Две стадии гликолиза

Фосфофруктокиназа — это трансфераза, которая осуществляет перенос фосфатной группы от молекулы АТФ к первому углеродному атому фруктозофосфата, в результате чего образуется фруктозо-1,6-дифосфат. Для проявления активности этого фермента требуются ионы магния.

4. Расщепление фруктозо-1,6-дифосфата на дигидроксиацетонфосфат и глицеральдегид-3-фосфат:



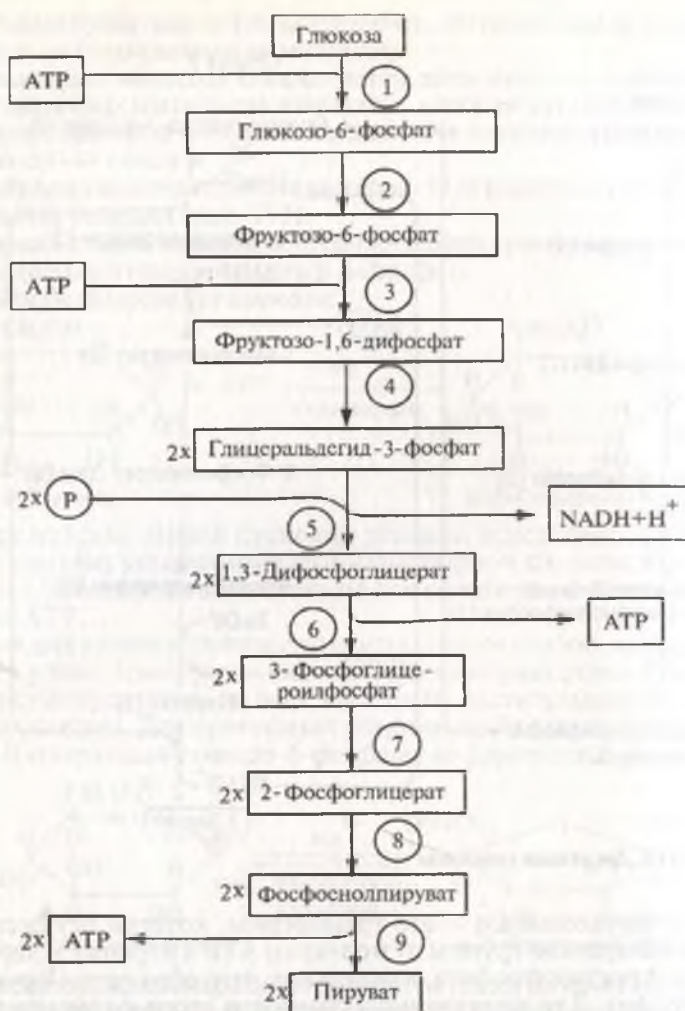
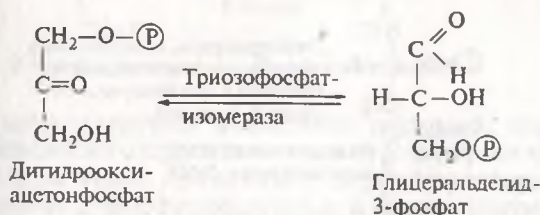


Рис. 113. Общая последовательность реакций гликолиза

Дигидрооксиацетонфосфат происходит от первых трех атомов глюкозы, а глицеральдегид-3-фосфат от 4...6 углеродных атомов. Реакция катализируется фруктозодифосфатальдолозой, которую чаще называют альдолозой. Эта реакция представляет собой обратимую альдольную конденсацию.

Так как продукты прямой реакции вовлекаются в дальнейшие превращения, при окислении глюкозы реакция идет преимущественно в сторону расщепления фруктозо-1,6-дифосфата.

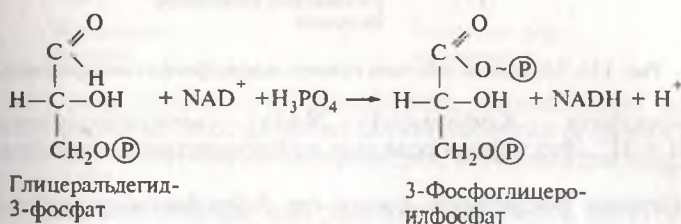
В дальнейших превращениях принимает участие только глицеральдегид, так как дигидрооксиацетонфосфат изомеризуется в глицеральдегид-3-фосфат, и потому в дальнейшем все превращения проходят с коэффициентом 2, так как в итоге из молекулы фруктозо-1,6-дифосфата образуются две молекулы глицеральдегид-3-фосфата:



На этом завершается первая стадия гликолиза, которая заключается в активировании гексоз и распаде углеродного скелета глюкозы на две молекулы глицеральдегид-3-фосфата.

Вторая стадия гликолиза. Это превращение глицеральдегид-3-фосфата в пировиноградную кислоту.

5. Окисление глицеральдегид-3-фосфата:



Катализатором этой реакции является глицеральдегидфосфатдегидрогеназа, ее кофермент — NAD^+ . Этот фермент выделен из дрожжей в кристаллическом виде, состоит из 4 субъединиц. Каждая субъединица имеет молекулярную массу 35 000 Да и содержит одну молекулу NAD^+ . Фермент содержит свободные сульфгидрильные группы, которые участвуют в каталитической реакции.

Механизм действия глицеральдегидфосфатдегидрогеназы представлен на рис. 114. На первом этапе за счет свободной —SH-группы в активном центре фермента образуется фермент-субстратный комплекс — тиополуацеталь. Это промежуточное соединение окисляется NAD^+ , который также связан с активным центром фермента. В результате образуется ацилфермент (тиоэфир). Связь между ацильной и тиоловой группами характеризуется очень высокой энергией гидролиза. На последней стадии присоединяется фосфорная кислота, в результате чего тиоэфирная связь фосфорилируется с освобождением фермента. В итоге образуется 3-фосфоглицерилфосфат, сохраняющий в себе значительную часть энергии, которая высвобождалась при окислении альдегидной группы глицеральде-

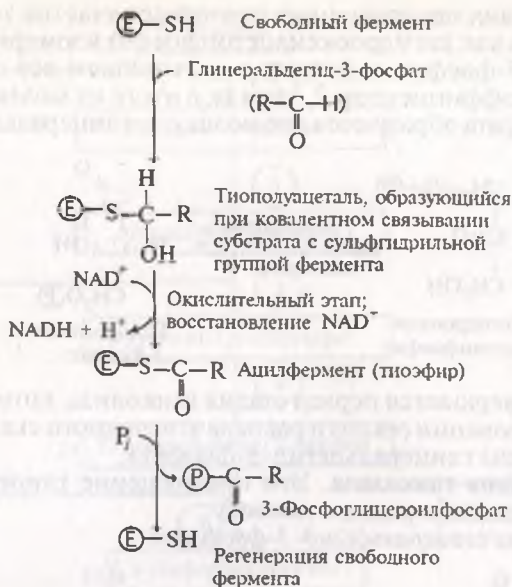
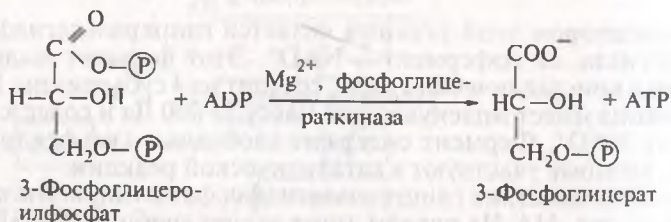


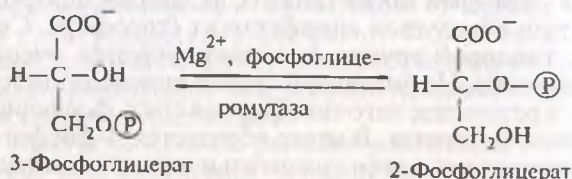
Рис. 114. Механизм действия глицеральдегидфосфатдегидрогеназы

гид-3-фосфата. Кофермент NAD^+ восстанавливается до $\text{NADH} + \text{H}^+$. Это первая реакция, сопровождающаяся образованием АТФ.

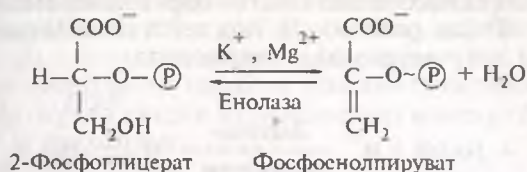
6. Перенос фосфатной группы от 3-фосфоглицеронилфосфата на АДФ.



7. Превращение 3-фосфоглицерата в 2-фосфоглицерат:

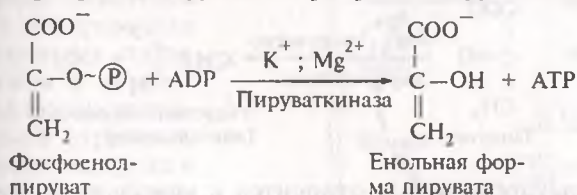


8. Дегидратация 2-фосфоглицерата с образованием фосфоенолпирувата:



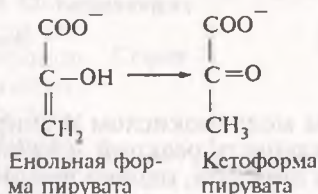
Реакция катализируется ферментом енолазой, под действием которого происходит отщепление воды от 2-фосфоглицерата. В результате дегидратации происходит перераспределение энергии внутри молекулы 2-фосфоглицерата и в месте присоединения остатка фосфорной кислоты возникает высокоэнергетическая связь.

9. Перенос фосфатной группы от фосфоенолпирувата на ADP:



Фермент пируваткиназа — трансфераза, переносящая остаток фосфорной кислоты. Этот фермент активизируется ионами калия и магния или марганца. Это вторая реакция, сопровождающаяся образованием АТФ.

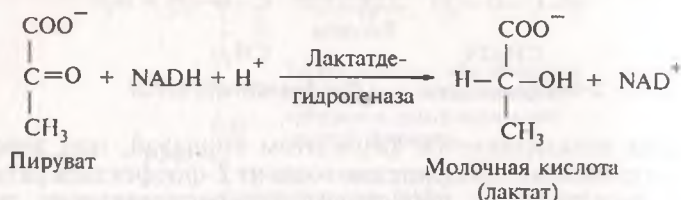
10. В результате предыдущей реакции образуется неустойчивая енольная форма пировиноградной кислоты (пирувата), которая неферментативным путем переходит в кетоформу:



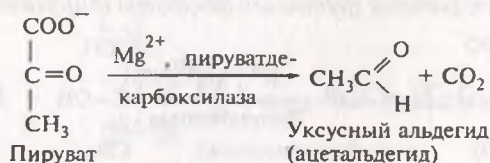
Процесс гликолиза завершен.

Продукт гликолиза (пировиноградная кислота, или пируват) может использоваться тремя способами. У аэробных организмов гликолиз составляет лишь первую часть расщепления глюкозы до CO_2 и H_2O . В этом случае пируват подвергается окислительному декарбоксилированию — теряет CO_2 , а двухуглеродный фрагмент (ацетильная группа) включается в ацетилкофермент А и в дальнейшем окисляется в цикле лимонной кислоты до CO_2 и H_2O с участием молекулярного кислорода воздуха.

В анаэробных условиях при молочнокислом брожении пировиноградная кислота восстанавливается образовавшимся при гликолизе $\text{NADH} + \text{H}^+$ (см. реакцию 5), под действием фермента лактатдегидрогеназы получается молочная кислота:

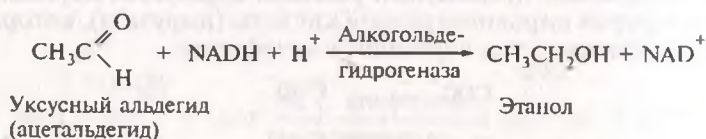


При спиртовом брожении пировиноградная кислота предварительно декарбоксилируется до уксусного альдегида:



Пируватдекарбоксилаза относится к классу лиаз. В клетке эта реакция необратима, для проявления ее активности необходимы ионы магния. Коферментом является тиаминпирофосфат.

Образовавшийся уксусный альдегид восстанавливается до этанола за счет $\text{NADH} + \text{H}^+$, образовавшегося вследствие окисления глицеральдегид-3-фосфата (см. реакцию 5):



Таким образом, при молочнокислом и спиртовом брожении и гликолизе последовательность реакций идентична на всех этапах вплоть до образования пирувата, однако при молочнокислом брожении пируват восстанавливается до лактата, а при спиртовом — сначала декарбоксилируется с образованием ацетальдегида, который затем восстанавливается до этанола за счет $\text{NADH} + \text{H}^+$.

АЭРОБНАЯ ФАЗА ДЫХАНИЯ

Гликолиз составляет обязательную анаэробную (бескислородную) стадию процесса катаболизма глюкозы. Конечным продуктом гликолиза (но не брожения!) является пировиноградная кислота (пируват). В аэробных клетках пируват не восстанавливается до

лактата (как при молочнокислом брожении), а подвергается окислительному декарбоксилированию до ацетилкофермента А, а затем окисляется до CO_2 и H_2O в аэробной (кислородной) стадии катаболизма глюкозы, которая называется *дыханием*.

Аэробный катаболизм глюкозы (дыхание) включает три стадии (рис. 115). На первой стадии из окисляемых молекул глюкозы, жирных кислот и некоторых аминокислот образуются двухуглеродные фрагменты — ацетильные группы, которые затем входят в состав ацетил-кофермента А. На второй стадии эти ацетильные группы входят в цикл лимонной кислоты, в котором они ферментативным путем расщепляются с образованием высокоэнергетических атомов (протонов и электронов) водорода и высвобождением двух молекул диоксида углерода. Последние представляют конечный продукт окисления органического вещества в процессе дыхания. На третьей стадии водород в виде протонов и богатых энергией электронов передается по цепи переноса электронов на молекулярный кислород атмосферы. В результате происходит образование АТФ (окислительное фосфорилирование), а кислород восстанавливается до воды.

Образование ацетила, активированного коферментом А, из пировиноградной кислоты осуществляется пируватдегидрогеназным комплексом. Это сложный многоста-

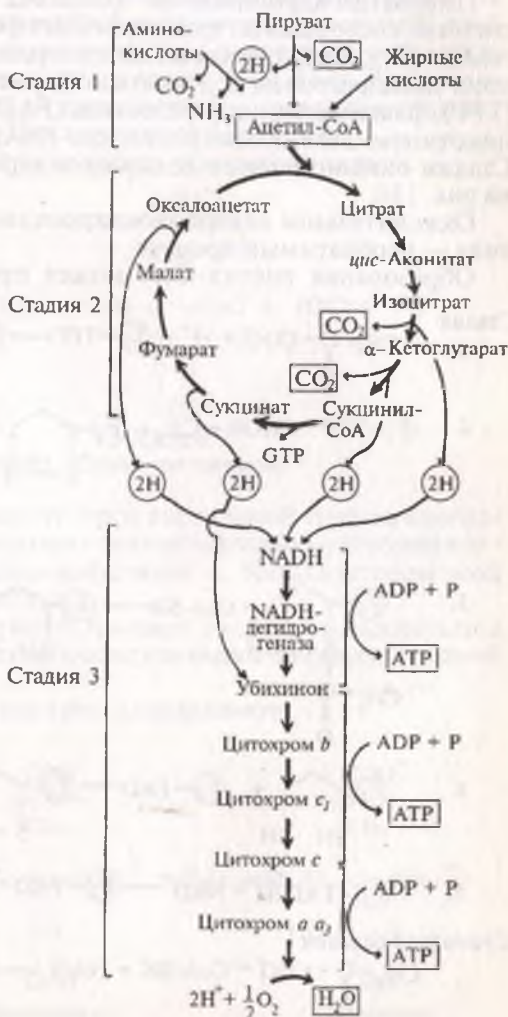
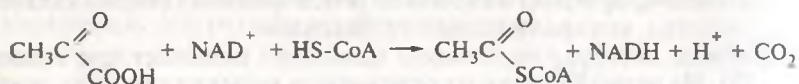


Рис. 115. Три стадии дыхания

дийный процесс, который описывается следующим суммарным уравнением:

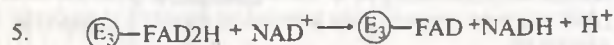
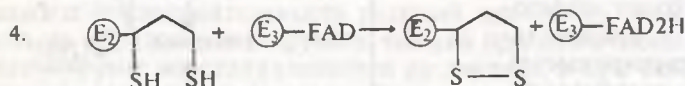
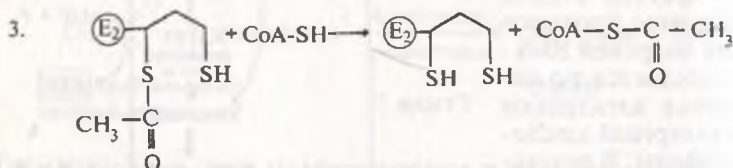
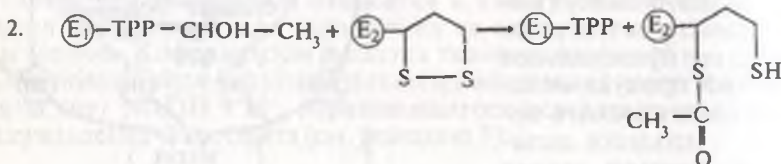
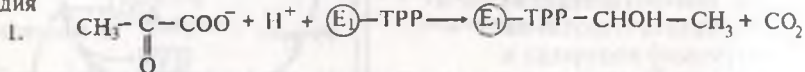


Пируватдегидрогеназный комплекс — это мультиферментная система, состоящая из трех различных ферментов: пируватдегидрогеназы (E_1), дигидролипоил-ацетилтрансферазы (E_2) и дигидролипоил-дегидрогеназы (E_3) и пяти коферментов: тиаминпирофосфата (TPP), флавинадениндинуклеотида (FAD), кофермента A (CoA-SH), никотинамидадениндинуклеотида (NAD^+) и липоевой кислоты. Стадии окислительного декарбоксилирования пирувата показаны на рис. 116.

Окислительное декарбоксилирование в физиологических условиях — необратимый процесс.

Образование ацетил-CoA может происходить не только при

Стадия



Суммарная реакция

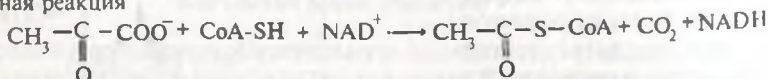
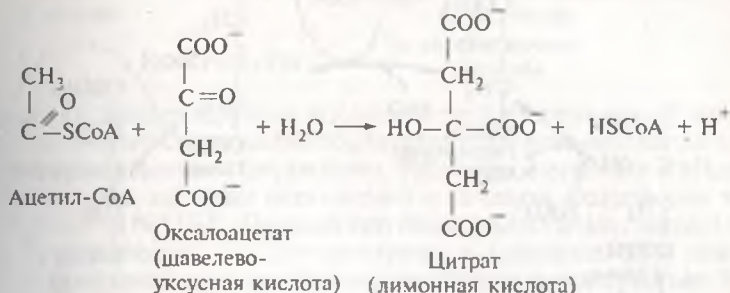


Рис. 116. Схема окислительного декарбоксилирования пирувата

окислительном декарбоксилировании пировиноградной кислоты, но также при окислении жирных кислот, дезаминировании некоторых аминокислот. Ацетил-СоА является также исходным соединением для синтеза жирных кислот и стероидов из углеводов, а также служит ацетилирующим агентом, используемым для разнообразных синтетических процессов в живой клетке.

Цикл лимонной кислоты. Цикл лимонной кислоты, или цикл Кребса (другое название — цикл трикарбоновых кислот), — это циклический процесс, в каждый оборот которого вступает одна ацетильная группа (два атома углерода) и из каждого оборота цикла выводятся две молекулы диоксида углерода (рис. 117). Другие химические компоненты цикла не расходуются — они регенерируются в течение оборота цикла. Цикл включает 8 реакций.

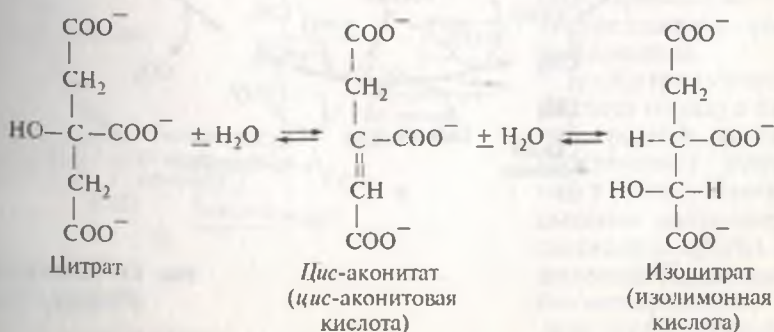
1. Конденсация ацетил-СоА с щавелево-уксусной кислотой:



В этой реакции метильный углерод ацетильной группы ацетил-СоА связывается с карбоксильной группой щавелево-уксусной кислоты, при этом освобождается кофермент А. Катализатором этой реакции является цитратсинтаза.

Высвободившийся кофермент А может вновь использоваться в реакции окислительного декарбоксилирования пировиноградной кислоты.

2. Превращение лимонной кислоты в изолимонную:



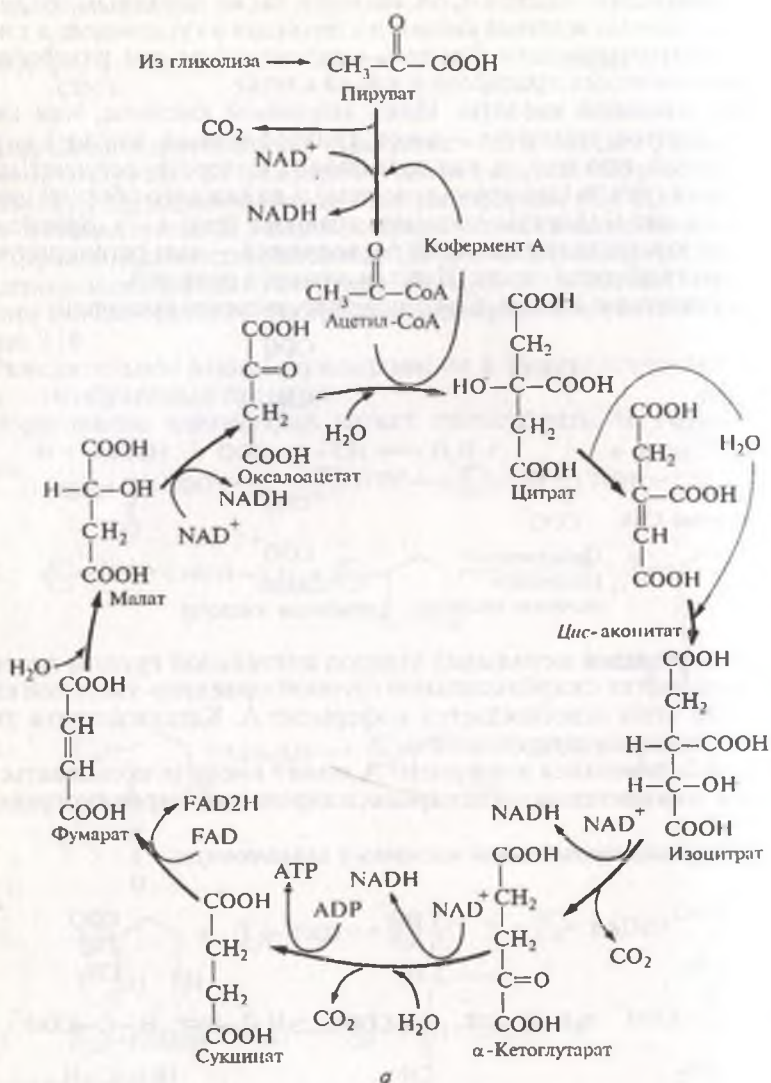
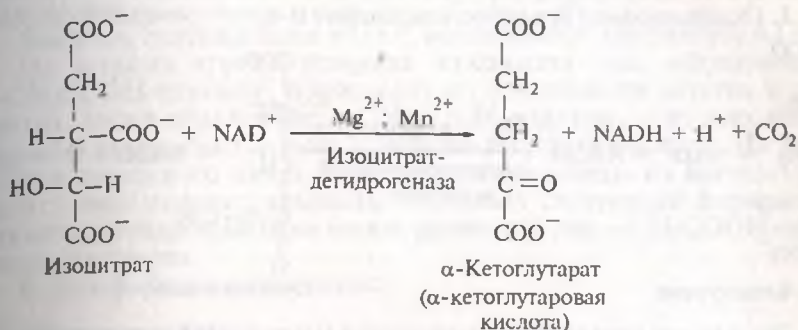


Рис. 117. Цикл Кребса

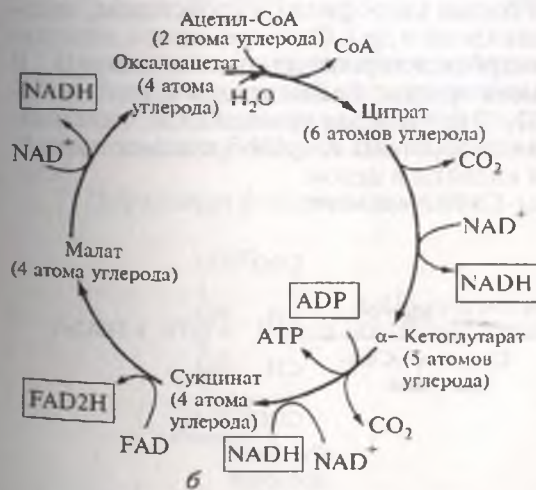
a — общая схема;

Лимонная кислота превращается в изолимонную через образование *цис*-аконитовой кислоты под действием фермента аконитазы, которая катализирует обратимое присоединение воды.

3. Окислительное декарбоксилирование изолимонной кислоты:



Реакция катализируется изоцитратдегидрогеназой. В качестве промежуточного соединения образуется шавелево-янтарная кислота, прочно связанная с ферментом. Растения имеют две изоцитратдегидрогеназы, которые используют в качестве акцепторов электронов NAD^+ и NADP^+ . Первый тип обнаружен только лишь в митохондриях, а второй — в митохондриях и цитозоле. Для действия NAD^+ (зависимой дегидрогеназы) необходимо присутствие Mg^{2+} и Mn^{2+} .



Предполагают, что наличие двух типов ферментов связано с регуляцией цикла. Одновременно с дегидрированием изолимонной кислоты происходит ее декарбоксилирование у C_3 -изоцитрата, который принадлежит молекуле шавелево-уксусной кислоты.

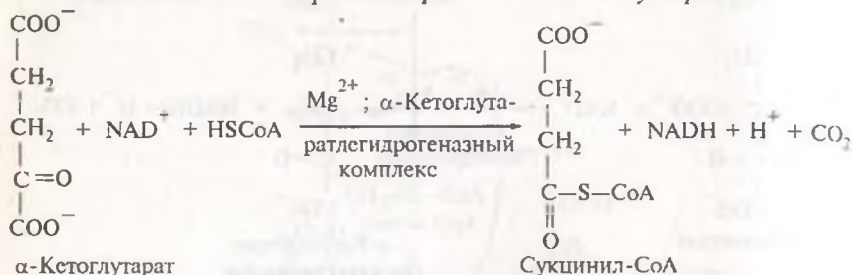
α -Кетоглутаровая кислота наряду с пировиноградной кислотой обеспечивает вовлечение в стадию аэробного дыхания аминокислот, липидов и других соединений. Процессы переаминирования или окисления глутамино-

(схема реакций):

6 — баланс атомов углерода

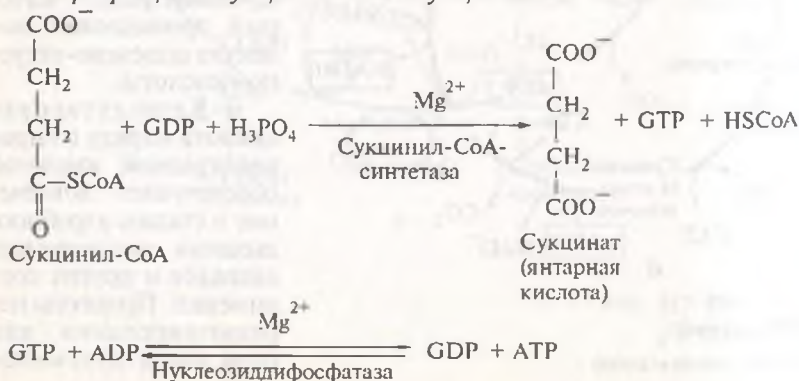
вой кислоты — важный источник α -кетоглutarовой кислоты в метаболизме животных и растений. Кроме того, все аминокислоты, которые могут превращаться в глутаминовую кислоту, являются потенциальным источником α -кетоглutarата. К ним относятся аминокислоты орнитин, пролин, гистидин и оксипролин.

4. Окислительное декарбоксилирование α -кетоглutarата:



Эта реакция аналогична окислительному декарбоксилированию пировиноградной кислоты. Она также катализируется мультиферментным комплексом, состоящим из трех ферментов, аналогичных трем ферментам пируватдегидрогеназной системы и включает также связанные с ферментами кофакторы: тиаминпирофосфат, Mg^{2+} , кофермент А, NAD^+ , FAD и липоевую кислоту. Отличается эта реакция конечным продуктом, которым является не янтарная кислота (сукцинат), а сукцинил-CoA. Последний, вступая в реакцию конденсации с глицином, может участвовать в образовании порфирина (соединения, входящего в состав хлорофилла, пероксидазы, цитохромоксидазы, гемоглобина крови и др.). Одновременно с дегидрированием происходит декарбоксилирование α -кетоглutarата. В этой реакции карбоксильная группа, близлежащая к карбонильной, выделяется в виде CO_2 . Этот углерод принадлежит щавелевоуксусной кислоте. Реакция необратима и предопределяет направленность цикла лимонной кислоты в целом.

5. Превращение сукцинил-CoA в сукцинат:

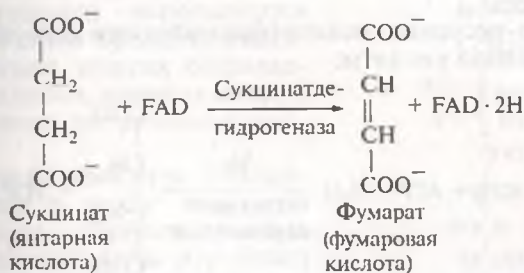


Сукцинил-СоА является высокоэнергетическим соединением. При гидролизе тиоэфирной связи в его составе выделяется энергия, которая накапливается в гуанозинтрифосфате (GTP). Образование сукцинил-СоА и синтез GTP являются сопряженными, поэтому эта реакция называется фосфорилированием на субстратном уровне.

Энергия, содержащаяся в GTP, используется для синтеза АТФ.

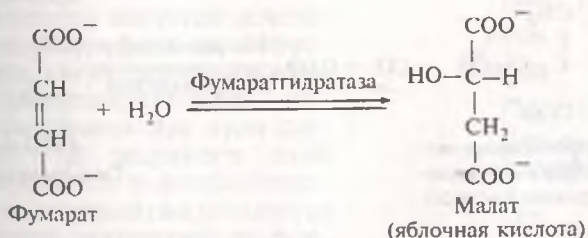
Из четырех атомов углерода сукцината два, образующие $-\text{CH}_2\text{COOH}$ -единицу, происходят из ацетильного остатка и два других, также образующих $-\text{CH}_2\text{COOH}$ -единицу, — из двух центральных углеродных атомов шавелево-уксусной кислоты. На этой стадии лимонного цикла двухуглеродная единица из ацетил-СоА теряет свою индивидуальность, поскольку следующий фермент — сукцинатдегидрогеназа не может различить две $-\text{CH}_2\text{COOH}$ -единицы сукцината.

6. Дегидрирование сукцината:



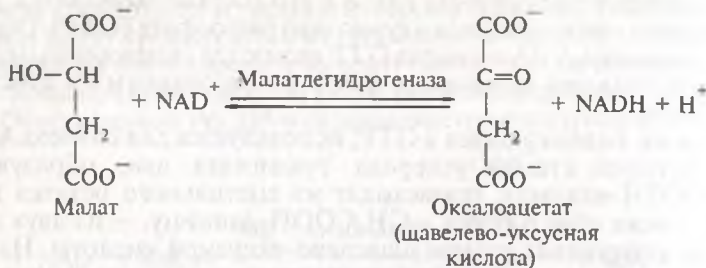
Окисление сукцината катализируется сукцинатдегидрогеназой, единственной реакцией дегидрирования, в которой участвует не NAD^+ , а FAD. Фермент состоит из двух субъединиц. Более крупный белок содержит FAD, обе субъединицы содержат негеминное железо.

7. Гидратация фумаровой кислоты:



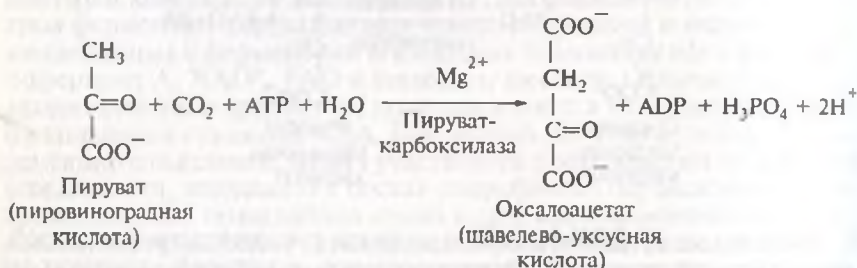
Эта реакция стереоспецифична по отношению присоединения $-\text{H}$ и $-\text{OH}$ воды по двойной связи фумарата и приводит к образованию только *L*-формы яблочной кислоты.

8. Регенерация щавелево-уксусной кислоты:

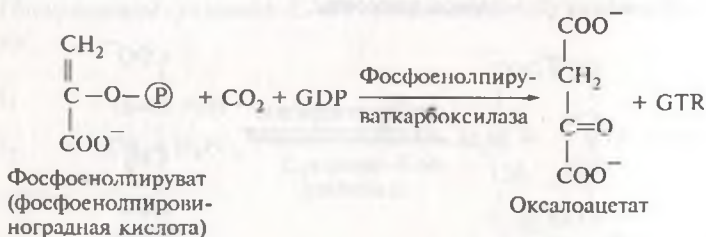


Этой реакцией цикл лимонной кислоты, или цикл Кребса, полностью завершается, и регенерированный оксалоацетат может конденсироваться с новой молекулой ацетил-СоА. Таким образом, для протекания цикла необходима лишь одна молекула щавелево-уксусной кислоты.

Щавелево-уксусная кислота образуется при карбоксилировании пировиноградной кислоты:



Существует и другой путь образования щавелево-уксусной кислоты: карбоксилирование фосфоенолпировиноградной кислоты.



Атомы углерода, которые выделяются при декарбоксилировании изолимонной и α -кетоглутаровой кислот, принадлежат не ацети́лу, а щавелево-уксусной кислоте, которая конденсируется с ацети́лом. Вновь включившийся в цикл ацети́льный остаток становит-

ся —C—COOH-группой щавелево-

уксусной кислоты, регенерируемой в цикле. Однако использование регенерированной щавелево-уксусной кислоты в следующих оборотах цикла приводит к тому, что атом углерода того ацетила, который вошел в состав генерированной щавелево-уксусной кислоты, выделяется в виде CO_2 , т. е. выделение CO_2 за счет углерода, принадлежащего ацетилу, происходит не на первом обороте цикла, а на последующих.

Промежуточные продукты цикла лимонной кислоты используются клеткой в качестве предшественников при синтезе многих биомолекул — аминокислот, жирных кислот, а также терпенов, витаминов и многих других.

Пентозофосфатный путь. Окисление углеводов в цикле лимонной кислоты через пировиноградную кислоту — главный путь аэробного окисления. Однако кроме этого, основного, пути распада углеводов есть и другой путь — окисление без предварительного расщепления глюкозы до триоз. Это окисление протекает по пентозофосфатному пути, который называется также фосфоглюконо-натным (рис. 118).

Первым этапом является окисление глюкозо-6-фосфата до 6-фосфоглюконата, катализируемого глюкозо-6-фосфатдегидрогеназой. Акцептором электронов при этом служит NADP^+ . В результате этой реакции образуется 6-фосфоглюконо-σ-лактон, который гидролизует специфической лактоназой до фосфоглюконовой кислоты.

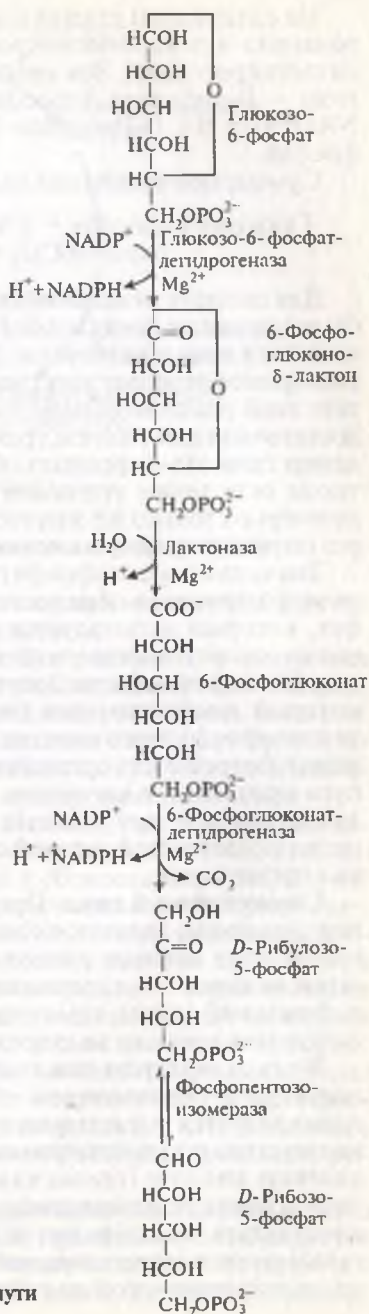


Рис. 118. Схема реакций пентозофосфатного пути

На следующей стадии 6-фосфоглюконат подвергается дегидрированию и декарбоксилированию под действием 6-фосфоглюконатдегидрогеназы. Эта реакция приводит к образованию кетопентозы — *D*-рибулозо-5-фосфата и еще одной молекулы $\text{NADPH} + \text{H}^+$. *D*-Рибулозо-5-фосфат изомеризуется в *D*-рибозо-5-фосфат.

Суммарное уравнение пентозофосфатного пути:



Для полного окисления глюкозофосфата до CO_2 необходимо, чтобы все реакции пентозофосфатного пути повторялись 6 раз. Образовавшаяся восстановленная форма $\text{NADPH} + \text{H}^+$ по цепи переноса электронов передает электрон водорода кислороду воздуха. В результате этой реакции образуется молекула H_2O и выделяется энергия, достаточная для синтеза трех молекул АТФ. Всего при полном окислении глюкозо-6-фосфата образуется $12 \times 3 = 36$ молекул АТФ. При таком окислении углеводов выделяется и используется растением примерно столько же энергии, сколько при окислении углеводов через пировиноградную кислоту и цикл лимонной кислоты.

Значение пентозофосфатного пути состоит в том, что в результате этого процесса образуются пентозы, в частности рибозо-5-фосфат, который используется на синтез ряда соединений — нуклеиновых кислот, нуклеотидполифосфатов и многих других ферментов. Пентозофосфатный путь является источником $\text{NADPH} + \text{H}^+$, который необходим для биосинтеза жирных кислот. Вследствие пентозофосфатного окисления глюкозы примерно на 50 % покрывается потребность организма в $\text{NADPH} + \text{H}^+$. Окисление по этому пути протекает, в частности, при ограниченном доступе кислорода для дыхания — при хранении растительного сырья в регулируемой низкокислородной газовой среде, а также при старении клеток живых организмов.

Глиоксилатный цикл. При прорастании масличных семян триацилглицеролы являются соединениями, из которых при расщеплении ацилов жирных кислот синтезируется ацетил-кофермент А, а затем включается в глиоксилатный цикл. Последний является модификацией цикла лимонной кислоты, или цикла Кребса. Схема окисления ацетила по глиоксилатному пути показана на рис. 119.

В глиоксилатном цикле ацетил-СоА взаимодействует с оксалоацетатом с образованием лимонной кислоты (цитрата), которая изомеризуется в изолимонную кислоту. В дальнейшем изолимонная кислота под действием изоцитратлиазы расщепляется на глиоксилевую кислоту (глиоксилат) и янтарную (сукцинат). Образовавшийся глиоксилат конденсируется с новой молекулой ацетил-СоА, в результате чего образуется яблочная кислота (малат). Реакция катализируется малатсинтазой. Далее яблочная кислота окисляется малатдегидрогеназой до шавелево-уксусной кислоты (оксалоацета-

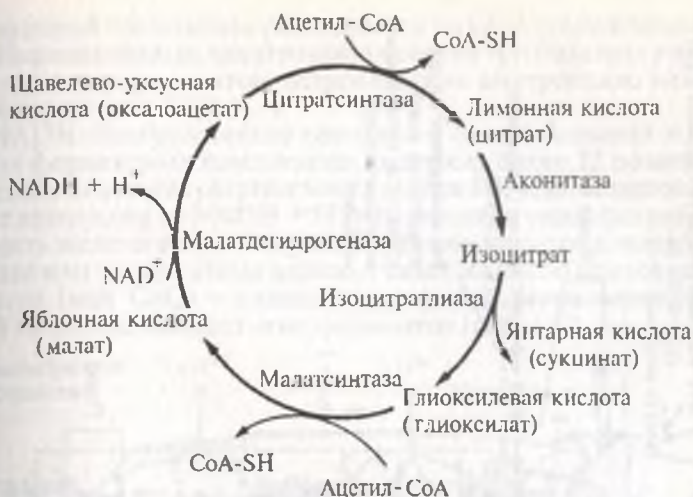


Рис. 119. Глиоксилатный путь (последовательность превращений)

та), которая может конденсироваться с новой молекулой ацетил-CoA, начиная тем самым новый оборот цикла.

Глиоксилатный путь специфичен для растений, у животных организмов он отсутствует. В прорастающих масличных семенах, напротив, глиоксилатный путь функционирует очень активно. Ацетил-CoA служит источником образования глюкозы в прорастающих семенах, и через глиоксилатный путь происходит взаимосвязь метаболизма жиров и углеводов при прорастании семян.

Окислительное фосфорилирование. Несмотря на то что цикл лимонной кислоты составляет часть аэробного метаболизма, ни в одной реакции этого цикла, приводящей к образованию $\text{NADH} + \text{H}^+$ и $\text{FAD} \cdot 2\text{H}$, молекулярный кислород прямого участия не принимает. Почти вся энергия, получаемая на ранних этапах окисления субстратов (углеводов или других соединений), вначале запасается в форме высокоэнергетических электронов, переносимых $\text{NADH} + \text{H}^+$ и $\text{FAD} \cdot 2\text{H}$. Только позже, в дыхательной цепи, эти электроны взаимодействуют с молекулярным кислородом, высвобождая энергию, используемую ферментами внутренней мембраны митохондрий для синтеза АТФ из АДФ и неорганического ортофосфата. Эти реакции синтеза АТФ получили название *окислительного фосфорилирования*. Схема окислительного фосфорилирования приведена на рис. 120.

Процесс переноса электронов в дыхательной цепи начинается с отщепления гидрид-иона H^- от NADH , при этом регенерируется NAD^+ , а электроны гидрид-иона переходят на первый переносчик электронов в дыхательной цепи. Они обладают большой энергией,

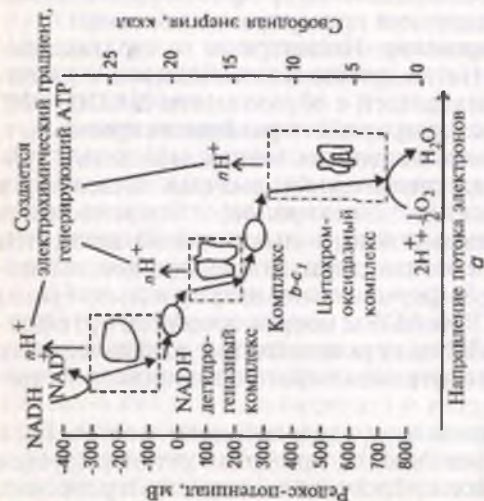
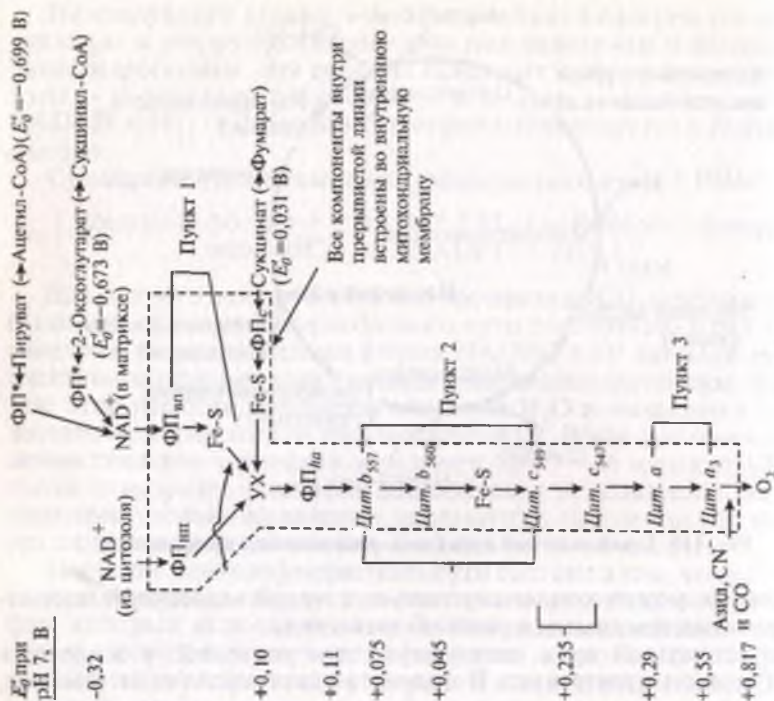


Рис. 120. Схема окислительного фосфорилирования (а) и терминальная цепь переноса электронов и пункты запаса энергии в митохондриях растений (б).

ФП⁺ — флавопротеиновый компонент пируват- и 2-оксоглутарат-дегидрогеназных комплексов; ФП_{ин} и ФП_{ан} — флавопротеины NADH-дегидрогеназ, локализованных соответственно на наружной и внутренней поверхностях внутренней митохондриальной мембраны; ФП₁ — сукцинат-дегидрогеназа; ФП₂ — флавопротеин с высоким (т. е. плюсовым) значением E_0' и большим изменением в поглощении при изменении окислительно-восстановительного состояния; Fe-S — железосеросодержащие; цит. а, цит. b и цит. с — цитохромы а, b и с; трехзначные числа в индексе показывают длину волны в нанометрах максимума поглощения в α -области соответствующего цитохрома при комнатной температуре; пункты 1, 2 и 3 — пункты запаса энергии; UQ — убихинон



запас которой постепенно уменьшается по мере прохождения их по цепи. Переносчиками электронов являются три больших комплекса дыхательных ферментов, встроенных во внутреннюю мембрану митохондрий (рис. 121).

1. **NADH-дегидрогеназный комплекс** — самый большой из дыхательных ферментных комплексов, содержит более 22 полипептидных цепей. Его молекулярная масса свыше 800 кДа. Комплекс принимает электроны от $\text{NADH} + \text{H}^+$ и передает их через флаavin и пять или шесть железосерных белков, в активном центре которых находятся два или четыре атома железа и такое же число атомов серы, на убинон (или CoQ) — липид, передающий затем электроны на второй комплекс дыхательных ферментов (рис. 122).

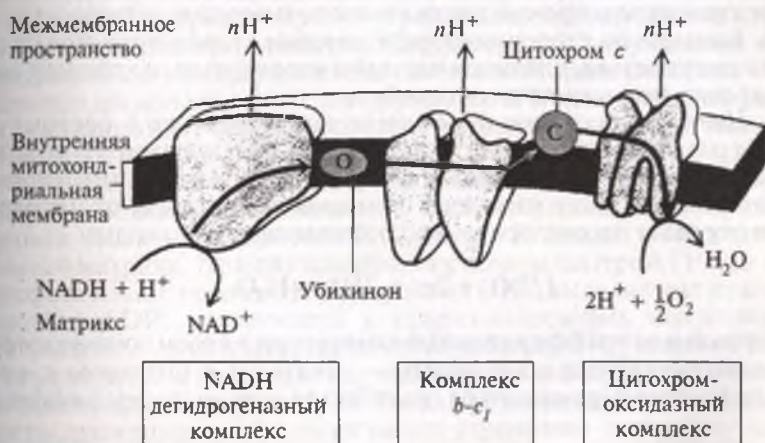


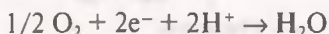
Рис. 121. Расположение ферментных комплексов в мембране митохондрий



Рис. 122. Схема действия и формы убинона при переносе электронов

2. Комплекс *b*—*c* состоит из 8 полипептидных цепей общей молекулярной массой 500 кДа. Каждый мономер (полипептидная цепь) содержит три гема, связанных с цитохромами, и один железосерный белок (рис. 123). Комплекс существует в виде димера. Он принимает электроны от убихинона и передает цитохрому *c*, который затем переносит их на цитохромоксидазный комплекс. Цитохром *c* — это небольшой белок, содержащий более 100 аминокислотных остатков и атом железа в составе гема. Напомним, что цитохромы — это группа окрашенных белков, в состав молекулы которых входит связанная группа — гем (рис. 124). Принимая один электрон, атом железа в составе гема восстанавливается — переходит из трехвалентного в двухвалентный. Гем содержит порфириновое кольцо, в котором атом железа прочно удерживается с помощью четырех атомов азота. Близкие по строению порфириновые кольца определяют зеленый цвет листьев, связывая магний в хлорофилле, и красный цвет крови, связывая железо в гемоглобине.

3. Цитохромоксидазный комплекс (цитохром *a* ₃) состоит из восьми различных полипептидных цепей, образуя димер с молекулярной массой 300 кДа; каждый мономер содержит два цитохрома и два атома меди. Этот комплекс принимает электроны от цитохрома *c* и передает их кислороду, восстанавливая его до воды:



Первый и второй ферментные комплексы в своем составе имеют низкомолекулярные компоненты — убихинон и цитохром *c*, способные быстро перемещаться, подобно челнокам, путем диффузии

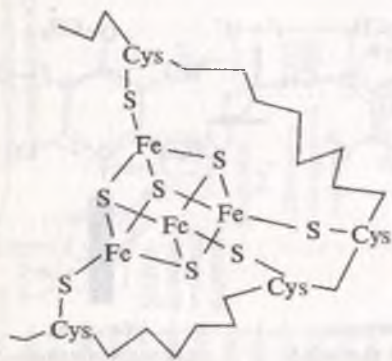


Рис. 123. Структура железосерного белка

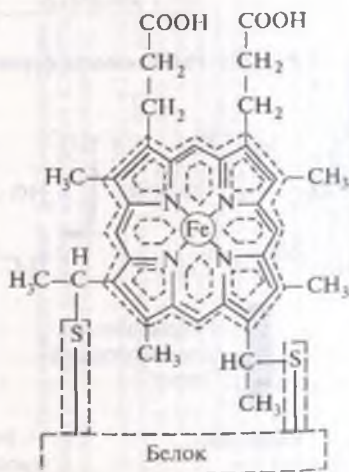


Рис. 124. Структура гема

в плоскости мембраны, осуществляя перенос электронов от одного ферментного комплекса, встроенного в мембрану, к другому.

На различных участках дыхательной цепи величина сродства молекулы-переносчика к переносимым электронам будет различной. Мерой этого сродства служит величина окислительно-восстановительного потенциала.

Каждый комплекс работает как энергопреобразующее устройство, генерирующее за счет электрохимического градиента АТР. Синтез АТР в ходе окислительного фосфорилирования до конца не изучен. Согласно хемиосмотической гипотезе, которая признана в настоящее время наиболее отвечающей экспериментальным данным, при переносе пары электронов по дыхательной цепи ионы H^+ переходят из матрикса через внутреннюю мембрану митохондрий в межмембранное пространство. Создаваемый на внутренней митохондриальной мембране электрохимический градиент протонов H^+ является движущей силой для фермента АТР-азы, запуская фосфорилирование АДФ и ортофосфата, с выделением элементов воды — H^+ из АДФ и OH^- — из ортофосфата.

АТР-аза — это мультибелковый комплекс, состоящий из сферической головки — компонента F_1 , короткой ножки и внутримембранной части — кофермента F_0 . Головка F_1 входит в митохондриальный матрикс. При связывании в активном центре АТР-азы ортофосфата и АДФ протон H^+ и гидроксил OH^- , выделяемые при образовании АДФ, переносятся в противоположных направлениях: протоны H^+ — в матрикс, где имеется избыток OH^- , а ионы OH^- — в межмембранное пространство, где имеется избыток протонов H^+ : в обоих случаях образуется H_2O . Такая противоположная направленность движения ионов облегчается строением активного центра АТР-азы, имеющего векторный характер. Молекулы АТР, образующиеся в этом процессе, выделяются в матрикс (рис. 125).

Хемиосмотическая гипотеза наиболее близко приближается к реальному механизму окислительного фосфорилирования. С ее помощью может быть объяснено не только окислительное фосфорилирование в митохондриях, но и фотосинтетическое фосфорилирование в хлоропластах, предположительно действующие по одному механизму.

Общая схема дыхания приведена на рис. 126.

Энергетика дыхания. Дыхание — это процесс, в результате которого в живой клетке выделяется свободная энергия.

Свободная энергия — это та форма энергии, которая может быть использована для химических синтезов в клетке или для выполнения работы при постоянных температуре и давлении, допустимых для жизнедеятельности человека. При этом выделившаяся при окислении глюкозы или других органических веществ свободная энергия каким-либо способом должна улавливаться, иначе она перейдет в тепло и рассеется. Тепловая энергия, хотя и необходима для поддержания постоянной температуры тела у теплокровных



Рис. 125. Синтез АТФ в мембране митохондрии

животных, а также при некоторых процессах, происходящих в растениях, не может быть использована ни для механического сокращения мышц, ни для химической работы биосинтеза. Поэтому в живых клетках значительная часть образующейся свободной энергии аккумулируется в высокоэнергетических связях нуклеотидполифосфатов, в частности АТФ. АТФ затем поставляет энергию для биосинтетических реакций, процессов движения и сокращения. За счет энергии АТФ происходит перенос веществ через мембрану против градиента концентрации, а также энергия АТФ используется в механизмах, обеспечивающих передачу генетической информации при биосинтезе РНК и ДНК.

При дыхании АТФ синтезируется как в анаэробной фазе (гликолизе), так и в аэробной.

Синтез АТФ из АДФ и неорганического фосфора (H_3PO_4) в анаэробной фазе называется *гликолитическим фосфорилированием* на уровне субстратов, а в аэробной — *окислительным фосфорилированием*.

Напомним, что гликолиз представляет анаэробную фазу окисления глюкозы до продуктов полураспада, в молекуле которых еще сохраняется значительное количество энергии. Поэтому гликолиз является энергетически менее выгодным процессом, чем аэробное дыхание.

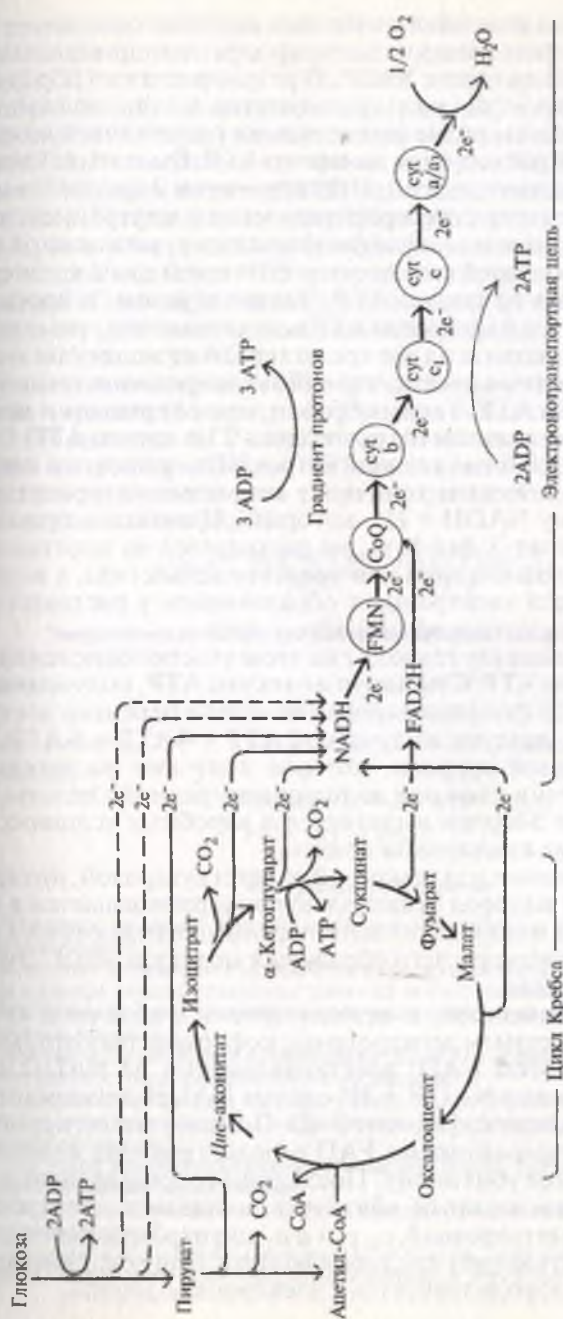


Рис. 126. Общая схема дыхания за счет глюкозы

Экзотермической реакцией гликолиза является окисление глицеральдегид-3-фосфата глицеральдегидфосфатдегидрогеназой, коферментом которой является NAD^+ . В результате этого образуется 3-фосфоглицерилфосфат, у которого остаток фосфорной кислоты при первом углеродном атоме имеет высокоэнергетическую связь. Энергия этой связи расходуется на синтез АТФ. Выделение свободной энергии происходит также при дегидратации 2-фосфоглицерата. Реакция происходит с перераспределением внутренней энергии, и в образовавшейся молекуле фосфоенолпирувата остаток фосфорной кислоты обладает высокоэнергетической связью, энергия которой расходуется на синтез АТФ. Таким образом, в процессах гликолиза выделяется 4 молекулы АТФ вследствие того, что глюкоза распадается при гликолизе на две трехуглеродные молекулы — триозы. Однако необходимо учесть, что для активирования гексоз расходуется 2 молекулы АТФ. Таким образом, при спиртовом и молочнокислом брожении выделяется всего лишь 2 молекулы АТФ.

В растениях анаэробные условия встречаются редко, и в клетках высших растений гликолиз протекает нормально в присутствии кислорода. Поэтому $\text{NADH} + \text{H}^+$, который образовался при окислении глицеральдегид-3-фосфата, не расходуется на восстановление пировиноградной кислоты или уксусного альдегида, а включается в цепь переноса электронов с образованием у растений двух молекул АТФ, а в животных организмах — трех.

Из расчета на молекулу глюкозы на этом участке окисления выделяется 4 молекулы АТФ. Суммируя молекулы АТФ, полученные на уровне субстратного фосфорилирования и цепи переноса электронов от NADH к O_2 воздуха, получаем: $2 \text{ АТФ} + 4 \text{ АТФ} = 6 \text{ АТФ}$. Это количество свободной энергии, которое получают растительные клетки при окислении глюкозы до пировиноградной кислоты. Основное количество энергии выделяется в аэробных условиях при окислении водорода кислородом воздуха.

При дегидрировании изолимонной α -кетоглутаровой, янтарной и яблочной кислот водород отдает электрон и превращается в протон H^+ . Электроны водорода по цепи переноса передаются на кислород воздуха, в результате чего образуется молекула воды. Это реакция экзотермическая.

Окисление изолимонной, α -кетоглутаровой и яблочной кислот происходит под действием дегидрогеназ, коферментом которых является NAD^+ , при этом NAD^+ восстанавливается до $\text{NADH} + \text{H}^+$. Акцептором водорода у $\text{NADH} + \text{H}^+$ служит NADH -дегидрогеназа, в состав которой входит кофермент FAD . Поэтому эти дегидрогеназы называют также *флавиновыми*. FAD передает водород железосерным белкам и дальше убихинону. Последний восстанавливается до убихинола. Восстановленный убихинол поставляет электроны в цепь цитохромов (цитохромы b , c_1 , c_3 и a a_3 -цитохромоксидаза). Цитохромоксидаза активизирует кислород воздуха. Для восстановления каждого атома кислорода требуется 2 электрона водорода.

В результате этой реакции образуется молекула воды. Энергия, высвобождающаяся при переносе одной пары электронов от $\text{NADH} + \text{H}^+$ к кислороду, запасается в виде трех молекул АТФ. Таким образом, окисление пировиноградной, изолимонной, α -кетоглутаровой и яблочной кислот сопровождается образованием 12 молекул АТФ. В окислении янтарной кислоты NAD^+ участия не принимает. Оно начинается с NADH -дегидрогеназы или флавиновых ферментов. Поэтому в данном случае образуется только 2 молекулы АТФ. Кроме того, в цикле лимонной кислоты, или цикле Кребса, выделяется 1 молекула АТФ на уровне субстратного фосфорилирования при образовании янтарной кислоты из сукцинил- CoA . Следовательно, при полном окислении пировиноградной кислоты получается 15 молекул АТФ.

Суммируя молекулы АТФ, образовавшиеся при окислении глюкозы до пирувата (6 молекул АТФ) и при окислении пирувата до CO_2 и H_2O (30 молекул АТФ), получаем 36 молекул АТФ. С учетом того что при гидролизе АТФ до АДФ выделяется 30,5 кДж, эффективность запасаения свободной энергии при аэробном дыхании за счет глюкозы составляет 38,3 %.

$$\text{КПД} = \frac{36 \text{ АТФ} \cdot 100}{2870} = \frac{36 \cdot 30,5 \cdot 100}{2870} = 38,3 \%$$

Энергетический выход при расщеплении одной молекулы глюкозы

Гликолиз	2 АТФ	
	$2 \text{ NADH} + \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{ АТФ}$	$\rightarrow 6 \text{ АТФ}$
Пируват $\rightarrow$ Ацетил- CoA	$1 \text{ NADH} + \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{ АТФ}$	$(\times 2) \rightarrow 6 \text{ АТФ}$
Цикл Кребса	1 АТФ	
	$3 \text{ NADH} + \text{H}^+ \rightarrow 9 \text{ АТФ}$	$(\times 2) \rightarrow 24 \text{ АТФ}$
	$1 \text{ FAD} \cdot 2\text{H} \rightarrow 2 \text{ АТФ}$	

Контрольные вопросы

1. Что такое дыхание? Какие изменения происходят в растительных клетках в процессе дыхания?
2. К каким изменениям в окружающей среде приводит дыхание живых организмов (на примере общего уравнения дыхания за счет углеводов)?
3. Что такое процесс самосогревания растительных материалов и какие причины могут его вызывать?
4. Что такое дыхательный коэффициент и как его величина зависит от химического состава субстрата, используемого на дыхание?
5. Как влияют на процесс дыхания влажность растительного материала, его температура, состав газовой среды, окружающий растительный материал, возраст растительного организма?
6. Что такое критическая влажность растительного сырья и как она зависит от химического состава зерна и семян?
7. Какие типы брожений вы знаете и в каких отраслях пищевой промышленности они применяются?
8. Напишите общее уравнение молочнокислого, спиртового и маслянокислого брожения. Какие конечные продукты образуются в результате этих видов брожения?

9. Что такое гликолиз и какие стадии этого процесса вам известны?
10. На каких стадиях гликолиза происходит образование АТФ?
11. Как вы понимаете взаимосвязь процессов брожения и дыхания?
12. Как происходит окислительное декарбоксилирование пировиноградной кислоты? Какие ферменты принимают участие в этом процессе?
13. Что такое цикл Кребса (цикл лимонной кислоты)? Через какие стадии он проходит?
14. Что такое пентозофосфатный путь?
15. В чем отличие глиоксилатного цикла от цикла лимонной кислоты?
16. Что такое окислительное фосфорилирование?
17. Какие ферментные комплексы участвуют в переносе электронов по дыхательной цепи?
18. Какие положения лежат в основе хемиосмотической теории синтеза АТФ?
19. Сколько молей АТФ запасается при окислении моля глюкозы до пировиноградной кислоты, при окислении пировиноградной кислоты до CO_2 и H_2O ?
20. Как рассчитать эффективность запаса свободной энергии в форме АТФ при аэробном дыхании?

ОБМЕН ЛИПИДОВ

Запасные жиры растений представляют собой смесь разнокислотных триацилглицеролов, содержащих в одной молекуле, как правило, остатки разных жирных кислот.

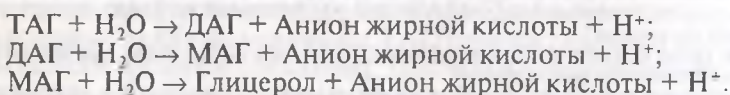
Триацилглицеролы (ТАГ) — важнейший источник энергии. Среди главных питательных веществ они являются самыми малоокисленными соединениями, поэтому при их окислении в клетке выделяется наибольшее количество энергии — 38 кДж/г. Около 95 % всей биологически доступной энергии в молекуле ТАГ содержат в себе остатки трех жирных кислот, как правило, с длинной цепью углеродных атомов, глицерин — остальные 5 % энергии.

Гидролиз ТАГ происходит под действием фермента липазы. Так как ТАГ нерастворимы в воде, фермент липаза действует на границе раздела фаз вода — липиды и является липопротеином с гидрофильно-гидрофобными группами.

ГИДРОЛИЗ ЗАПАСНЫХ ЛИПИДОВ — ТРИАЦИЛГЛИЦЕРОЛОВ

Полный гидролиз ТАГ катализируется тремя липазами, первая из которых гидролизует 1,3-связи триацилглицероллипаза. Затем вступает в действие диацилглицероллипаза и, наконец, моноацилглицероллипаза, катализирующая гидролиз сложноэфирной связи в моноацилглицеролах.

Схематически это можно представить в следующем виде:



Локализация указанных липаз в органоидах клетки различна. Триацилглицероллипаза локализована в мембране липидных сферосом. Липаза, гидролизующая моноацилглицеролы, локализована

в мембранах глиоксисом прорастающих семян. Установлено, что указанные липазы отличаются не только по характеру субстрата, но и по оптимуму pH и температуре максимальной активности.

Активность и характер действия липаз имеют важное значение в процессе подготовки к хранению и хранения масличных семян. При повышении влажности семян и повышенной температуре их хранения липазы быстро расщепляют ТАГ, что приводит к повышению кислотного числа масла в семенах и ухудшению его качества.

Липазы — это однокомпонентные ферменты, содержащие в активном центре —SH-группу и ионы кальция. По растворимости белковой части фермента различают нерастворимую и растворимую липазы. Нерастворимая содержится в семенах клещевины. Ее оптимальная pH 3,6. Для извлечения нерастворимой липазы используют водный раствор NaCl. Растворимая же липаза содержится в семенах злаковых и многих масличных культур, ее оптимальный pH равен 8.

Следует отметить, что оптимум действия липаз значительно меняется в зависимости от физиологического состояния семян. Так, у семян сои, находящихся в состоянии покоя, оптимальный pH 5, а у прорастающих семян — pH 7. Эта зависимость также установлена для липаз, полученных из семян конопли, хлопчатника, тунга и льна.

Липаза сухих масличных семян устойчива к действию высоких температур, тогда как влажный фермент быстро инактивируется. Влияет и жирнокислотный состав ТАГ-субстрата. Так, липаза клещевины быстрее расщепляет ТАГ, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот, чем насыщенных.

Газовая среда заметно влияет на активность липаз. При понижении содержания кислорода в газовой среде, окружающей семена, до 1...2 %, например при хранении зерна, семян и продуктов их переработки в низкокислородных газовых средах, каталитическая активность липаз снижается аналогично снижению в этих условиях активности других ферментов семян.

Влияние обезжиривания семян на активность фермента зависит от полярности применяемого растворителя, особенно от степени его обезвоживания. Использование высушенного малополярного растворителя — бензина и гексана почти не снижает активности липазы в обезжиренных семенах.

ОКИСЛЕНИЕ ТРИАЦИЛГЛИЦЕРОЛОВ

Образовавшийся при ферментативном гидролизе ТАГ глицерол окисляется до фосфотриоз, которые включаются в анаэробную стадию диссимилиации углеводов — гликолиз, в результате чего фосфотриозы могут превратиться в пировиноградную кислоту, которая затем в цикле Кребса окислится до диоксида углерода и воды.

Образовавшиеся жирные кислоты далее подвергаются β -окислению.

β -Окисление — это специфический для жирных кислот путь окисления, завершающийся превращением жирной кислоты в несколько молекул ацетил-СoA.

При β -окислении группа $-\text{CH}_2-$ окисляется в β -положении по отношению к карбоксильной группе до $-\text{C}-$ с образованием аце-

тильного радикала и новой жирной кислоты, содержащей на два углеродных атома меньше, чем исходная. Процесс β -окисления жирных кислот осуществляется при участии кофермента А, и все последующие промежуточные продукты процесса окисления жирных кислот представляют собой тиоэфиры кофермента А (рис. 127).

Окисление жирных кислот осуществляется в митохондриях и включает пять последовательных реакций.

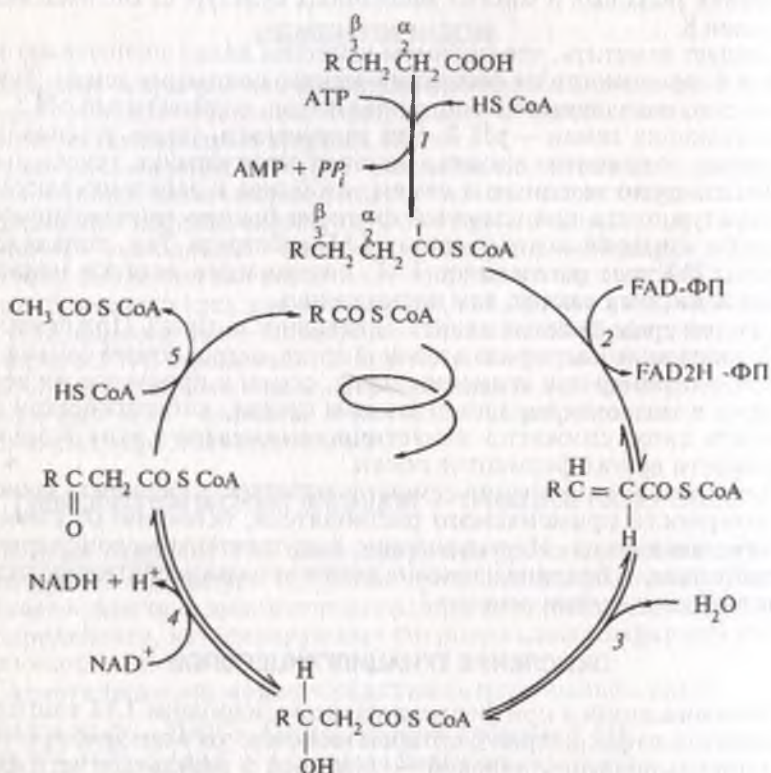
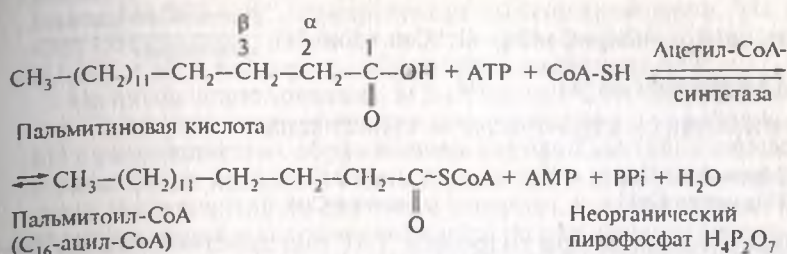


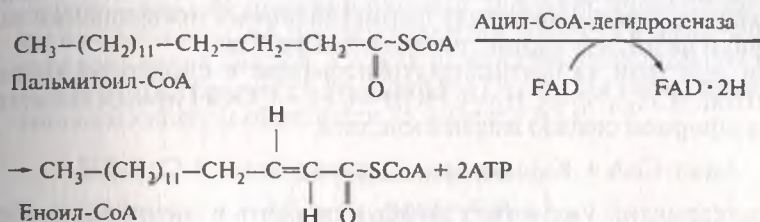
Рис. 127. Схема β -окисления жирных кислот:

1 — ацил-СoA-синтаза; 2 — ацил-СoA-дегидрогеназа; 3 — еноил-СoA-гидратаза;
4 — 3-гидроксиацил-СoA-дегидрогеназа; 5 — ацетил-СoA-ацилтрансфераза

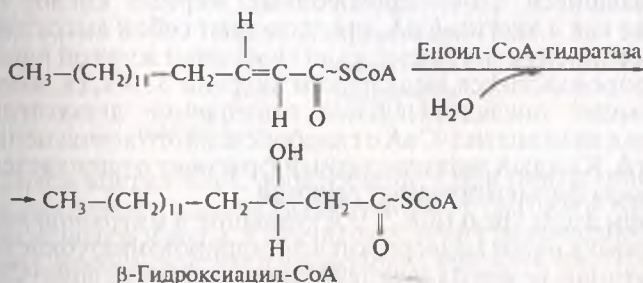
1. Активирование жирной кислоты:



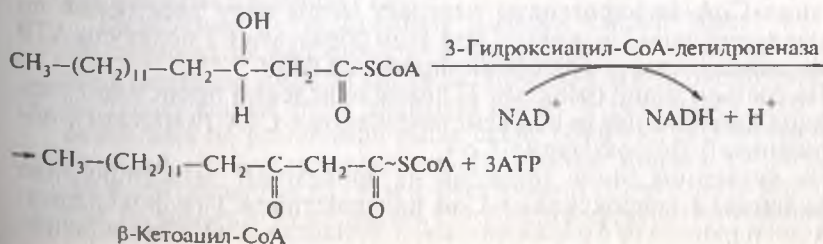
2. Дегидрирование (окисление) активированной жирной кислоты:



3. Гидратация ненасыщенного еноил-CoA:

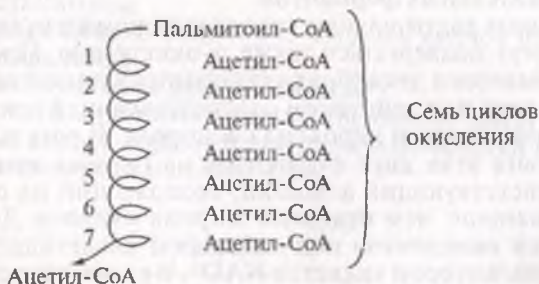


4. Дегидрирование (окисление) активированной оксикислоты:



ким акцептором электронов служит NAD^+ . Образовавшийся в этой реакции $\text{NADH} + \text{H}^+$ передает затем восстановительные эквиваленты $\text{NADH} + \text{H}^+$ дегидрогеназе дыхательной цепи. На каждую пару электронов, переходящих по цепи переноса электронов от $\text{NADH} + \text{H}^+$ к кислороду, образуется 3 молекулы АТФ.

На пятом этапе (реакция 5) β -кетоацил-СоА под действием ацетил-СоА-ацетилтрансферазы взаимодействует со свободным СоА-SH и расщепляется с образованием ацетил-СоА (два концевых углеродных атома исходной жирной кислоты) и ацил-СоА жирной кислоты, укороченной на два атома углерода, т. е. углеродная цепь исходной жирной кислоты становится на два атома углерода короче. Образовавшийся СоА-эфир укороченной в первом цикле β -окисления жирной кислоты вступает затем в новый цикл β -окисления, состоящий из тех же этапов, так как процесс β -окисления жирных кислот — это циклический процесс. Для окисления одной молекулы пальмитоил-СоА с образованием 8 молекул ацетил-СоА требуется семь таких циклов. Так как на каждую отщепляемую молекулу ацетил-СоА образуется 5 молекул АТФ, то при окислении пальмитиновой кислоты образуется 35 молекул АТФ:



Затем ацетил-СоА, образующийся при окислении жирных кислот, окисляется в цикле лимонной кислоты (цикле Кребса) до диоксида углерода и воды. В случае окисления пальмитиновой кислоты в цикле Кребса окисляется 8 молекул ацетил-СоА. Этот процесс сопровождается выделением 96 молекул АТФ. Из них 1 молекула АТФ используется для начальной стадии активации пальмитиновой кислоты. Следовательно, общий выход АТФ на 1 молекулу пальмитиновой кислоты составляет 130.

Окисление ненасыщенных жирных кислот имеет некоторые специфические особенности в зависимости от числа двойных связей в молекуле жирной кислоты. При окислении олеиновой кислоты (содержащей одну двойную связь) в результате трех циклов окисления по описанной выше схеме образуются 3 молекулы ацетил-СоА и 12-углеродная ненасыщенная жирная кислота с *цис*-двойной связью между 3-м и 4-м атомами углерода. На этот продукт уже не может подействовать следующий фермент обычного цикла

окисления жирных кислот, т. е. еноил-СоА-гидратаза, способная атаковать только *транс*-двойные связи. Под действием еноил-СоА-изомеразы образуется *транс*-форма, которая подвергается дальнейшему окислению по описанной схеме. Из одной молекулы олеиновой кислоты получается 9 молекул ацетил-СоА.

При окислении полиненасыщенных жирных кислот, например линолевой, в результате трех циклов окисления отщепляются 3 молекулы ацетил-СоА и остается СоА-эфир 12-углеродной жирной кислоты с двумя *цис*-двойными связями между 3-м и 4-м, 6-м и 7-м углеродными атомами. Под действием фермента еноил-СоА-изомеразы *цис*-двойная связь между 3-м и 4-м углеродными атомами изомеризуется с образованием *транс*-изомера, который далее окисляется по описанной схеме с образованием 1 молекулы ацетил-СоА. В следующем цикле образуется еще 1 молекула ацетил-СоА и D-форма СоА-эфира 8-углеродной ненасыщенной жирной кислоты с *цис*-двойной связью. Под действием 3-гидроксиацил-СоА-эпимеразы D-форма превращается в L-форму, которая затем участвует в обычных реакциях окисления. Таким путем из одной молекулы линолевой кислоты образуется 9 молекул ацетил-СоА при участии двух дополнительных ферментов.

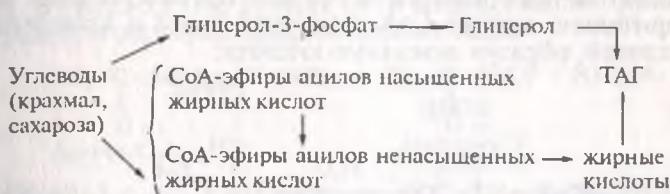
В некоторых растительных тканях высокомолекулярные жирные кислоты могут подвергаться также α -окислению. Процесс α -окисления начинается с декарбоксилирования жирной кислоты, которое происходит под действием соответствующей декарбоксилазы, особой пероксидазы и пероксида водорода. В результате совместного действия этих двух ферментов на первом этапе образуется CO_2 и соответствующий альдегид, содержащий на один углеродный атом меньше, чем исходная жирная кислота. Далее альдегид подвергается окислению под действием альдегиддегидрогеназы, коферментом которой является NAD^+ . В результате окисления образуется жирная кислота, содержащая на один углеродный атом меньше, чем исходная. Эта жирная кислота может снова подвергаться описанному выше декарбоксилированию с последующим окислением образовавшегося альдегида и т. д. α -Окисление представляет собой источник жирных кислот с нечетным числом углеродных атомов. Процесс α -окисления протекает до образования лауриновой кислоты ($\text{C}_{12:0}$).

БИОСИНТЕЗ ТРИАЦИЛГЛИЦЕРОЛОВ

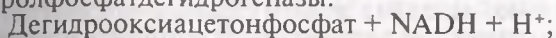
Биосинтез ТАГ в созревающих семенах масличных растений тесно связан с обменом углеводов. На ранних стадиях созревания клетки основных тканей семян — семяздолей и эндосперма — заполнены крахмальными зернами. Только потом, на более поздних стадиях созревания, крахмальные зерна замещаются липидами, основным компонентом которых является ТАГ.

Основные этапы синтеза ТАГ в растениях включают образова-

ние глицерол-3-фосфата и жирных кислот, а затем сложноэфирных связей между спиртовыми группами глицерола и карбоксильными группами жирных кислот:



Синтез глицерол-3-фосфата. Исходное соединение глицерол-3-фосфат образуется двумя путями. В ходе гликолиза он возникает при восстановлении дегидроксиацетонфосфата под действием глицеролфосфатдегидрогеназы:

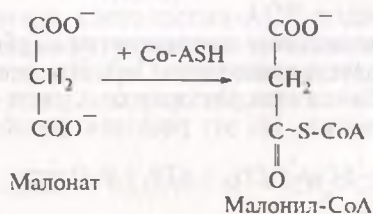


Кроме того, глицеролфосфат может образовываться в ходе темновой фазы фотосинтеза.

Синтез жирных кислот. Биосинтез жирных кислот идет другим путем, чем их окисление.

Основные отличия этих двух процессов:

1. Роль непосредственных предшественников двухуглеродных единиц жирных кислот играют трехуглеродные остатки малоновой кислоты в виде тиоэфира малонил-CoA:



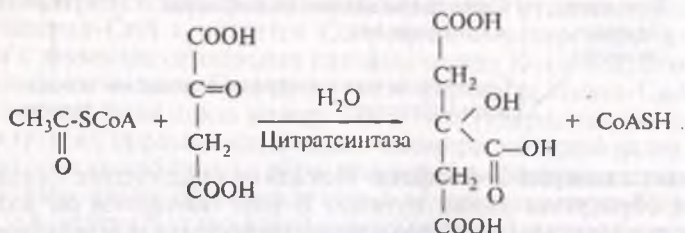
В процессе биосинтеза возрастает цепь жирных кислот путем последовательного присоединения двухуглеродных фрагментов, образующихся из малонил-CoA. Причем первый из них присоединяется к ацетил-CoA.

2. Промежуточные продукты представляют собой тиоэфиры не CoA, а низкомолекулярного ацилпереносящего белка (ACP-SH), у которого есть реакционноспособные —SH-группы.

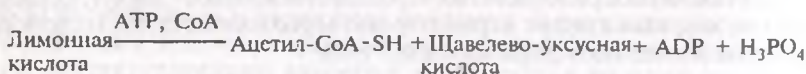
3. Биосинтез жирных кислот протекает в цитоплазме.

Малонил-CoA, служащий предшественником большей части двухуглеродных фрагментов в ходе биосинтеза жирных кислот, образуется из ацетил-CoA в цитоплазме. Как уже указывалось выше, ацетил-CoA образуется в митохондриях в результате окисления пи-

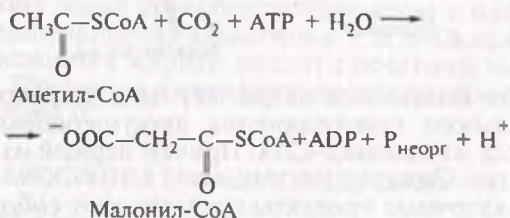
ровиноградной кислоты и жирных кислот, образуется он также и при расщеплении углеродных скелетов аминокислот. Так как мембрана митохондрий непроницаема для ацетил-СоА, переход его в цитоплазму осуществляется через ряд промежуточных реакций. Предварительно ацетил-СоА взаимодействует с шавелево-уксусной кислотой, образуя лимонную кислоту:



Лимонная кислота уже способна пройти сквозь мембрану митохондрии и перейти из матрикса в цитоплазму. В мембране митохондрии в этом переходе участвует транспортный фермент, образующий трикарбоксилаттранспортирующую систему. При переходе лимонная кислота образует комплекс с транспортным белком-ферментом и в таком виде проходит через мембрану. В цитоплазме лимонная кислота реагирует с АТФ и СоА, распадаясь на ацетил-СоА и шавелево-уксусную кислоту:

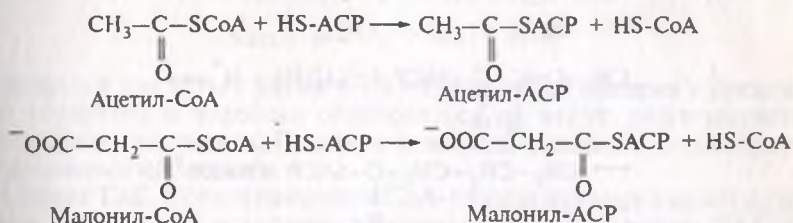


Ацетил-СоА в цитоплазме подвергается карбоксилированию, в результате чего образуется малонил-СоА. Эту реакцию катализирует ацетил-СоА-карбоксилаза, которая содержит в качестве простетической группы биотин. На эту реакцию расходуется 1 молекула АТФ:

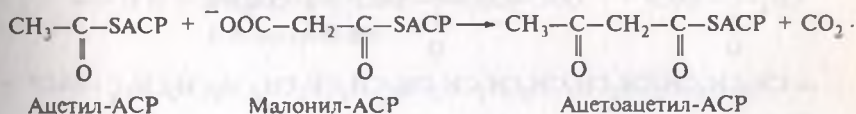


Синтез пальмитиновой кислоты $\text{C}_{16:0}$ осуществляется под действием семи ферментов, объединенных в мультиферментный комплекс — синтетазу жирных кислот (пальмитилсинтетаза). Центральное место в ней занимает ацилпереносящий белок (АСР), с которым ковалентно связываются промежуточные продукты биосинтеза жирных кислот. АСР — сравнительно низкомолекулярный

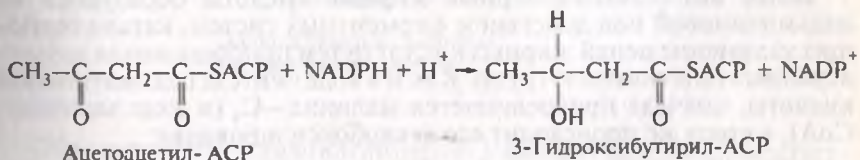
термостабильный белок, в простетической группе которого содержится пантотеновая кислота. Функция АСР в биосинтезе жирных кислот аналогична функции кофермента А в окислении жирных кислот. В процессе построения цепи жирных кислот промежуточные продукты образуют эфирные связи с АСР:



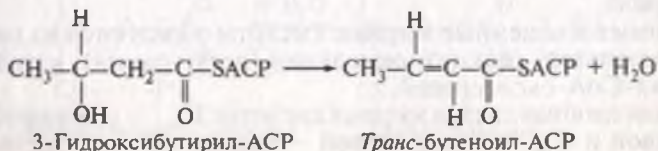
Процесс присоединения каждого двухуглеродного фрагмента протекает в четыре этапа. На первом этапе удлинения углеродной цепи жирной кислоты ацетильная и малонильная группы, ковалентно связанные с SH-группами ферментного комплекса — синтетазы, подвергаются конденсации с образованием ацетоальдегидной группы. Этот процесс катализируется 3-кетоацил-АСР-синтетазой и сопровождается выделением CO_2 :



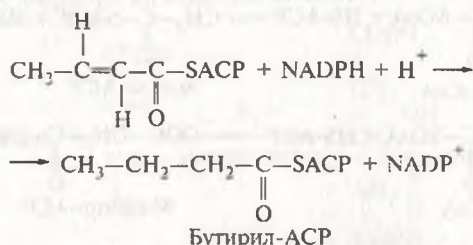
На втором этапе ацетоацетил-АСР подвергается восстановлению по карбонильной группе под действием 3-кетоацил-АСР-редуктазы, в качестве донора электронов используется $\text{NADPH} + \text{H}^+$. При этом образуется 3-гидроксибутирил-АСР:



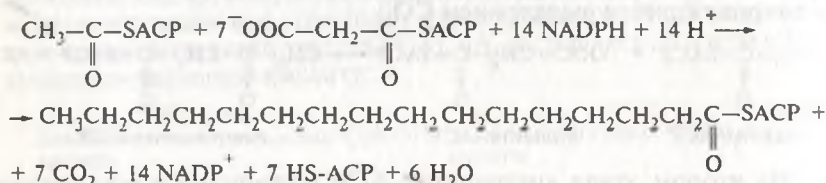
В ходе третьего этапа цикла синтеза жирной кислоты происходит дегидратация 3-гидроксибутирил-АСР под действием 3-гидроксиацил-АСР-дегидратазы. При этом образуется ненасыщенное соединение:



На четвертом этапе, завершающем один цикл реакций синтеза жирных кислот, происходит насыщение водородом двойной связи с образованием бутирил-АСР, т. е. масляной кислоты, ковалентно связанной с АСР. Эта реакция катализируется еноил-АСР-редуктазой, в качестве донора этой реакции выступает $\text{NADPH} + \text{H}^+$:

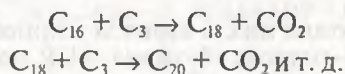


Далее начинается новый цикл реакций, приводящих к удлинению цепи еще на одно двухуглеродное звено, и т. д. После семи таких циклов образуется конечный продукт — пальмитоил-АСР, и процесс наращивания цепи заканчивается на 16-м углеродном атоме.



Затем под действием гидролитического фермента молекула пальмитиновой кислоты отщепляется от молекулы АСР.

Более высокомолекулярные жирные кислоты образуются из пальмитиновой под действием ферментных систем, катализирующих удлинение цепей жирных кислот путем присоединения двухуглеродных (ацетильных) групп. Как и в ходе синтеза пальмитиновой кислоты, сначала присоединяется малонил- C_3 (в виде малонил- CoA), и сразу же происходит его декарбоксилирование:

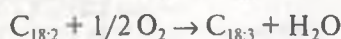
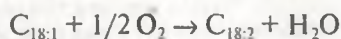
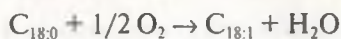


Этот процесс протекает в эндоплазматическом ретикулуме и митохондриях.

Мононенасыщенные жирные кислоты образуются из насыщенных в результате реакции окисления (десатурации), катализируемой ацил- CoA -оксигеназой.

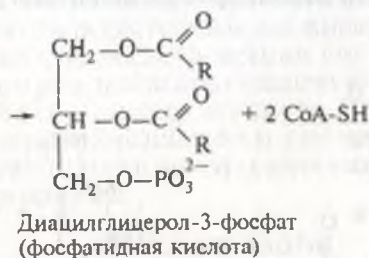
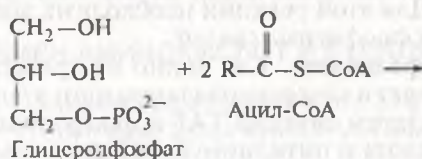
Первая двойная связь в жирных кислотах: $\text{C}_{18:1}$ — олеиновой, $\text{C}_{18:2}$ — линолевой и $\text{C}_{18:3}$ — линоленовой — находится в положении 9—10

от карбоксильной группы. Жирные кислоты с большим, чем 3, числом двойных связей в растениях не синтезируются.

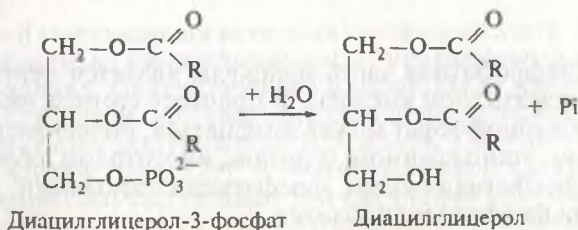


Жирные кислоты с двумя и тремя двойными связями в организмах животных и человека образоваться не могут, синтезируются они только в растениях. Поэтому их иногда называют незаменимыми жирными кислотами.

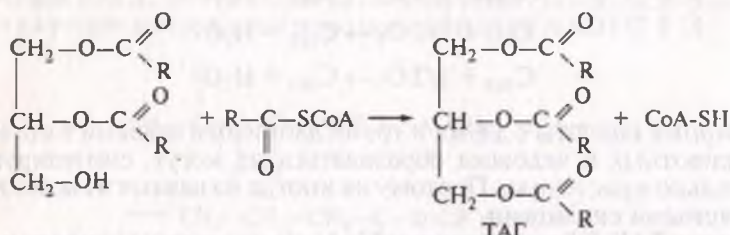
Синтез ТАГ. Образовавшиеся CoA-эфиры жирных кислот и глицерол-3-фосфат — исходные соединения для биосинтеза ТАГ. На первом этапе синтеза ТАГ происходит ацилирование двух гидроксильных групп глицеролфосфата двумя CoA-эфирами жирных кислот под действием глицеролфосфатацилтрансферазы:



Образовавшийся диацилглицерол-3-фосфат далее гидролизуется под действием фосфатацилглицерофосфатазы:

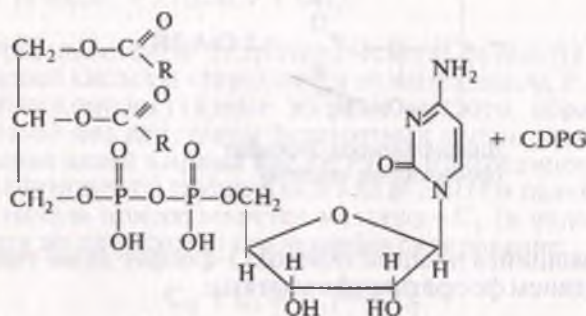


Диацилглицерол, взаимодействуя с третьей молекулой ацил-CoA, под действием ацилтрансферазы превращается в ТАГ:



Формирование каждой эфирной связи ТАГ требует значительного количества свободной энергии. Для образования эфирной связи жирная кислота сначала должна активироваться путем образования CoA-эфира. Для этой реакции необходима энергия двух высокоэнергетических фосфатных связей.

Биосинтез фосфолипидов. Как видно из приведенных реакций, синтез ТАГ включает в качестве обязательного этапа синтез фосфатидной кислоты. Затем синтезы ТАГ и фосфолипидов расходятся. Фосфатидная кислота и цитидиннуклеотид в эндоплазматическом ретикулуме образуют цитидиндифосфатидилглицерол (CDPG) следующего строения:



Цитидиндифосфатная часть молекулы является переносчиком молекулы фосфатидной кислоты. В процессе синтеза фосфолипидов цитидинмонофосфат может замещаться, вытесняясь из молекулы холином, этаноламином, серином, инозитолом, образуя соответственно фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин или фосфатидилинозитол.

Контрольные вопросы

1. Почему для полного гидролиза триацилглицеролов необходимо участие трех видов липаз?
2. Как липазы влияют на качество растительного сырья?
3. Какие условия активируют действие липаз?
4. Какие продукты получаются при биологическом окислении глицерина?
5. Что такое β -окисление жирных кислот?
6. На какие важнейшие стадии делится β -окисление?
7. В каких органеллах клетки оно локализовано?
8. Как рассчитать энергетiku окисления стеариновой кислоты ($C_{18:0}$)?
9. Какие важнейшие этапы синтеза триацилглицеролов связаны с углеводами?
10. Какие ферменты участвуют в биосинтезе жирных кислот?
11. Где в клетке размещаются ферменты этого биосинтеза?
12. Как вы объясните четное число атомов углерода в природных жирных кислотах при участии в их синтезе трехуглеродного малонил-CoA?
13. Почему в растениях не синтезируются жирные кислоты более чем с тремя двойными связями, если они располагаются в углеродной цепи молекулы через 3 атома углерода?
14. Какая существует взаимосвязь между синтезом триацилглицеролов и фосфолипидов?
15. Какой нуклеотид необходим для проведения биосинтеза фосфолипидов?

ОБМЕН АМИНОКИСЛОТ И БЕЛКОВ

Первичным источником соединений азота для живых организмов является азот атмосферы. Доля азота в составе атмосферы составляет 78 %.

Из-за высокой химической инертности атмосферный (газообразный) азот может быть доступным для живых организмов только в связанной форме или после фиксации его азотфиксирующими организмами, или в результате промышленного синтеза азотсодержащих удобрений для сельского хозяйства. Несмотря на огромные затраты энергии при промышленном синтезе соединений азота, производство их растет и уже почти сравнялось с объемами синтеза связанного азота в природе.

ФИКСАЦИЯ АЗОТА

Характерной особенностью растений является их способность к синтезу всех входящих в состав белков аминокислот непосредственно из неорганических соединений азота: его окисленной формы — нитратов и нитритов и восстановленной формы — аммиака (в виде NH_4^+).

Основной естественный источник связанного азота, получаемого из газообразного азота атмосферы, — это бобовые растения, такие, как соя, вика, клевер, люцерна и горох. На их корнях имеются вздутия — клубеньки, которые образуются под действием колоний азотфиксирующих бактерий рода *Rhizobium*, живущих внутри растительных клеток (рис. 128). В результате такой симбиотической связи растение получает от бактерий связанный азот в виде аммиака, а бактерии используют энергетические запасы растения, полу-

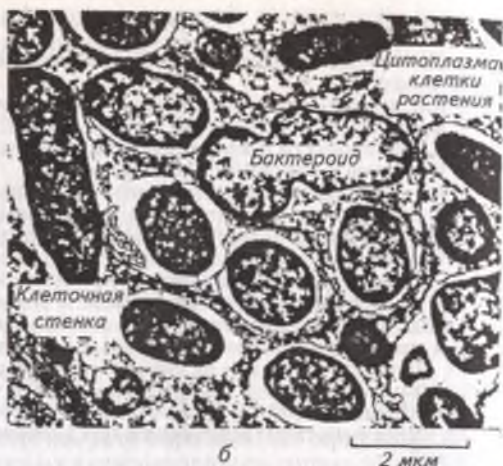
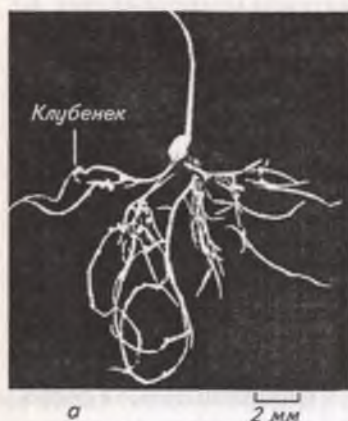


Рис. 128. Азотфиксирующие бактерии рода *Rhizobium* в корневых клубеньках гороха:

а — проросток; б — электронная микрофотография среза

чая от него углеводы и другие соединения. Азотфиксаторами также являются микроорганизмы, находящиеся в корнях таких растений, как облепиха, ольха и лох. Известны свободноживущие бактерии, такие, как *Klebsiella pneumoniae*, способные к фиксации атмосферного азота. Наконец, связанные формы азота образуют также некоторые водоросли.

В процессе фиксации азота роль катализатора выполняет ферментная система, которая получила название нитрогеназного комплекса. Нитрогеназный комплекс состоит из двух компонентов (рис. 129): белка 1 (белок молибдоферредоксин) и белка 2 (белок азоферредоксин). Белок 2 представляет собой чувствительный к кислороду Fe-S-белок, поэтому можно предположить, что фиксация азота происходит в анаэробных участках клеток. Он состоит

из двух идентичных полипептидных цепей с одинаковой молекулярной массой 30 000 Да. Каждый димер содержит по четыре атома железа и серы и двенадцать тиоловых групп. Белок 1

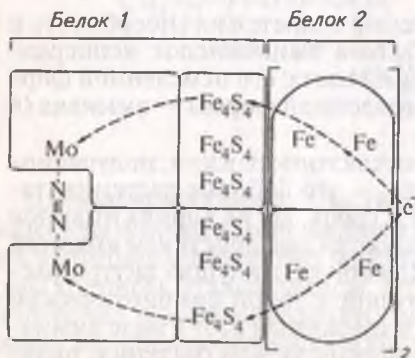


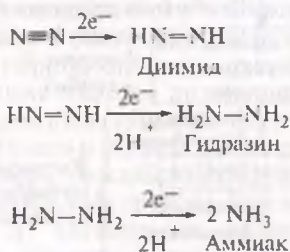
Рис. 129. Схема строения нитрогеназы — комплекса белков, фиксирующих атмосферный азот:

белок 1 — тетрамер $\alpha_2\beta_2$; белок 2 — димер α_2 ; Fe_4S_4 — железосерный кластер

имеет полипептидные цепи с молекулярной массой 51 000 и 60 000 Да, составляющие смешанный тетрамер $\alpha_2\beta_2$. Каждый смешанный тетрамер содержит 2 атома молибдена, около 24 атомов железа, столько же атомов серы, 30 титруемых тиоловых групп, вероятно, составляющих по три кластера — Fe_4S_4 на каждый атом молибдена.

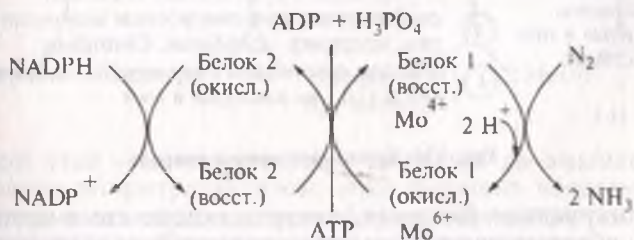
Нитрогеназный комплекс представляет собой ассоциацию двух димерных молекул белка 2 с одним тетрамером белка 1.

Для восстановления атмосферного азота до аммиака требуется шесть электронов. Азот восстанавливается многоступенчато. Сначала образуется диимид, который также после восстановления дает гидразин. Последний, принимая два электрона, восстанавливается до аммиака.



Донором водорода для нитрогеназного комплекса является $\text{NADPH} + \text{H}^+$. Для фиксации азота требуется также энергия в виде АТФ. Роль АТФ в переносе электронов заключается в том, что он служит источником энергии для переноса электронов против градиента потенциала.

Превращение азота в аммиак можно представить следующей схемой:



Круговорот азота в природе представлен на рис. 130.

Как следует из приведенной схемы, аммиак — продукт фиксации азота микроорганизмами, используется растениями для синтеза всех азотсодержащих соединений. Растения служат пищей для животных. После смерти живых организмов и разложения их тканей вновь образуется аммиак. Некоторые почвенные бактерии способны использовать последний как источник энергии, окисляя его до NO_2^- и NO_3^- . Поскольку аммиак для живой клетки токсичен,



Рис. 130. Круговорот азота в природе

нитрифицирующие бактерии, превращающие его в нетоксичные нитраты, обеспечивают хранение используемого растениями азота в почве.

Многие микроорганизмы способны осуществлять процесс денитрификации, превращая нитриты в газообразный азот, который возвращается в атмосферу, другие осуществляют процесс, обратный нитрификации: восстанавливают нитраты до аммиака, который ими используется на синтез азотсодержащих соединений.

Изучение нитрогеназной системы имеет большое практическое значение, так как в химической промышленности аммиак, исполь-

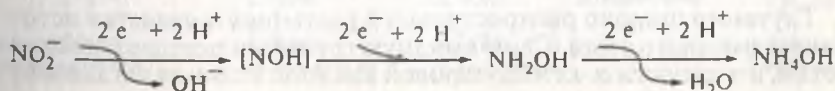
зубаемый для удобрения в сельском хозяйстве, получают путем каталитического восстановления атмосферного азота при высоких температурах и давлении, требующих огромных затрат энергии. В связи с этим перспективными являются исследования по введению генов, контролирующих азотфиксацию, в геном растения с тем, чтобы растения могли самостоятельно обеспечить себя связанным азотом.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТОВ ДО АММИАКА

Основной источник усвояемого азота — это нитраты, хотя растения способны усваивать из почвы и другие соединения азота, такие, как аммиак и аминокислоты. В состав аминокислот, белков и других азотсодержащих соединений растений входит восстановленная форма азота, поэтому в растениях нитраты восстанавливаются до аммиака. Процесс восстановления проходит в два этапа. Первый этап — восстановление нитрата до нитрита и второй — восстановление нитрита до аммиака, которые катализируются ферментным комплексом, получившим название нитратредуктазы. Последняя является растворимым молибденсодержащим флавопротеином, имеющим сульфгидрильные группы. В реакции восстановления донором протонов и электронов является $\text{NADPH} + \text{H}^+$ или $\text{NADH} + \text{H}^+$. Ниже приведена схема восстановления нитрата до нитрита.



Второй этап — восстановление нитритов до аммиака — осуществляется нитритредуктазой. Этот фермент восстанавливает нитрит до аммиака посредством образования нитроксила (NOH) и гидроксилamina. Фермент имеет молекулярную массу от 61 000 до 70 000 Да в зависимости от источника выделения. В его состав входит железопорфирин, который участвует в переносе шести электронов. Непосредственным донором электронов служит ферредоксин:

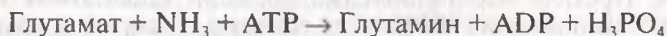


Как уже указывалось, аммиак в больших количествах токсичен для клетки, поэтому он может быть использован только после включения в органические соединения с образованием аминокислот.

РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АМИНОКИСЛОТ

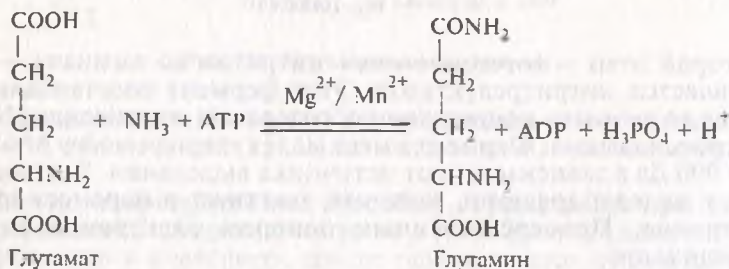
Углеродная часть аминокислот образуется из глюкозы. Аминогруппы образуются из аммиака после его включения в органические соединения или вводится из других аминокислот путем трансаминирования.

Так, аминокислоты аланин, аспартат, глутамат образуются из пирувата, оксалоацетата и α -кетоглутарата соответственно. Глутамин образуется из глутаминовой кислоты под действием глутаминсинтетазы:



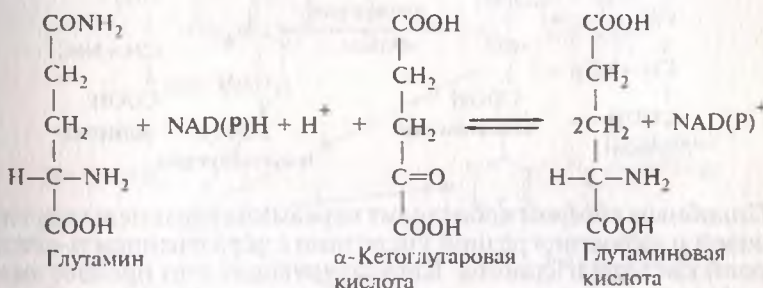
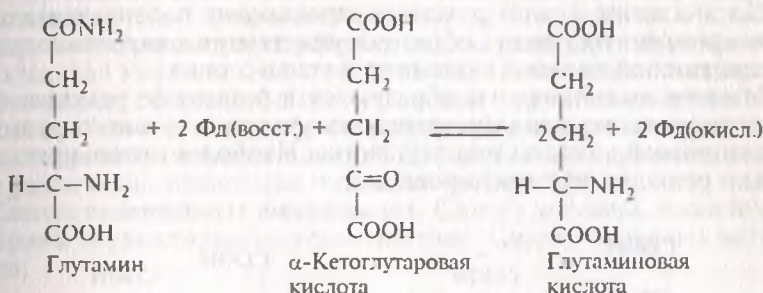
Аспарагин синтезируется из аспарагиновой кислоты и глутамина, который служит донором амидной группы. Гистидин синтезируется из АТФ и рибозы: пуриновая часть АТФ поставляет фрагмент $-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-$ для имидазольного цикла гистидина, остальная часть молекулы образуется за счет рибозы.

Главный путь включения аммиака в органические соединения обеспечивается совместным действием двух ферментов: глутаминсинтетазы и глутамин-(амид):=2-оксоглутаратаминотрансферазы. Глутаминсинтетаза катализирует включение аммиака в амидную группу глутамина. Молекулярная масса этого фермента 330 000 Да. Он состоит из восьми мономеров, образующих два тетрамера. В зависимости от рН среды фермент активируется Mg^{2+} или Mn^{2+} : при рН 8,0 требуется присутствие Mg^{2+} , а при рН 5,0 — Mn^{2+} :



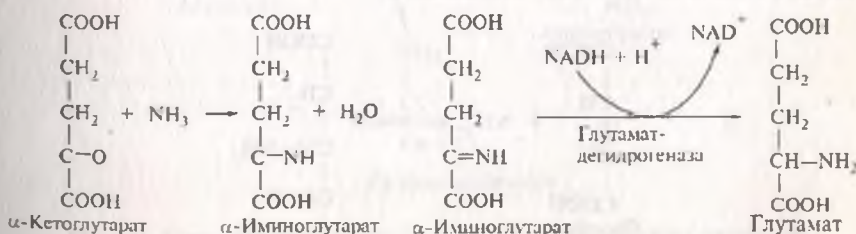
Глутамин широко распространен в растениях и является источником аминного азота. Свою амидную группу он передает кетокислотам, в частности α -кетоглутаровой кислоте. Реакция катализиру-

ется *L*-глутамат: ферредоксин-оксидоредуктазой (трансаминирующей) или *L*-глутамат: NADP-оксидоредуктазой (трансаминирующей):



L-Глутамат: ферредоксин-оксидоредуктаза обнаружена в листьях, корнях, семенах бобовых, а *L*-глутамат — NADP-оксидоредуктаза — в корнях и развивающихся семенах.

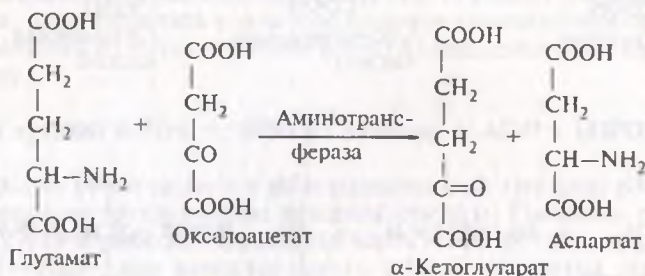
Кроме этих ферментов в растениях обнаружена глутаматдегидрогеназа. У некоторых растений глутаматдегидрогеназа обнаруживает потребность в $\text{NADH} + \text{H}^+$, у других — в $\text{NADPH} + \text{H}^+$. Реакция протекает в две стадии через образование иминокислоты:



Глутаматдегидрогеназа локализуется в митохондриях высших растений, что свидетельствует о ее связи с ферментами цикла трикарбоновых кислот, где образуются α -кетоглутарат и восстановленная форма $\text{NADP} + \text{H}^+$.

По аналогии с этой реакцией происходит восстановительное аминирование пирувата с образованием аланина, оксалоацетата до аспарагиновой кислоты и оксипирувата до серина.

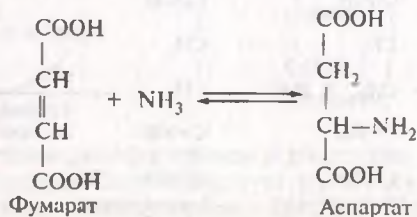
Многие аминокислоты образуются в результате реакции ферментативного переаминирования, получая свои α -аминогруппы от глутаминовой кислоты или глутамина. Наиболее интенсивно протекают реакции переаминирования:



Подобным образом происходит переаминирование между глутаминовой и пировиноградной кислотами с образованием α -кетоглутаровой кислоты и аланина. Катализирующие этот процесс аминотрансферазы — двухкомпонентные ферменты. Коферментом этих ферментов является фосфопиридоксаль — производное витамина B_6 , соединенное с остатком фосфорной кислоты.

Реакция переаминирования имеет большое значение и является последней ступенью в биосинтезе аминокислот глицина, аланина, валина, лейцина, изолейцина, аспартата, фенилаланина, тирозина из соответствующих α -кетоаналогов. Растительные аминотрансферазы локализуются преимущественно в митохондриях, где идет синтез ряда α -кетокислот.

Аспарагиновая кислота может образовываться также при прямом присоединении аммиака к фумаровой кислоте. Реакция катализируется *L*-аспартатаммиаклиазой.



L-Аспаратаммиаклиаза представляет собой металлопротеин, активируемый Ca^{2+} . У высших растений активность фермента невелика, он обнаружен в клевере, горохе и других растениях.

Образование аминокислот может происходить также в результате ферментативного превращения одной аминокислоты в другую. Центральную роль в этих превращениях играют глутаминовая и аспарагиновая кислоты. Вместе с аланином они служат связующим звеном между обменом белков, углеводов и нуклеиновых кислот, в частности, являются предшественниками в образовании пуриновых и пиримидиновых оснований. Схема участия глутамина в синтезе различных соединений приведена на рис. 131.

Синтез незаменимых аминокислот. Синтез лейцина, изолейцина и валина осуществляется через пируват. Синтез включает четыре этапа:

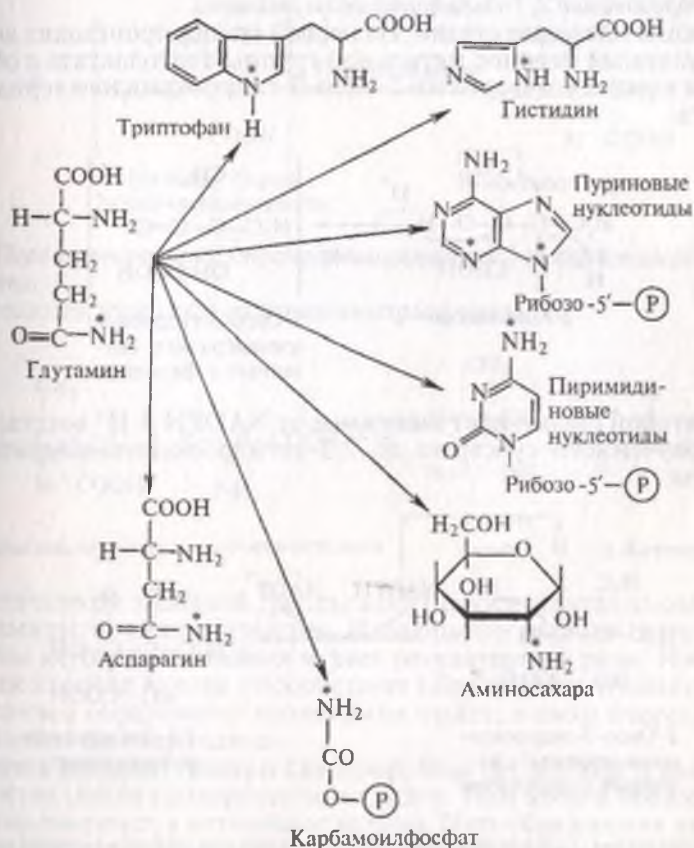
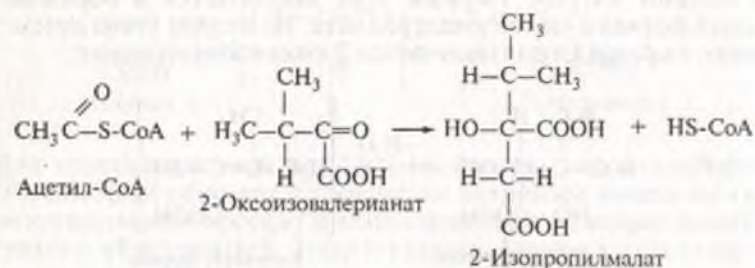
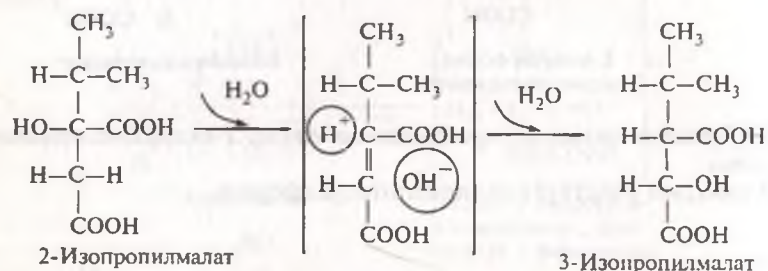


Рис. 131. Схема участия глутамина в синтезах азотсодержащих соединений

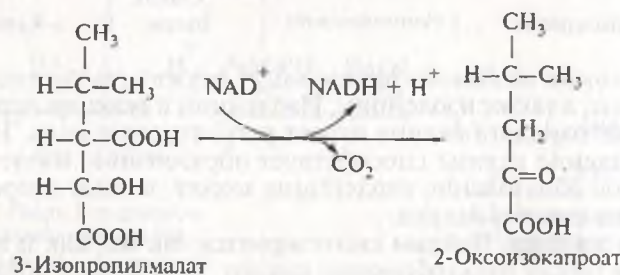
1. Конденсация ацетил-СоА с 2-оксоизовалериановой кислотой.
Реакция катализируется 2-изопропилмалатсинтетазой, которая активируется ионами калия.



2. Дегидратация 2-изопропилмалата.
Реакция идет через обратимую дегидратацию 2-изопропилмалата под действием 3-изопропилмалатдегидратазы.



3. Окисление и дегидрирование 3-изопропилмалата.
Эта реакция подобна превращению изоцитрата в α-кетоглутарат и катализируется 3-изопропилмалатдегидрогеназой.



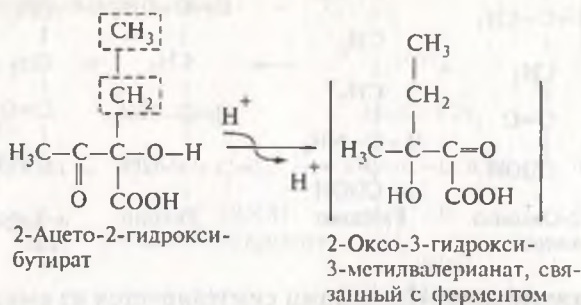
4. Переаминирование 2-оксоизокапроата.
Протекает при участии лейцинаминотрансферазы.

Синтез так же не требует участия последующих реакций.

Эта реакция является 2-й по счету в фатом-роме-ровании.

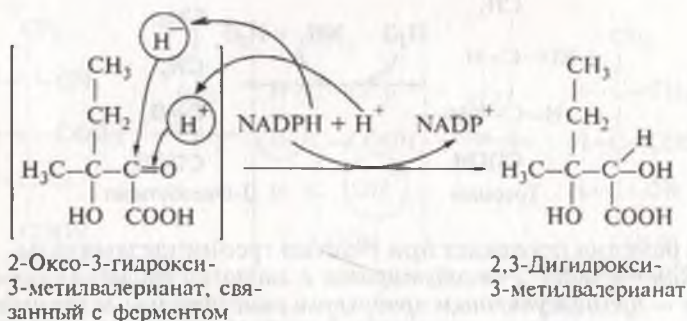
Эта реакция является 3-й по счету в фатом-роме-ровании.

а) перенос этильной группы с образованием 2-оксо-3-гидрокси-3-метилвалерианата, связанного с ферментом:



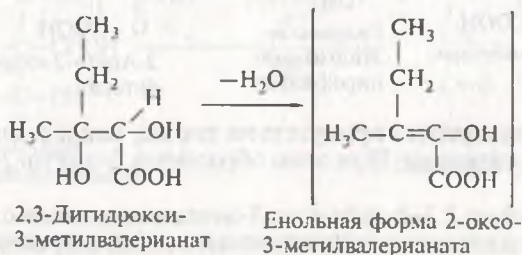
б) восстановление 2-оксо-3-гидрокси-3-метилвалерианата до 2,3-дигидрокси-3-метилвалерианата.

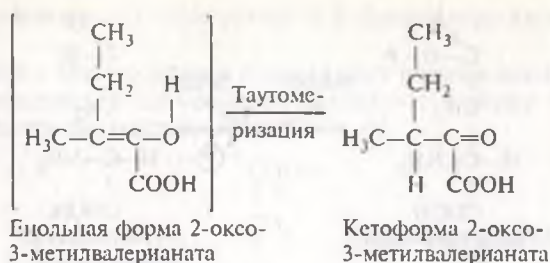
Как и в случае образования валина, восстановление катализирует редуктоизомераза гидроксикислот.



4. Дегидратация 2,3-дигидрокси-3-метилвалерианата.

Катализируется 2,3-дигидроксикислотгидролизазой и осуществляется в два этапа: дегидратацией 2,3-дигидрокси-3-метилвалерианата с последующей таутомеризацией полученного продукта:





5. Переаминирование кетоаналога.

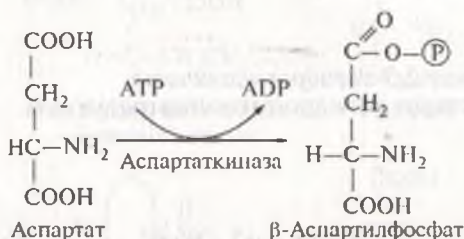
В результате переаминирования, как и в предыдущих случаях, образуется изолейцин. Источником аминной группы является валин. Реакция протекает под воздействием фермента валинаминотрансферазы.

При синтезе изолейцина последний образуется из аминокислоты треонина. Регуляция этих путей осуществляется конечным продуктом по принципу обратной связи. Лейцин и валин ингибирует ацетолактатсинтазу, приводящую к образованию 2-ацето-2-гидроксibuтирата, с последующим образованием кетоаналога изолейцина.

Синтез лизина. Лизин синтезируется в результате конденсации пировиноградной кислоты с β -полуальдегидом аспарагиновой кислоты и дальнейшего превращения продуктов конденсации в следующих реакциях:

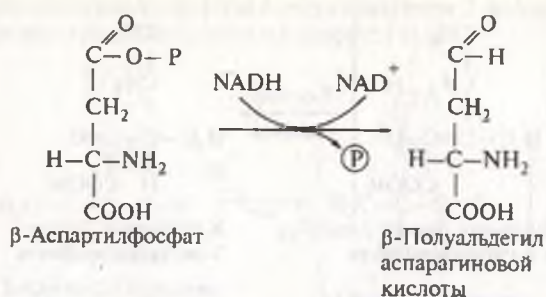
1. Активирование аспарагиновой кислоты.

Реакция проходит с участием АТФ и фермента аспартаткиназы.



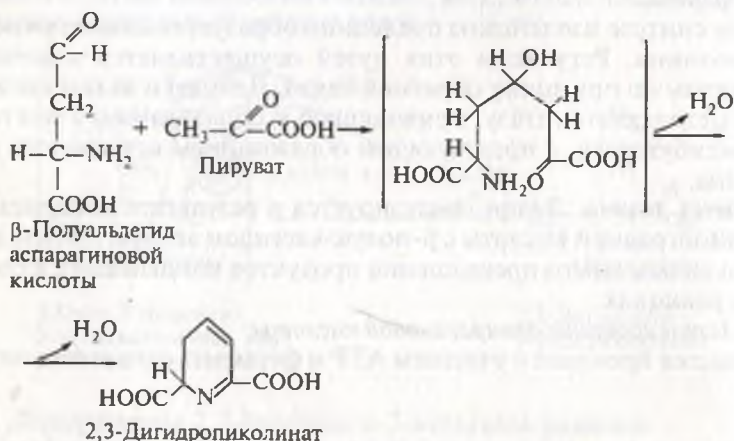
2. Восстановление β -аспартилфосфата.

Процесс протекает под действием дегидрогеназы полуальдегида аспарагиновой кислоты, коферментом которой служит NADH.



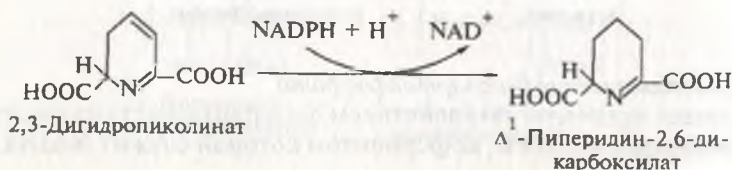
3. Конденсация β -полуальдегида аспарагиновой кислоты с пируватом.

Реакция осуществляется дигидропиколинатсинтазой, под действием которой происходит циклизация.



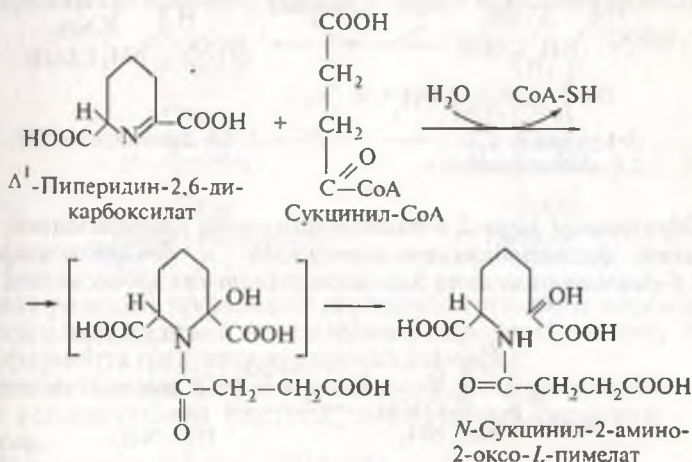
4. Восстановление 2,3-дигидропиколината.

В реакции участвует дигидропиколинатредуктаза.



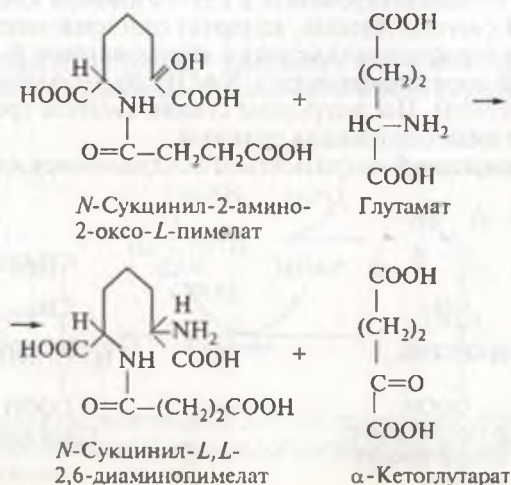
5. Взаимодействие Δ^1 -пиперидин-2,6-дикарбоксилата с сукцинил-*CoA*.

В результате этой реакции происходит разрыв кольца под действием Δ^1 -пиперидин-2,6-дикарбоксилат — сукцинил-*CoA*-*N*-сукцинилтрансферазы, открывающей кольцо.



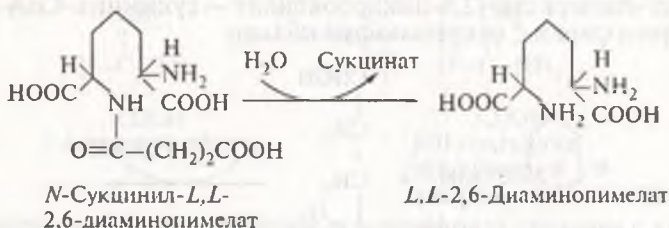
6. Взаимодействие *N*-сукцинил-2-амино-2-оксо-*L*-пимелата с глутаматом.

Под действием сукцинилдиаминопимелин-аминотрансферазы глутаминовая кислота передает аминную группу *N*-сукцинил-2-амино-2-оксо-*L*-пимелату.

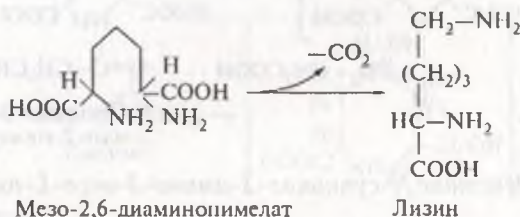


7. Гидролиз N-сукцинил-L,L-2,6-диаминопимелата.

В этой реакции участвует сукцинилдиаминопимелатдесукцини-лаза.



8. Образование мезо-2,6-диаминопимелата изомеризацией, катализируемой диаминопимелат-эпимеразой, и декарбоксилирование мезо-2,6-диаминопимелата диаминопимелат-декарбоксилазой.



Синтез треонина. Источником образования треонина служит аспарагиновая кислота, которая образуется из оксалоацетата в результате реакции переаминирования с глутаминовой кислотой. Далее, как и в случае синтеза лизина, аспартат при взаимодействии с АТФ присоединяет фосфорную кислоту с образованием β-аспартилфосфата, который восстанавливается NADH до β-полуальдегида аспарагиновой кислоты. Последующие стадии синтеза треонина можно представить в виде следующих реакций:

1. Восстановление β-полуальдегида аспарагиновой кислоты.

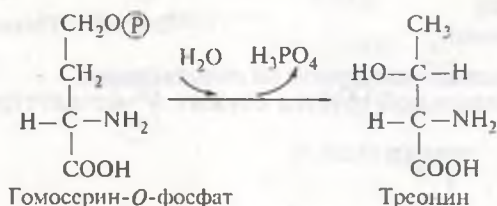


Ферментом является гомосериндегидрогеназа.

2. Фосфорилирование гомосерина.

Для протекания этой реакции требуется АТР, который под действием гомосеринкиназы передает фосфорный остаток гомосерину с образованием гомосеринфосфата.

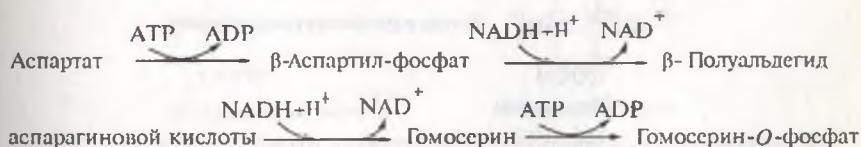
3. Образование треонина катализируется треонинсинтетазой.



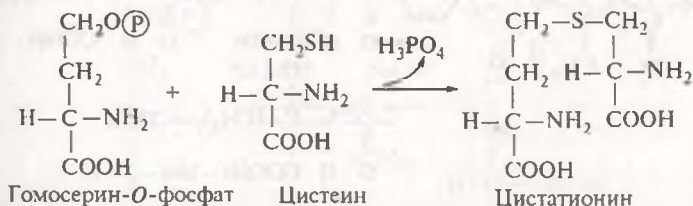
В этой реакции происходят внутримолекулярное перемещение гидроксильной группы и отщепление фосфорной кислоты. В качестве кофермента требуется пиридоксальфосфат.

Синтез метионина. Синтезу метионина предшествует ряд превращений аспарагиновой кислоты, аналогичных реакциям синтеза треонина.

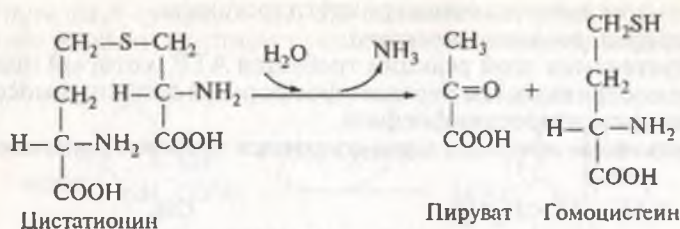
1. Образование гомосерин-О-фосфата.



2. Конденсация гомосерин-О-фосфата с цистеином при участии гомосерин-О-фосфат: цистеин-О-цистеинилтрансферазы, гидролизующей фосфат:

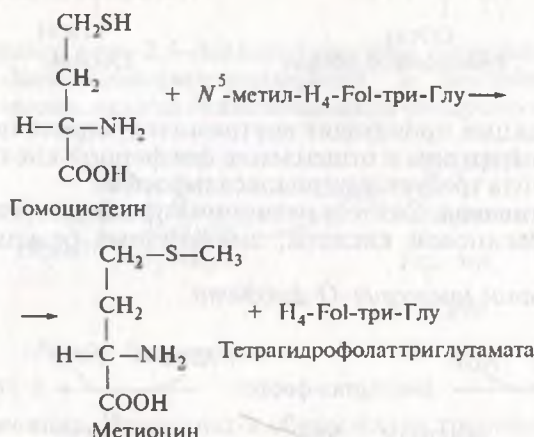


3. Расщепление цистатионина под действием цистатионин-β-лиазы по β-связям на гомоцистеин и пировиноградную кислоту (пируват) с выделением аммиака.

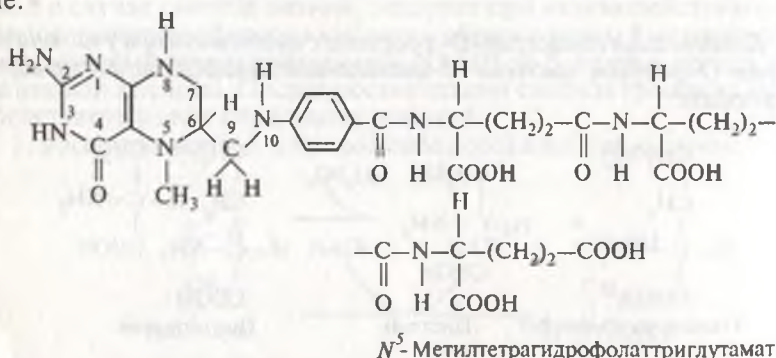


4. Перенос метильной группы на гомоцистеин.

Донором метильной группы служит *N*⁵-метилтетрагидрофолат-триглютамат:



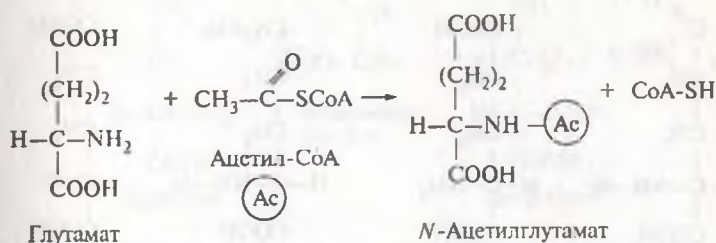
*N*⁵-Метилтетрагидрофолаттриглютамат имеет следующее строение:



Синтез аргинина. Исходным соединением для образования аргинина является глутаминовая кислота. В результате ряда ферментативных превращений из глутаминовой кислоты получается орнитин, а затем из последнего образуется аргинин:

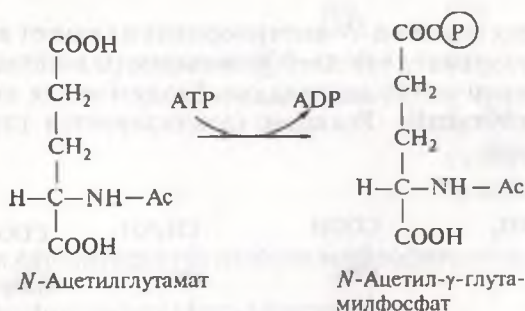
1. Ацетилирование глутамата.

Ацетилирование глутамата катализируется ацетил-CoA: *L*-глутамат-*N*-ацетилтрансферазой:



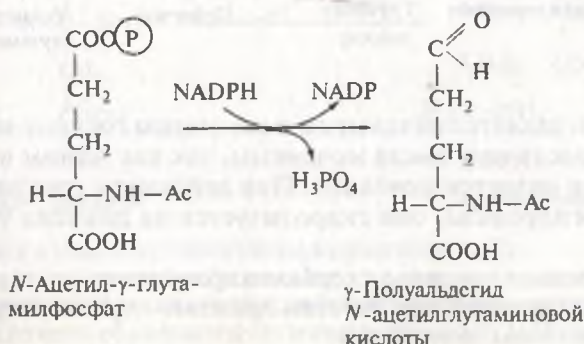
2. Фосфорилирование *N*-ацетилглутамата АТФ.

Катализируется ацетилглутаматкиназой.

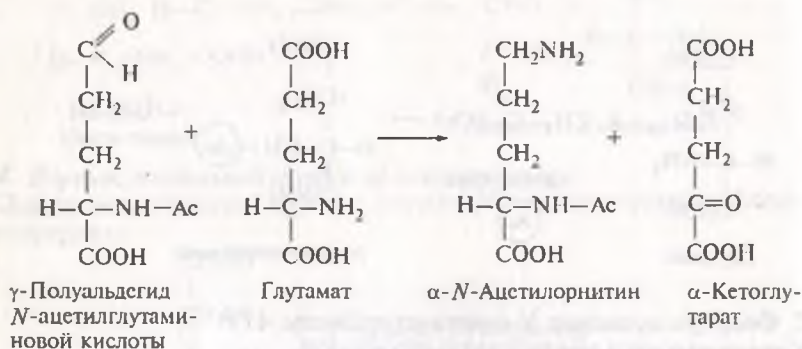


3. Восстановление *N*-ацетил-γ-глутамилфосфата.

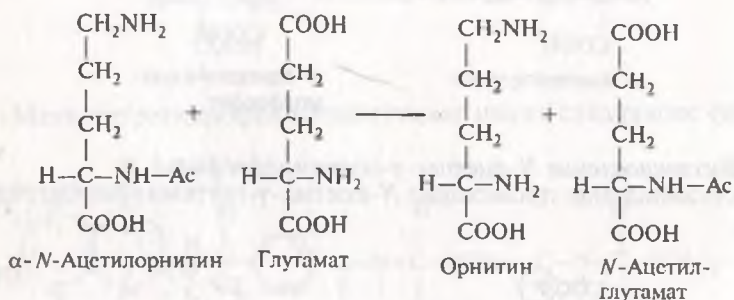
Восстановление происходит *N*-ацетил-γ-глутамилфосфатредуктазой.



4. Переаминирование γ -полуальдегида *N*-ацетилглутаминовой кислоты ферментом ацетилорнитиламинотрансферазой.



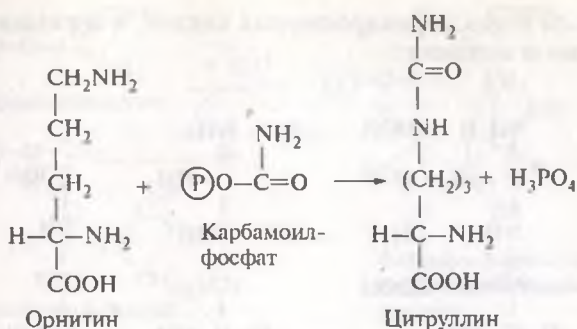
5. Ацетильная группа α -*N*-ацетилорнитина может вновь переместиться на глутамат, что дает возможность использовать незначительное количество ацетила, необходимое для запуска ацетилирования глутамата. Реакция катализируется глутаматацетилтрансферазой:



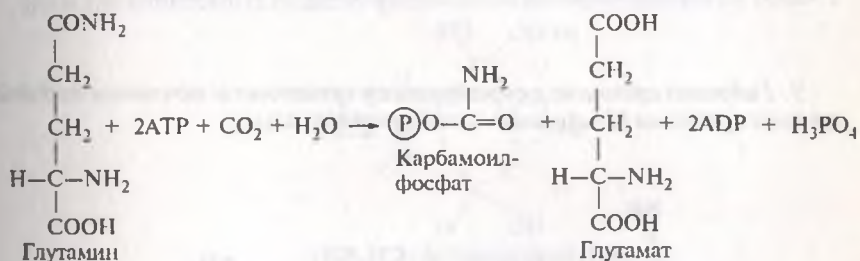
Орнитин является начальным и конечным соединением орнитинового цикла или цикла мочевины, так как одним из продуктов реакции является мочевины. Под действием уреазы (мочевины—амидогидролазы) она гидролизуется на диоксид углерода и аммиак.

6. Конденсация орнитина с карбамоилфосфатом.

Протекает реакция при участии орнитин-карбамоилтрансферазы с образованием цитруллина.

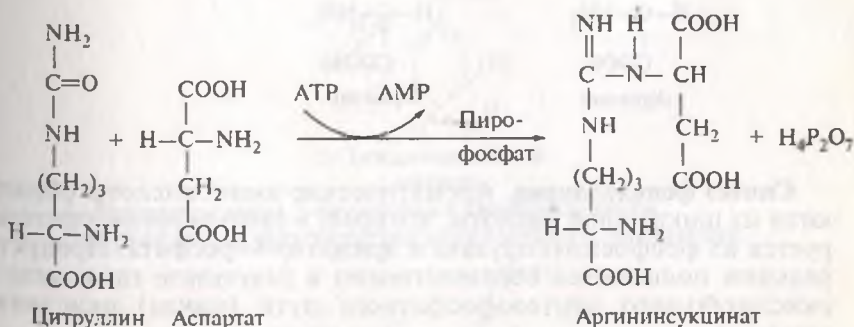


Карбамоилфосфат образуется из глутамин в результате следующей реакции:



Реакция катализируется карбамоилфосфатсинтазой, гидролизующей глутамин.

7. Конденсация цитруллина с аспаратом.

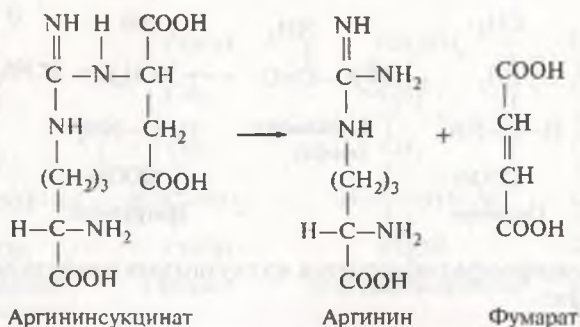


В реакции участвует аргининсукцинатсинтетаза.

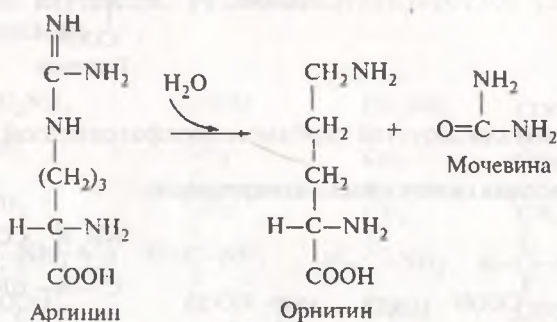
8. Расщепление аргининсукцината.

Этот процесс протекает под действием аргининсукцинатлиазы, в результате чего образуются аргинин и фумарат. Последний может

включиться в цикл трикарбоновых кислот, а аргинин распадается на орнитин и мочевину.



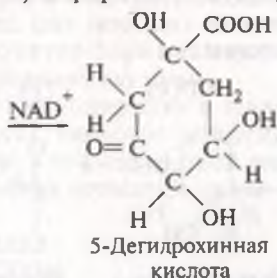
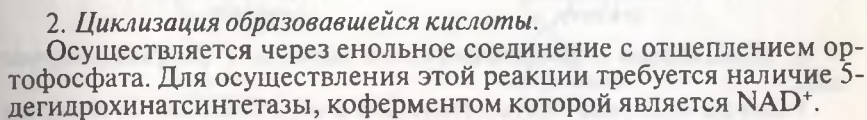
9. Гидролиз аргинина с образованием орнитина и мочевины под действием аргиназы (L-аргинин-амидиногидролазы).



Синтез фенилаланина. Ароматические аминокислоты образуются из шикимовой кислоты, которая, в свою очередь, синтезируется из фосфоенолпирувата и эритрозо-4-фосфата. Продукты реакции появляются соответственно в результате гликолиза и окислительного пентозофосфатного пути (цикла) окисления глюкозы.

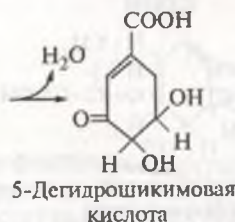
1. Реакция между фосфоенолпируватом и эритрозо-4-фосфатом.

Эта реакция почти аналогична адольной конденсации и катализируется фосфо-2-кето-3-дезоксигептанатальдолоазой.



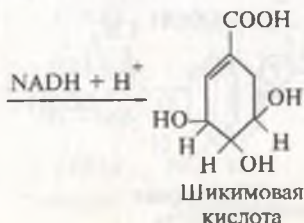
3. Дегидратация 5-дегидрохинной кислоты.

Протекает под действием дегидрохинатдегидратазы.



4. Восстановление 5-дегидрошикимовой кислоты.

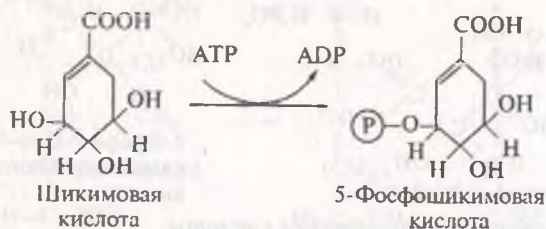
Эта реакция катализируется шикиматдегидрогеназой.



Шикимовая кислота — это предшественник ароматических аминокислот: фенилаланина и тирозина.

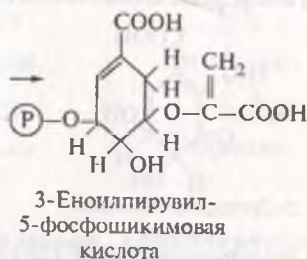
5. Фосфорилирование шикимовой кислоты АТР.

Этот процесс протекает под действием фермента шикиматкиназы.

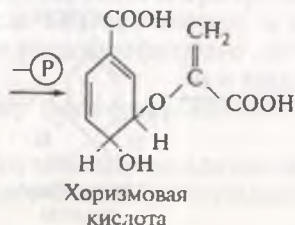


6. Конденсация 5-фосфошикимовой кислоты с фосфоенолпируватом.

Реакция протекает двухступенчато с образованием 3-еноилпирувил-5-фосфошикимовой кислоты под действием 3-еноилпирувилшикимат-5-фосфатсинтазы.



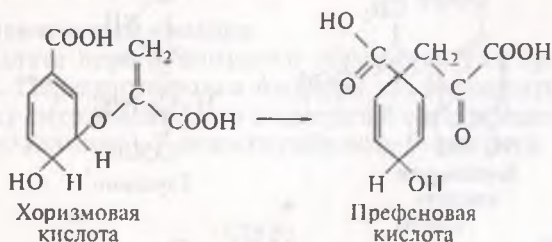
7. Дефосфорилирование 3-еноилпирувил-5-фосфошикимовой кислоты.



В результате дефосфорилирования под действием хоризматсинтазы происходит возникновение второй двойной связи, которая приводит к образованию хоризмовой кислоты.

Дальнейшие превращения хоризмовой кислоты идут либо по тирозинфенилalaniновому, либо по триптофановому пути.

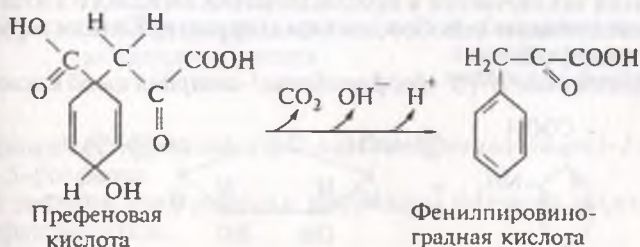
8. Синтез фенилаланина через образование префеновой кислоты.



Эту реакцию катализирует фермент хоризматмутаза.

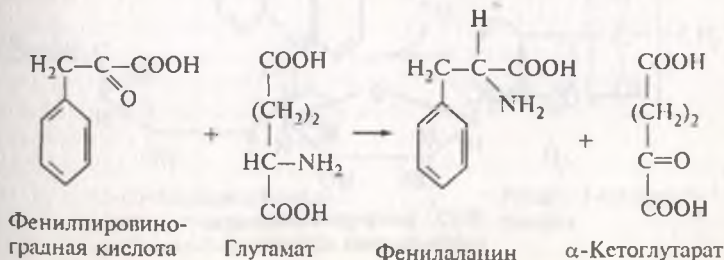
9. Дегидратация префеновой кислоты.

При этом происходят дегидратация и декарбоксилирование префеновой кислоты под действием префенатгидролиазы. Эта реакция приводит к образованию в кольце третьей двойной связи, в результате чего кольцо становится ароматическим.



10. Переаминирование фенилпировиноградной кислоты.

Донором аминной группы является глутаминовая кислота, что свидетельствует о первостепенной роли ее в аминокислотном обмене.



В этой реакции участвует фермент — фенилаланинаминотрансфераза.

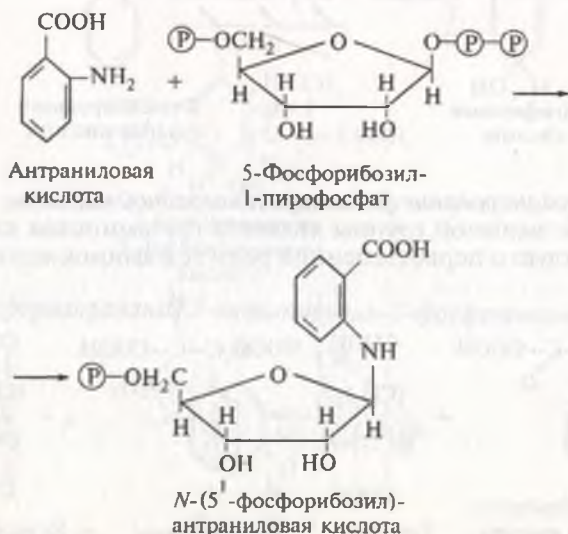
Синтез триптофана. По аналогии с фенилаланином триптофан синтезируется из хоризмовой кислоты.

1. *Образование антраниловой кислоты.*



Реакция заключается в присоединении амидного азота глутамин-а с последующим освобождением пирувата. Катализируется антранилатсинтазой.

2. *Образование N-(5'-фосфорибозил)-антраниловой кислоты.*



Реакция катализируется антранилатфосфорибозитрансферазой.

Далее *N*-(5'-фосфорибозил)-антраниловая кислота включает перегруппировку Амадори, в процессе которой С-1 остатка рибозы восстанавливается, а С-2 окисляется до карбонильной группы; образующееся соединение с открытой углеродной цепью декарбоксилируется, и происходит закрытие кольца с образованием индол-3-глицерофосфата.

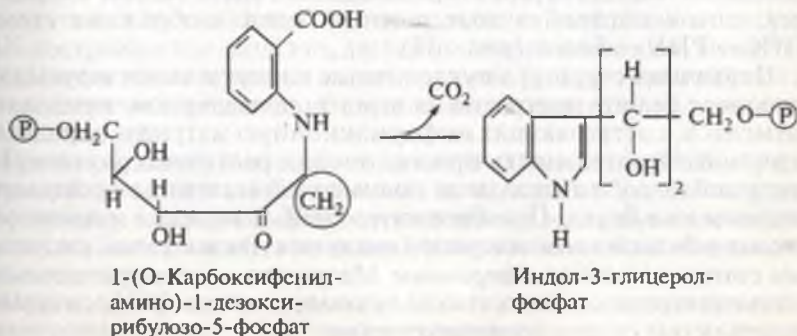
3. Перегруппировка Амадори.

В результате перегруппировки образуется ряд промежуточных продуктов. Перегруппировка Амадори катализируется *N*-(5'-фосфорибозил)-антранилат-кетто-изомеразой с образованием 1-(О-карбоксифенилаланино)-1-дезоксирibuлeзо-5-фосфата:



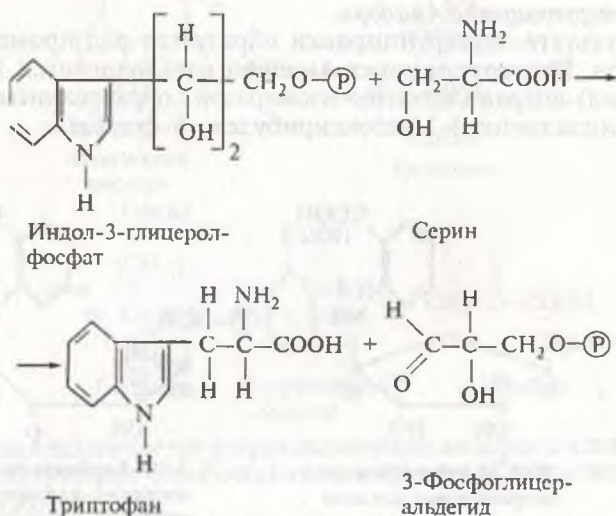
4. Декарбоксилирование 1-(О-карбоксифенилаланино)-1-дезоксирibuлeзо-5-фосфата.

Для течения этой реакции необходим фермент индол-3-глицерофосфатсинтетаза.



Заключительный этап синтеза триптофана осуществляется путем конденсации индол-3-глицеролфосфата с серином под действием триптофансинтетазы. Этот фермент катализирует также идущую с меньшей скоростью прямую реакцию конденсации индола с серином.

5. Образование триптофана.



СИНТЕЗ БЕЛКОВ

Программа всех химических процессов в живом организме записана в молекуле дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), являющейся молекулярным хранилищем генетической информации, поток которой в ходе синтеза белка изображают схемой: ДНК → РНК → белок (рис. 132).

Первичная структура нуклеиновых кислот и синтезируемых на их основе белков построена на строго определенном чередовании элементов, составляющих информационную матрицу, определяющую последовательность присоединения различных мономеров к растущей в ходе синтеза цепи полимерной молекулы нуклеиновой кислоты или белка. При биосинтезе новых молекул нуклеиновых кислот и белков такой матрицей являются нуклеиновые кислоты, а сам синтез называют *матричным*. Матрица в ходе матричного синтеза не расходуется и может использоваться многократно; в этом отношении она сходна с катализаторами.

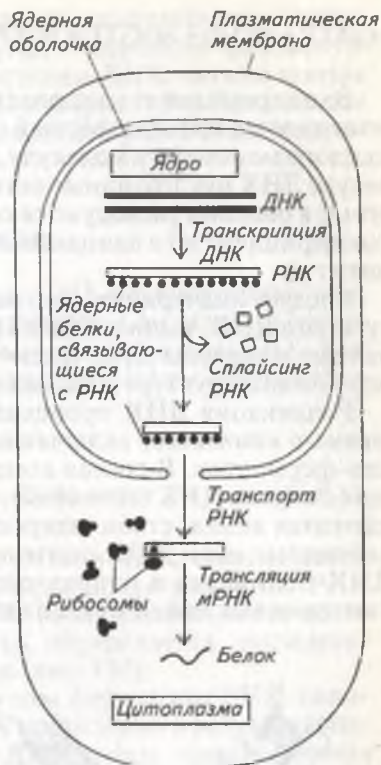
Рис. 132. Локализация синтеза белка в клетке

Последовательность матричных биосинтезов включает три основных этапа:

репликацию ДНК — биосинтез копии ДНК с использованием в качестве матрицы уже существующих молекул ДНК;

транскрипцию — биосинтез РНК на матрице ДНК. Транскрибируемая РНК может быть транспортной РНК (тРНК), рибосомной РНК (рРНК), информационной или матричной РНК (мРНК). Нуклеотидная последовательность в молекуле РНК комплементарна какому-то определенному участку (или гену) молекулы ДНК;

трансляцию — биосинтез полипептидных цепей боковых молекул, аминокислотная последовательность (их первичная структура) которых задается нуклеотидной последовательностью мРНК при участии тРНК и рРНК. В этом процессе синтеза белка в качестве матрицы используется мРНК.

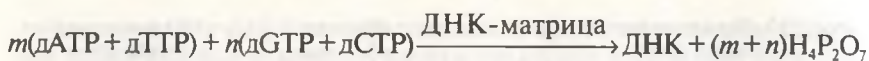


РЕПЛИКАЦИЯ ДНК

В ходе репликации двойная спираль ДНК сначала частично раскрывается за счет энергии гидролиза АТФ, в результате чего цепи расходятся, а затем каждая одноцепочечная половина молекулы ДНК достраивается до целой, двухцепочечной молекулы. Последовательность нуклеотидов в синтезируемой (достраиваемой) половине молекулы определяется правилом комплементарности азотистых оснований.

Таким образом, имеющиеся нуклеотидные цепи ДНК служат матрицей для синтеза новых цепей, из которых образуются двухцепочечные молекулы ДНК, полностью идентичные исходной молекуле. Этот способ репликации получил название *полуконсервативного*.

Синтез ДНК требует расхода энергии высокоэнергетических связей трифосфатов дезоксирибонуклеозидов:



В ходе реакции от каждого трифосфата дезоксирибонуклеозидов отщепляется пирофосфатный остаток и, таким образом, включение каждого мономера в молекулу ДНК требует расхода энергии. В молекуле ДНК нуклеотидные остатки образуют пары А...Т и Г...С, поэтому в реакции расходуются одинаковые количества дАТР и дТТР (коэффициент m) и одинаковые количества дГТР и дСТР (коэффициент n).

Следует подчеркнуть, что репликация может идти только в присутствии ДНК, выполняющей роль матрицы. Все вновь синтезированные молекулы ДНК имеют первичную структуру, идентичную первичной структуре ДНК-матрицы.

Репликация ДНК происходит при участии сложного *репликативного комплекса*, включающего около десятка различных белков-ферментов. В состав комплекса входят белки, раскручивающие спираль ДНК (геликазы), в результате чего образуется репликативная вилка, стабилизированная SS-белком. Новые полинуклеотидные цепи ДНК синтезируются при участии одной из трех ДНК-полимераз в направлении от 5'-го к 3'-му концу. Так как синтез новых цепей нуклеотидов всегда идет от 5'-го к 3'-му кон-

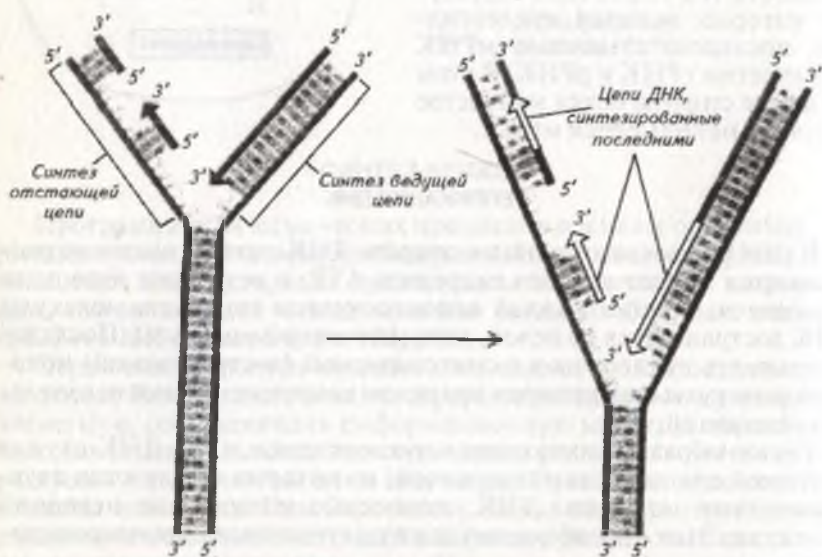


Рис. 133. Схема репликации ДНК

цу, то на одной ветви репликативной вилки синтезируется непрерывная нуклеотидная цепь, а на другой — короткие фрагменты (фрагменты Оказаки). Затем под действием ДНК-лигазы концы этих фрагментов соединяются между собой (рис. 133). Всего в процессе репликации ДНК участвует около десяти различных белковых ферментов.

ТРАНСКРИПЦИЯ РНК

Информация, заложенная в молекуле ДНК (геноме организма), прямо к системе синтеза белка не переносится. Сначала она поступает на РНК, которая синтезируется на основе молекулы ДНК. Как и всякий синтез, биосинтез РНК идет с расходом энергии трифосфатов рибонуклеозидов:



Реакция синтеза идет только в присутствии ДНК, одна из цепей которой служит матрицей. Все синтезированные молекулы РНК комплементарны одной из цепей ДНК: последовательность оснований во вновь синтезированной РНК определяется последовательностью оснований в ДНК-матрице (рис. 134).

Реакция транскрипции катализируется ферментом РНК-полимеразой. Нарастание молекулы РНК происходит в результате перемещения РНК-полимеразы вдоль ДНК путем присоединения очередного нуклеотида, комплементарного тому дезоксирибонуклеотиду ДНК, который в данный момент находится в активном центре РНК-полимеразы.

На участке ДНК, где заканчивается информация о конкретном белке, заканчивается ген и имеется терминирующий кодон, который представляет собой особую последовательность нуклеотидов. На терминирующем кодоне РНК-полимераза и синтезированная ею РНК отделяются от ДНК. Все типы РНК — рибосомные (рРНК), транспортные (тРНК) и матричные (мРНК) — синтезируются аналогично. Сразу после транскрипции РНК биологически неактивны, поэтому они должны подвергнуться посттранскрипционной доработке или «созреванию» в ядре клетки. В ходе «созревания» из молекул РНК удаляются участки, не несущие структурной информации (интроны), структурные части молекулы соединяются (сплайсинг), а к концам цепи молекулы РНК присоединяются особые нуклеотиды. Происходит химическая модификация нуклеотидов, такая, как метилирование. Особенно важна роль химической модификации молекулы РНК у растений.

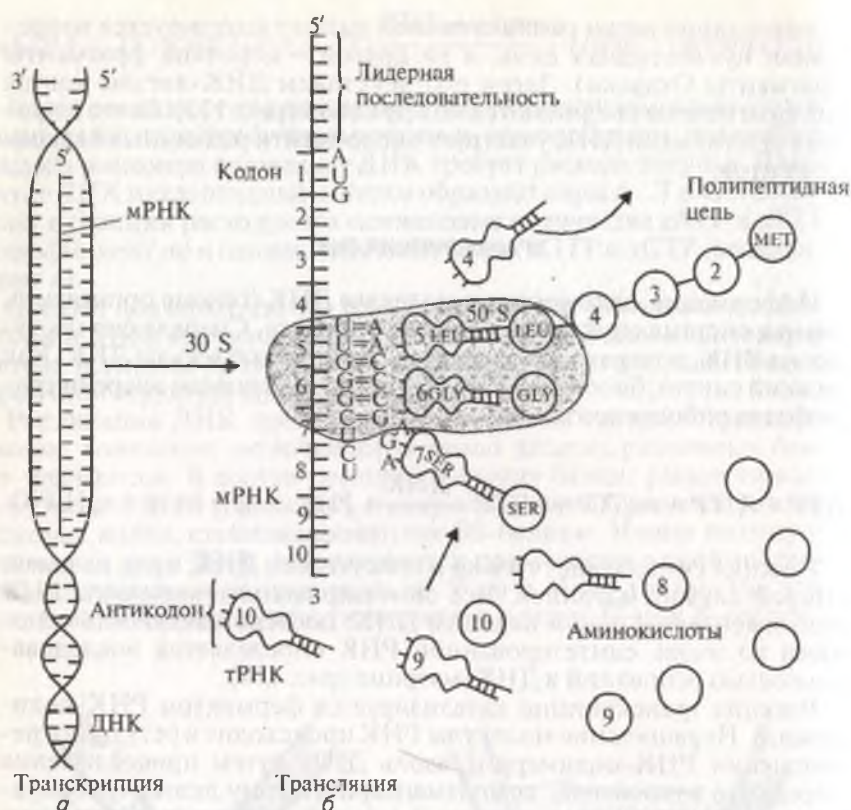


Рис. 134. Схема процессов транскрипции:

а — синтез мРНК на нити ДНК как на матрице; *б* — образование новой полипептидной цепи при взаимодействии трех типов РНК: мРНК передает информацию рибосоме, тРНК обеспечивает включение аминокислот в цепь, рРНК осуществляет синтез белка

Роль матрицы, определяющей первичную структуру белков, выполняют матричные мРНК.

ТРАНСЛЯЦИЯ БЕЛКОВ

Биосинтез белков, или трансляция, существенно отличается от биосинтеза ДНК и РНК (репликации ДНК и транскрипции РНК) двумя принципиальными особенностями:

между мРНК (матрицей) и пептидной цепью белка, которая на этой матрице синтезируется, нет комплементарного соответствия; между числом мономеров—нуклеотидов в матрице (мРНК) и чис-

лом аминокислотных остатков в белке также нет соответствия: в мРНК четыре разных нуклеотида, а в белке — 20 разных аминокислот.

Поэтому механизм использования матрицы при биосинтезе белков отличается от использования матриц при репликации и транскрипции. Способ записи информации о первичной структуре белков в нуклеиновых кислотах получил название *биологического (генетического) кода*. Генетический код представляет собой путь передачи генетической информации, закодированной в молекуле ДНК, в аминокислотную последовательность белковых молекул (рис. 135).

Число нуклеотидных остатков, кодирующих включение в белок одной аминокислоты, называется *кодовым числом*. Кодовое число не может быть равно 1, так как в этом случае с помощью четырех нуклеотидов РНК можно было закодировать 4 аминокислоты из 20, из которых построены белки. При кодовом числе 2 количество разных нуклеотидных пар будет равно числу перестановок из четырех элементов по два: $4^2 = 16$. Этого также недостаточно для кодирования аминокислот.

Только при кодовом числе 3 число различных вариантов по три нуклеотида — число перестановок из четырех элементов по три:

		Вторая буква					
		U	C	A	G		
Первая буква	U	UUU } phe UUC } UUA } leu UUG }	UCU } UCC } ser UCA } UCG }	UAU } tyr UAC } UAA } stop UAG } stop	UGU } cys UGC } UGA } stop UGG } trp	U C A G	Третья буква
	C	CUU } CUC } leu CUA } CUG }	CCU } CCC } pro CCA } CCG }	CAU } his CAC } CAA } gln CAG }	CGU } CGC } arg CGA } CGG }	U C A G	
	A	AUU } AUC } ile AUA } AUG } met	ACU } ACC } thr ACA } ACG }	AAU } asn AAC } AAA } lys AAG }	AGU } ser AGC } AGA } arg AGG }	U C A G	
	G	GUU } GUC } val GUA } GUG }	GCU } GCC } ala GCA } GCG }	GAU } asp GAC } GAA } glu GAG }	GGU } GGC } gly GGA } GGG }	U C A G	

Рис. 135. Генетический код, состоящий из 64 триплетов—оснований (кодонов) и соответствующих им аминокислот

$4^3 = 64$. Это более чем в 3 раза превышает минимальное число, необходимое для кодирования 20 аминокислот.

Тройка нуклеотидных остатков, или триплет, кодирующая включение одной аминокислоты в белок, называется *кодоном*.

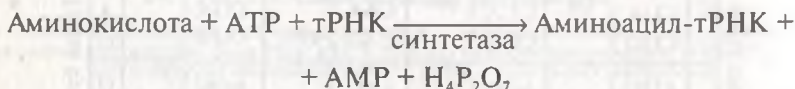
Из 64 триплетов (или кодонов) 61 используется для кодирования аминокислот, а три (UAA, UAG, UGA) — это терминирующие кодоны, обрывающие дальнейшее наращивание полипептидной цепи белка. Каждый триплет кодирует только одну какую-либо аминокислоту. Это свойство кода называют *специфичностью* или *однозначностью*. В то же время одна аминокислота может кодироваться двумя или большим числом (до шести) разных триплетов.

Три характерные особенности генетического кода: код универсален — он один и тот же у всех живых организмов Земли; код основан на триплетах — последовательностях из трех нуклеотидов, определяющих (кодирующих) одну аминокислоту, включаемую в полипептидную цепь белка; код содержит ряд триплетов, кодирующих одну и ту же аминокислоту. Это показывает, что код вырожден, но первые два нуклеотида для данной аминокислоты всегда одинаковы.

Сборка полипептидной цепи белка из составляющих ее аминокислот включает четыре стадии: активацию и отбор аминокислот; инициацию синтеза полипептидной цепи; элонгацию полипептидной цепи; терминацию синтеза полипептидной цепи.

Первая стадия — *активация* — это превращение аминокислоты в аминоацил-тРНК.

Взаимодействие тРНК с аминокислотами — ферментативный процесс, приводящий к образованию ковалентной сложноэфирной связи между аминокислотой и тРНК.



Известно не менее двадцати различных аминоацил-тРНК-синтетаз, каждая из которых катализирует реакцию только одной из 20 аминокислот с тРНК, соответствующей этой аминокислоте. Каждая синтетаза высокоспецифична, в ее активном центре находится участок, комплементарный какой-то части молекулы одной из тРНК. Это позволяет каждой синтетазе соединять определенную аминокислоту с соответствующей ей тРНК.

Вторая стадия синтеза белка — *инициация* начинается с образования иницирующего комплекса.

Поступившая из ядра в цитоплазму мРНК соединяется с малой (40 S) субъединицей рибосомы и иницирующим ей аминоаци-

лом-тРНК. Затем к этому комплексу присоединяется большая (60 S) субъединица рибосомы.

Иницирующий аминоксил-тРНК содержит аминокислоту метионин — *Met*-тРНК. В дальнейшем *Met*-тРНК взаимодействует своим триплетом нуклеотидов, комплементарным кодоном AUG или CUC на мРНК. Эти два кодона на мРНК называют *иницирующими*. С одного из них начинается синтез любого белка.

Третья стадия — *элонгация*. Процесс элонгации начинается со связывания аминоксил-тРНК с иницирующим комплексом, соответствующим первому кодону мРНК, следующему за иницирующим кодоном. Кодон мРНК должен спариваться с антикодоном, т. е. с таким триплетом в молекуле тРНК, который комплементарно ему соответствует. Эта тРНК взаимодействует затем не только с мРНК, но и с определенными участками рибосомы — центрами связывания — пептидилным (донорным) и акцепторным. В процессе связывания аминоксила-тРНК расходуется одна молекула ГТР. Затем начинается образование пептидной связи между инициаторным метионином из *Met*-тРНК и первой в будущей полипептидной цепи аминокислотой, включенной в аминоксил-тРНК. Образовавшийся дипептидил-тРНК связан с кодоном, соответствующим аминокислоте, и центром связывания рибосомы.

Затем происходит транслокация — перемещение рибосомы относительно мРНК и дипептидил-тРНК. В результате этого перемещения дипептидил-тРНК оказывается в пептидилном центре рибосомы, а тРНК метионина освобождается из комплекса. На транслокацию расходуется две молекулы ГТР.

Дальнейшее удлинение пептидной цепи происходит путем повторения этих фаз, но теперь уже присоединяется аминоксил-тРНК, соответствующий второму кодону мРНК, в результате чего образуется трипептид и т. д. (рис. 136).

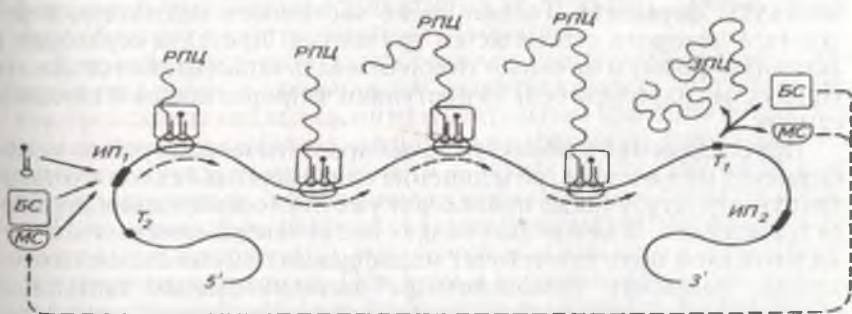


Рис. 136. Схема действия полирибосомы, состоящей из четырех рибосом:

МС — малая субчастица рибосомы (40 S); БС — большая субчастица рибосомы (60 S); РПЦ и ЗПЦ — растущая и завершенная полипептидные цепи; ИП₁ и ИП₂ — кодоны-инициаторы и участок, узнаваемый рРНК; Т₁ и Т₂ — кодоны-терминаторы, прерывающие синтез белка

Остаток а
 ший в стади
 цепи N-кон
 Следует с
 (инициатор
 Четверта
 продолжает
 один из те
 UAG или U
 тидной цеп
 вне рибосом
 освобождени
 литическое
 ней тРНК и
 После осво
 ния, а такж
 один факто
 Вторичн
 цессе транс
 мечалось в
 молекулы о
 цепи. В рез
 образуются
 В то же
 всегда форм
 сформиров
 ход их в акт
 пептидной
 зревающих
 ной форме
 Белки до пр
 молекулы
 зультате ко
 активную ф
 Продукты
 семени.
 Присое
 фермента и
 ичную стр
 а трансля
 и пептидн
 атков, на
 групп, йоди
 нием дисул
 на в белке
 харов к ост
 роилиров

амин
 и ин
 цевое г
 тмети
 ный ме
 я стад
 ся до
 омина
 GA, с
 и. Вуз
 ные б
 я бел
 расше
 высво
 божде
 е мРН
 р.
 я и тр
 яции
 азеле
 предел
 льтате
 активн
 ремя в
 ируется
 нные п
 ивную
 цепи п
 семена
 они не
 охожде
 ермен
 сорого
 орму и
 идрол
 инение
 и мета
 ктуру т
 ии. В н
 й цепи
 пример
 ровани
 фидно
 леточно
 тку асп
 ние гид

дах винограда, корнях сахарной свеклы, листьях табака и др. Аминокислоты появляются в вине в результате автолиза дрожжей и влияют на качество вин. Во время томления табака происходит интенсивный гидролиз белков до аминокислот. Последние участвуют в формировании цвета табачных листьев.

Гидролиз белков происходит под действием протеолитических ферментов или пептидгидролаз. Пептидгидролазы — большая группа ферментов, которая подразделяется на ряд групп.

Пептидазы (экзопептидазы) разделены в соответствии с их специфичностью на отщепляющие отдельные аминокислоты от *N*-конца пептидной цепи и отщепляющие отдельные аминокислоты от *C*-конца пептидной цепи.

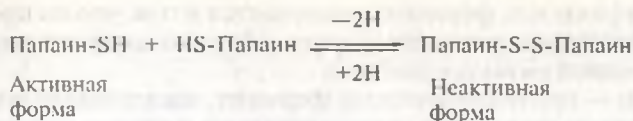
Протеиназы (эндопептидазы, пептидил-пептидгидролазы) разделены на подподклассы на основании механизма катализа, выявленного в процессе изучения активного центра или влияния рН на активность. Специфичность используется лишь для идентификации индивидуальных ферментов в пределах групп.

Различают сериновые протеиназы, имеющие в активном центре по остатку гистидина и серина. К таким ферментам относят фазеолин, выделенный из фасоли. Он обнаружен также в сухих семенах гороха, в проросшей сое и в других растениях.

В активном центре тиоловые протеиназы или SH-протеиназы содержат цистеин. К таким протеиназам растительного происхождения относят папаин, фицин, бромелаин (стволовый), бромелаин (из сока) и химопапаин. К этой группе протеиназ относят также кислые протеиназы, оптимум рН которых ниже 5, вследствие участия в активном центре моноаминодикарбоновых кислот. Это хорошо изученные ферменты животного и микробиологического происхождения, например пепсин. К ферментам растительного происхождения отнесен агавин, обнаруженный в агаве-сизаль, и соланин, содержащийся в плодах паслена.

В превращениях азотистых соединений участвуют также ферменты, действующие на *C* — *N*-связи, отличающиеся от пептидных, в частности амидазы, которые играют важную роль в обмене азота.

Из растительных протеиназ многие выделены в кристаллическом виде и достаточно хорошо изучены. К их числу относятся папаин, химопапаин, фицин и бромелаин. Это тиоловые протеиназы. Их объединяет общее свойство, которое заключается в том, что в присутствии восстановителей, содержащих сульфгидрильную группу (цистеин, глутатион, 2-меркаптоэтанол), а также борогидриды, сульфиды, бисульфит и др., активность ферментов повышается. Многие ферменты активируются солями синильной кислоты (KCN и NaCN). В соответствии с этим механизм активирования тиоловых протеиназ на примере папаина может быть представлен следующим образом:



Папаин, выделенный из млечного сока растения папайя, является однокомпонентным ферментом, состоит из одной полипептидной цепи, включающей 212 аминокислотных остатков. Имеет молекулярную массу 20 700 Да. Молекула белка имеет одну сульфгидрильную группу, которая играет важную роль для активности фермента, и три дисульфидные связи.

Характерной особенностью папаина является отсутствие в его структуре аминокислоты метионина. *N*-Концевая аминокислота — изолейцин, а *C*-концевой остаток — аспарагин. α -Спирализованные участки в молекуле папаина охватывают около 20 % всех аминокислотных остатков, входящих в состав белковой молекулы.

От молекулы папаина можно отделить 2/3 составляющих ее аминокислотных остатков без изменения специфичности и активности фермента. Так, был выделен активный фрагмент фермента с молекулярной массой 8000 Да. Вполне вероятно, что остальная часть молекулы фермента требуется для поддержания и стабилизации определенной конформации активного центра.

Папаин высокоспецифичен в отношении химической природы аминокислотного остатка в составе полипептида. Наилучшими субстратами для папаина являются пептиды, содержащие аргинин и лизин.

Изоэлектрическая точка папаина лежит при значении pH 9. Папаин стабилен при pH 5, но при значениях pH ниже 3 и выше 11 стабильность его резко снижается. По сравнению с другими протеиназами папаин обладает большей термостабильностью.

В результате высокой стабильности и специфичности фермент папаин является одним из наиболее часто используемых протеолитических ферментов при пластификации мяса (тендеризации), стабилизации пива холодом, получении белковых гидролизатов. Для таких же целей, но в более ограниченных масштабах находят применение протеиназы бромелаин и фицин.

Протеолический фермент — химопапаин, содержащийся в латексе дынного дерева, отличается от папаина более высокой растворимостью и большей устойчивостью при кислых значениях pH.

Химопапаин является гомогенным белком. *N*-Концевая аминокислота в его полипептидной цепи — глутаминовая.

Молекулярная масса химопапаина, по данным различных авторов, находится в интервале от 27 000 до 35 000 Да. Фермент обладает высокой термостабильностью. Оптимальная pH химопапаина с казеином в качестве субстрата равна 7,2.

Активный центр фермента содержит —SH-группы. Подобно папаину, химопапаин активируется цианидом и SH-соединениями, такими, как цистеин, глутатион, 2,3-димеркаптопропанол.

Специфичность фермента заключается в том, что он предпочтительно расщепляет пептидные связи, образованные глутаминовой и аспарагиновой аминокислотами.

Фицин — протеолитический фермент, выделенный из латекса растений рода фикусов и принадлежащий к группе сульфгидрильных протеиназ. Активность фермента теряется при обработке окислителями, а также агентами, специфически блокирующими сульфгидрильные группы.

В молекулу фермента входит одна сульфгидрильная группа, которая очень важна для проявления его активности.

Молекулярная масса фицина от 25 000 до 26 000 Да. Молекула фермента, по-видимому, состоит из одной полипептидной цепи с *N*-концевым остатком лейцина. Особенность аминокислотного состава — присутствие только одного остатка гистидина. Всего в молекуле фицина содержится восемь остатков цистеина, два из которых находятся в активном центре фермента, а остальные образуют три дисульфидные связи.

Фицин имеет широкую субстрактную специфичность и гидролизует казеин с большей скоростью, чем папаин или трипсин. Фермент предпочтительно гидролизует в белках пептидные связи, образованные тирозином и фенилаланином, не расщепляя связи аргинина и лизина.

Фицин проявляет высокую активность в широком диапазоне рН. Для гидролиза казеина фицином оптимальными являются значения рН от 6,5 до 9,5.

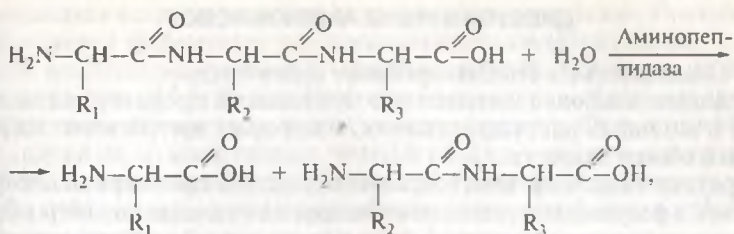
Бромелаин выделен из сока плодов и стеблей ананаса.

Молекулярная масса бромелаина из стеблей ананаса составляет около 30 000 Да. Молекула содержит 285 аминокислотных остатков и состоит из одной полипептидной цепи, имеющей пять дисульфидных связей и одну сульфгидрильную группу. Изoeлектрическая точка белка лежит при рН 9,55, *N*-концевой аминокислотой служит валин. Бромелаин является гликопротеином и содержит прочно связанный углеводный компонент. По отношению к активаторам и ингибиторам он близок к папаину, предпочтительно расщепляет полипептидную связь фенилаланин — серин.

Тиоловые протеиназы обнаружены также в семенах пшеницы, ржи, фасоли и ячменя, но протеиназы этих растений менее изучены.

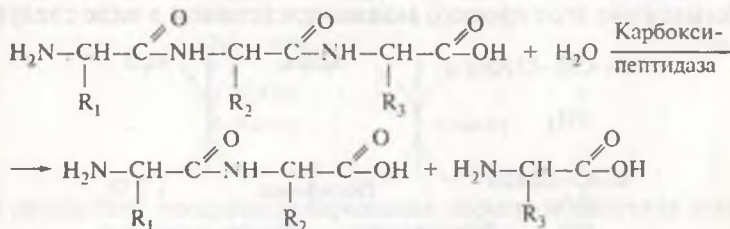
Протеиназы всегда присутствуют в клетках вместе с пептидазами, которые катализируют гидролитическое расщепление пептидных связей.

В растениях обнаружены аминопептидазы, которые катализируют отщепление аминокислот от того конца пептида, где находится свободная аминная группа.



где R_1 , R_2 , R_3 — радикалы аминокислот.

Аминопептидаза из оболочки плодов цитрусовых гидролизует широкий набор пептидов. Два фермента, по свойствам напоминающие лейцинаминопептидазу, обнаружены в тыкве, а также в виноградной ягоде и дрожжах. Карбоксипептидазы катализируют гидролиз пептидной связи у свободной карбоксильной группы:



Карбоксипептидаза из кожуры цитрусовых получила название карбоксипептидазы С. Близкая по свойствам пептидаза обнаружена в молодых семенах фасоли. Отличительная особенность карбоксипептидазы С ее способность отщеплять остатки не только нейтральных и кислых, но и основных аминокислот и остатки пролина. Молекулярная масса очищенной карбоксипептидазы кожуры цитрусовых около 150 000 Да. В присутствии мочевины она ведет себя как однокомпонентный фермент, не диссоциируя на компоненты.

Ферменты со свойствами карбоксипептидазы были выделены также из проростков ячменя и из прорастающих луковиц чеснока.

Дипептидгидролазы или дипептидазы гидролизуют пептидную связь в дипептидах, содержащих свободную α -аминную и α -карбоксильную группы. Растительные дипептидазы изучены слабо. Они обнаружены в капусте (глицилглициндипептидаза), в семенах тыквы (метионилглициндипептидаза и лейцилглициндипептидаза). Установлено, что Mg^{2+} и Mn^{2+} повышают активность растительных дипептидаз, что позволяет отнести их к металлоферментам.

При совместном действии комплекса протеолитических ферментов происходит гидролиз белков до свободных аминокислот. Образовавшиеся аминокислоты затем служат исходным материалом для синтеза новых белковых молекул либо дают начало органическим кислотам, которые вступают в процесс дыхания.

ДИССИМИЛЯЦИЯ АМИНОКИСЛОТ

1. Окислительное дезаминирование аминокислот.

Реакция наиболее интенсивно протекает в прорастающих семенах и в молодых растущих тканях, в которых интенсивно идет активный обмен веществ.

Процесс окислительного дезаминирования протекает в две фазы: в первой в результате отщепления водорода от аминокислоты образуется иминокислота; во второй фазе к полученной кислоте присоединяется вода, кислород которой заменяет иминогруппу, вследствие чего получается α -кетокислота, а водород воды связывается с азотом.

Окислительное дезаминирование в растениях катализируется ферментами, к которым относятся дегидрогеназа вместе с полифенолоксидазой и системой полифенол $\rightleftharpoons$ хинон. Полифенолы широко представлены в растениях и играют значительную роль при ферментации чая и табака.

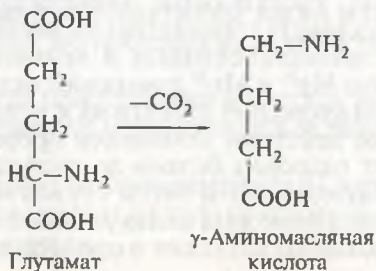
Схематично этот процесс можно представить в виде следующей схемы:



Образовавшиеся кетокислоты могут включаться в цикл Кребса, или трикарбоновых кислот, и окисляться до конечных продуктов с выделением энергии.

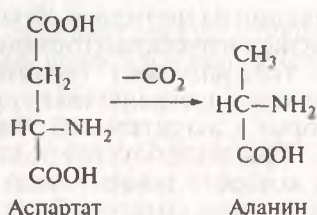
2. Декарбоксилирование аминокислот.

При декарбоксилировании аминокислот образуется CO_2 . Если декарбоксилированию подвергаются моноаминодикарбоновые аминокислоты, то в результате реакции образуется моноаминонокарбоновая кислота.

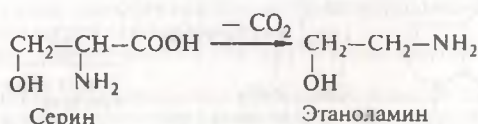


γ -Аминомасляная кислота встречается в растениях. Реакция катализируется ферментом глутаматдекарбоксилазой, ее систематическое название *L*-глутамат-1-карбоксилаза. Оптимум действия фермента при pH 5, 8. Являясь пиридоксальвым ферментом, этот фермент не действует на аспарагиновую кислоту. Фермент найден в соке моркови, мякоти тыквы, черной редьке, а также в семенах многих бобовых растений и растениях-суккулентах. Активность глутаматдекарбоксилазы может служить показателем физиологического состояния зерна.

При декарбоксилировании аспарагиновой кислоты образуется аланин, который может быть затем использован в синтезе белков:

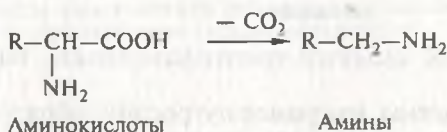


В результате декарбоксилирования серина образуется этаноламин:

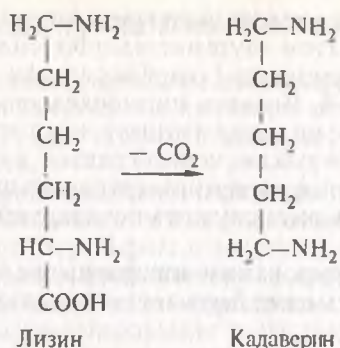


Этаноламин входит в состав фосфотидилэтаноламина — одного из фосфолипидов, присутствующих в составе биомембран митохондрий и других органелл клетки.

При декарбоксилировании моноаминомонокарбоновых кислот образуются соответствующие амины:

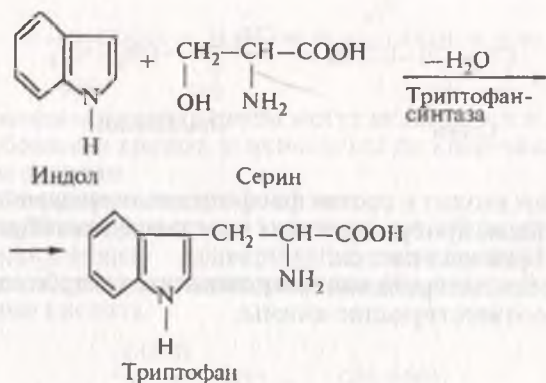


При декарбоксилировании лизина образуется кадаверин — соединение, ответственное за запах гниющего мяса:



Аналогично этой реакции из гистидина образуется гистамин, обладающий сильным физиологическим (гормональным) действием. Декарбоксилирование тирозина дает тирамин, а триптофана — триптамин. При дальнейших превращениях триптамина образуются индол и скатол, которые в значительной степени обуславливают запах гниющего белка. При декарбоксилировании валина получается изобутиламин, от которого зависит запах соцветий аронника пятнистого, высушенные корни которого богаты крахмалом и употребляются в пищу.

Продукты декарбоксилирования аминокислот могут принимать участие в синтезе других аминокислот. Так, при взаимодействии индола и серина синтезируется триптофан:



Катализатором является триптофансинтаза, найденная в высших растениях.

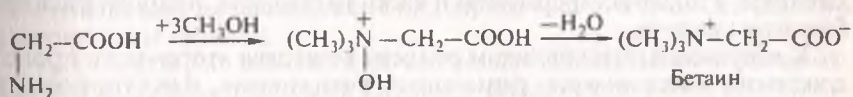
Некоторые амины, например путресцин, образующийся при декарбоксилировании орнитина, являются исходным продуктом для синтеза соединений, стимулирующих синтез белков в рибосомах растений. С другой стороны, амины — высокотоксичные соединения, которые могут оказывать в большом количестве губительное

действие на растения. Особенно много аминов образуется при разложении под действием микроорганизмов продуктов, богатых белками. Эти амины относят к группе трупных ядов.

Кроме того, амины способны к окислению, а продукты реакции участвуют в образовании алкалоидов. Амины могут подвергаться метилированию под действием метилтрансфераз.

Так, например, аминокислота холин, являющийся составной частью фосфолипида фосфатидилхолина, образуется при метилировании продуктом декарбоксилирования аминокислоты серина. Холин — одно из соединений, которые затрудняют кристаллизацию сахара. Поэтому в технологии получения кристаллической сахарозы его относят к так называемому «вредному» азоту. К этой же группе соединений относят и метилированные аминокислоты, так называемые *бетаины*.

Выделенный из сахарной свеклы гликобетаин синтезируется путем метилирования гликокола под действием фермента метилтрансферазы:



Бетаин найден также и в других растениях.

Контрольные вопросы

1. Как фиксируется атмосферный азот азотфиксирующими бактериями?
2. Как действует нитрогеназный комплекс?
3. Как идет синтез аминокислот с участием α -кетоглутаровой и других кетокислот?
4. Какие аминокислоты образуются в результате реакций переаминирования?
5. Из каких стадий состоит синтез аминокислот, содержащих циклические группы?
6. Какие соединения образуются в результате матричного синтеза?
7. Что такое репликация ДНК и транскрипция РНК?
8. Чем матричные синтезы ДНК и РНК отличаются от матричного синтеза белка?
9. Какие три особенности генетического кода вы знаете?
10. Что такое посттрансляционная модификация полипептида?
11. Какие ферменты гидролизуют белки?
12. Какие растительные протеазы применяются в пищевой промышленности?
13. Что такое диссимиляция аминокислот?
14. Какие продукты образуются при диссимиляции аминокислот?
15. Какие амины образуются при распаде аминокислот?

Раздел IV

МЕТАБОЛИТЫ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Метаболизм, или совокупность химических реакций в живом организме, обеспечивающих его исходными веществами и энергией для жизнедеятельности, подразделяется на первичный и вторичный. В соответствии с этим делением различают первичные и вторичные метаболиты.

К первичным метаболитам относят вещества основного, или первичного, синтеза — белки, углеводы, липиды, нуклеиновые кислоты, а также все ферменты и часть витаминов, например аскорбиновая кислота.

К вторичным метаболитам относят вещества вторичного происхождения — алкалоиды, фенольные соединения, фитогормоны и родственные им соединения. Термин «вторичные» не связан со значением веществ этой группы в жизни растений. Многие из соединений, относимых к вторичным метаболитам, являются важнейшими физиологически активными соединениями. Например, к веществам вторичного происхождения относят хиноны — убихинон и пластохинон, которые являются обязательными компонентами цепи переноса электронов заключительной фазы таких процессов, как дыхание и фотосинтез. Присутствие некоторых из вторичных метаболитов в растительном сырье в значительной мере определяет биологическую ценность, вкус и аромат получаемых пищевых продуктов. Некоторые вторичные метаболиты могут влиять на усвояемость продуктов растительного происхождения организмом человека и животных, часто являясь веществами, которые относят к группе антипитательных или даже токсичных.

Важнейшими вторичными метаболитами растений являются алкалоиды, растительные фенолы и фитогормоны.

АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды — обширная группа природных азотсодержащих соединений основного характера. В настоящее время из растений выделено свыше 5 тыс. алкалоидов, из которых химическое строение найдено для 3 тыс. Наиболее богаты алкалоидами растения семейств цветковых растений — маковых, бобовых, лютиковых и ряда других. В водорослях, грибах, мхах, папоротниках, голосеменных алкалоиды встречаются редко.

Название «алкалоиды» произошло от арабского корня «алкали» — щелочь и греческого «эндос» — подобный.

В растениях алкалоиды находятся в виде солей органических и неорганических кислот, накапливаясь в плодах, семенах, листьях и подземных органах.

Массовая доля алкалоидов в растении колеблется от нескольких процентов до сотых и десятых долей процента. Уже при массовой доле алкалоидов от 1 до 3 % растения относят к высокоалкалоидным, хотя культивируемые виды хинного дерева — одного из наиболее богатых алкалоидами — содержат до 15...20 % алкалоидов. У одного ботанического вида растения, как правило, содержится несколько видов алкалоидов.

Основная биологическая функция алкалоидов — защитная. Они также участвуют в окислительно-восстановительных процессах растения, регулируя биохимические процессы в клетке.

Большинство кислородсодержащих алкалоидов — твердые органические вещества, как правило, бесцветные, горького вкуса, без запаха.

Алкалоиды, не содержащие кислород, — это летучие жидкости с неприятным запахом.

Алкалоиды по химическим свойствам являются основаниями, практически нерастворимы в воде и хорошо растворимы в неполярных органических растворителях. Исключение составляют лишь некоторые из них — это кофеин, эфедрин, эргомерин, которые хорошо растворимы в воде.

Практически все алкалоиды оптически активны.

КЛАССИФИКАЦИЯ АЛКАЛОИДОВ

В основу классификации алкалоидов положены пути их синтеза в растениях. В соответствии с видом предшественника, из которого синтезируются алкалоиды, их подразделяют на три группы:

истинные алкалоиды. Это гетероциклические соединения, в цикле которых содержится атом азота. Они образовались из биогенных аминов, которые возникли, в свою очередь, путем декарбоксилирования и протеиногенных аминокислот;

протоалкалоиды. В состав протоалкалоидов входят азотсодержащие гетероциклы. Как правило, они являются растительными аминами;

псевдоалкалоиды. По своему химическому строению они включают соединения, не относящиеся к аминокислотам, но в их состав могут входить стероидные, терпеновые и другие циклы.

Предшественниками истинных алкалоидов и протоалкалоидов являются протеиногенные аминокислоты — орнитин, лизин, фенилаланин, триптофан, тирозин, гистидин, из которых синтезируются алкалоиды различных структур.

Схема синтеза азотсодержащих гетероциклов из аминокислоты лизина приведена на рис. 137.

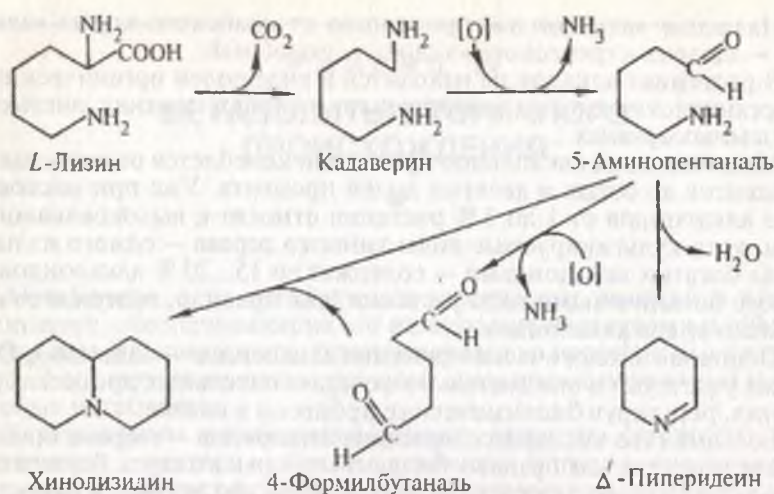


Рис. 137. Схема синтеза азотсодержащих гетероциклов

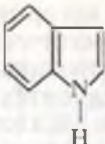
Биосинтез алкалоидов из аминокислот идет по одним и тем же реакциям — декарбоксилирования, окислительного дезаминирования, альдольной конденсации и т. д. Аминоальдегиды или аминокетоны в результате серии последовательных реакций образуют ключевые гетероциклические соединения, обеспечивающие дальнейший синтез алкалоидов.

В истинных алкалоидах и протоалкалоидах исходная аминокислота вступает в молекулу синтезируемого алкалоида целиком. Синтез псевдоалкалоидов идет по пути образования терпеноидов, а азот аминокислоты вводится в неаминокислотный остаток.

В пищевой технологии с использованием алкалоидов связано производство тонизирующих напитков — чая, кофе, какао, а также производство табачных изделий. На основе ряда алкалоидов промышленность производит ряд фармацевтических препаратов, а также инсектицидов для сельского хозяйства.

ИСТИННЫЕ АЛКАЛОИДЫ

По химическому строению их подразделяют на 8 подгрупп. Самая многочисленная подгруппа истинных алкалоидов — *индольные алкалоиды*. Известно около 900 растительных алкалоидов этой группы. Они синтезируются преимущественно растениями тропиков и субтропиков. В состав индольных алкалоидов семейства бобовых входят относительно простые по химическому строению соединения, тогда как индольные алкалоиды тропических и субтропических растений представляют сложные структуры, у которых к ин-

дольному кольцу  присоединены различные 4-, 5- или 6-

членные углеродные циклы. Встречаются индольные алкалоиды и у микроорганизмов, например в спорынье — микрогрибе из класса актиномицетов. Все алкалоиды этой подгруппы очень токсичны.

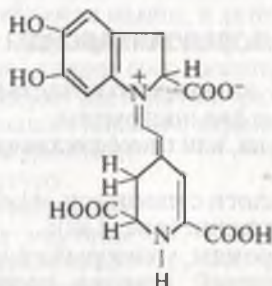
Биосинтез индольных алкалоидов идет через предшественника — аминокислоту триптофан.

Наиболее известные алкалоиды: резерпин, аймалин, стрихнин, эргоалкалоиды и др. В зависимости от химического состава различают 28 подподгрупп алкалоидов.

Изохинолиновые алкалоиды. Очень широко распространены в растениях. Их предшественниками являются аминокислоты фенилаланин и тирозин. Наиболее известны алкалоиды: морфин, кодеин, папаверин, содержащиеся в маке, а также алкалоиды кураре. По химическому строению выделяют 19 подподгрупп алкалоидов.

Пиперидиновые и пиридиновые алкалоиды. Широко распространены в природе. Их предшественниками в растениях являются аминокислоты пролин и лизин. Наиболее известны алкалоиды из коры гранатника и алкалоид анабазин из анабазиса безлистного.

Беталаины, или дигидроиндольные алкалоиды. Представлены единственной подгруппой алкалоидов, имеющих яркую окраску. Их предшественниками при синтезе в растениях являются аминокислоты тирозин и пролин. Они подразделяются на бетацианины, придающие растениям красно-фиолетовую окраску, и бетаксантины, придающие желтую окраску. Беталаины находятся в вакуолях клеток в виде гликозидов. Наиболее известен бетанидин, содержащийся в корнях столовой свеклы:



Пирролидиновые алкалоиды. В качестве предшественника имеют аминокислоту орнитин. Наиболее известный алкалоид этой подгруппы — никотин табака. Семейство пасленовых богато алкалоидами этого типа. Кроме никотина пирролидиновыми алкалоидами

являются атропин, скополамин, кокаин, которые представляют собой сложные эфиры аминоспиртов и ароматических кислот.

Пирролизидиновые алкалоиды. В качестве предшественника также имеют аминокислоту орнитин. Это относительно мало распространенные алкалоиды. Широко известен алкалоид платифилин. В растениях чаще всего эти алкалоиды находятся в виде окислов азота.

Пуриновые алкалоиды. Представлены небольшой группой соединений, предшественником которых служит аминокислота гистидин.

Наиболее известны алкалоиды из листьев чая, семян кофе и какао — теofilлин, теобромин и кофеин.

Хиназолиновые алкалоиды. Это очень небольшая группа, предшественником которых является антраниловая кислота.

ПРОТОАЛКАЛОИДЫ

Это относительно простые низкомолекулярные соединения, предшественниками которых в биосинтезах являются различные аминокислоты. В растениях они встречаются часто, но в отличие от истинных алкалоидов не накапливаются в них. Их подразделяют на три подгруппы.

Алифатические протоалкалоиды. Среди данных протоалкалоидов широко известен сферофизин.

Фенилалкиламиновые алкалоиды. Наиболее распространены эфедрин из эфедры хвощевой или хвойника и кансаицин из перца однолетнего.

Колхициновые алкалоиды. Наиболее известны колхамин и колхицин. Колхицин накапливают растения семейства лилейных, например безвременник. Этот алкалоид является ядом нервно-паралитического действия — он блокирует деление клеток.

ПСЕВДОАЛКАЛОИДЫ

Псевдоалкалоиды — это широко представленная группа алкалоидов, подразделяемая на две подгруппы.

Стероидные алкалоиды, или гликоалкалоиды. Они подразделяются на две подгруппы:

азотсодержащие аналоги сапонинов, наиболее известные из которых соласодин и томатидин (рис. 138);

азотсодержащие стероиды, у которых кольца *E* и *F* конденсированы. Из этих соединений широко распространен соланидин (рис. 139).

В основе химической структуры стероидных алкалоидов лежит скелет циклопентанопергидрофенантрена, связанный с гетероциклической системой, содержащей азот. В положении 3 находится группа —ОН, через которую присоединяется углеводная часть мо-

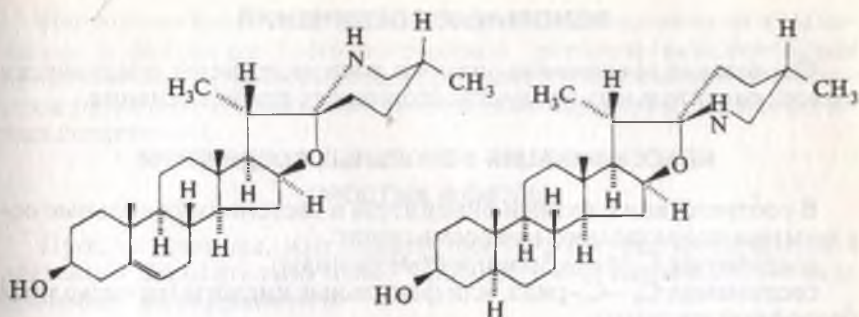


Рис. 138. Строение соласодина (а) и томатидина (б)

лекулы. У большинства стероидных алкалоидов в положениях 5 и 6 расположена двойная связь. Углеводная часть молекулы может быть представлена глюкозой, галактозой, рамнозой, арабинозой, ксилозой, а также глюкуроновой и галактуроновой кислотами.

Терпеноидные (изопреноидные) алкалоиды. Это соединения, близкие к изопренам. Изопреновые остатки, участвующие в построении терпеноидных алкалоидов, относятся к моно-, сескви-, ди- и тритерпеновым. Наиболее многочисленна группа дитерпеновых алкалоидов.

Таким образом, общим свойством алкалоидов является их высокая физиологическая активность, многие из которых — яды для живых организмов. Большинство алкалоидов, как правило, в малых дозах возбуждают нервную систему, а в больших — угнетают. Так, кокаин действует на окончания периферической нервной системы, блокируя проведение нервных импульсов, дает эффект обезболивания. Сначала он возбуждает, а затем угнетает центральную нервную систему. Курарины, действуя на двигательные окончания нервной системы, вызывают расслабление мышц, а затем паралич; морфин действует на центральную нервную систему, вызывая болеутоляющее, эйфорическое действие, а затем сон; никотин действует возбуждающе как на периферическую, так и на центральную нервную систему, но в больших дозах вызывает паралич; атропин оказывает влияние на нервы глаза, расширяя зрачок, а также гладкую мускулатуру.

Биологические функции алкалоидов в растениях изучены недостаточно. Отмечено, что алкалоиды защищают растения от поедания их животными. Предполагается, что алкалоиды могут действовать как ингибиторы прорастания семян, а также служить резервом азота для растений.

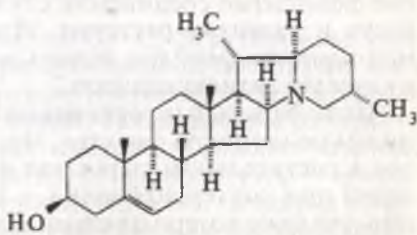


Рис. 139. Строение соланидина

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фенольные соединения широко распространены практически во всех растительных продуктах вторичного происхождения.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В соответствии с путями биосинтеза в растениях фенольные соединения подразделяют на восемь групп:

- соединения C_6 -ряда, или простые фенолы;
- соединения C_6-C_1 -ряда, или фенольные кислоты (производные бензойной кислоты);
- соединения C_6-C_2 -ряда, или фенолоспирты и фенолуксусные кислоты;
- соединения C_6-C_3 -ряда, или гидроксикоричные кислоты, фенилпропены, кумарины;
- соединения C_6-C_4 -ряда, или нафтохиноны;
- соединения $C_6-C_3-C_6$ -ряда, или флавоноиды и изофлавоноиды;
- соединения $C_6-C_3-C_3-C_6$ -ряда, или лигнаны;
- полимерные фенольные соединения — лигнин, танины, меланины.

Фенольные соединения — это окрашенные или бесцветные вещества с характерным запахом, твердые — кристаллические или аморфные, реже жидкие. Как правило, они хорошо растворимы в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, реже — в воде. Обладая кислотными свойствами, они образуют со щелочами феноляты.

Важнейшее свойство фенольных соединений — способность к окислению с образованием форм типа хинонов. Особенно легко окисляются полифенолы кислородом воздуха в щелочной среде. Комплексы фенолов с ионами тяжелых металлов ярко окрашены. Эти свойства фенолов находят применение в аналитической практике в качественных реакциях на фенолы и их отдельные группы.

Биологическая роль фенолов в растениях многообразна. Окислительно-восстановительные реакции в процессе дыхания и фотосинтеза идут при обязательном участии фенольных соединений, которые являются компонентами цепи переноса электронов. Многие фенольные соединения служат активаторами и ингибиторами роста и развития растения. Известна антиокислительная активность многих фенолов, используемых в пищевой промышленности в качестве антиоксидантов.

Полифенольные соединения существенно влияют на качество и пищевую ценность фруктов, ягод и овощей. Изменения полифенолов в растительном сырье под влиянием технологических воздействий при консервировании — одна из основных причин изменения или даже потери плодами и овощами цвета, аромата и вкуса, характерных для исходного свежего сырья.

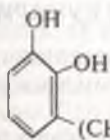
Нарушение целостности клеток тканей плодов и овощей и вызываемое в результате этого потемнение, развитие окислительных процессов при нагревании консервируемого сырья во многом являются результатом изменения химической структуры полифенольных соединений.

ПРОСТЫЕ ФЕНОЛЫ

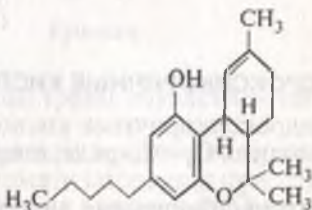
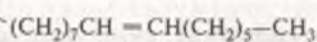
Простые фенолы, или соединения C_6 -ряда, распространены в растениях относительно мало. Чаще всего они встречаются в виде производных гидрохинона



Токсическое начало в яде сумаха, которое по химическому строению представляет катехол с боковой цепью (урушиол), и галлюциногенное начало конопли (тетрагидроканнабиол) являются производными резорцина:



Урушиол



Тетрагидроканнабиол

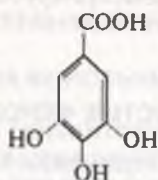
ФЕНОЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Фенольные кислоты, или соединения C_6-C_1 -ряда (производные бензойной кислоты), в растениях распространены достаточно широко, а такие кислоты, как *n*-гидроксibenзойная, обнаружены во всех исследованных семенных растениях. Также широко распространены ванилиновая и сиригвая кислоты. Галловая кислота обычно встречается в виде полимера дигалловой кислоты — основного компонента растворимого таннина. Ванилин (альдегид ванилиновой кислоты), который получают из стручков растения ванили, находит применение в кондитерской промышленности в каче-

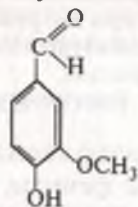
...ического вещества, в виноделии — в производстве коньяков, в кулинарии — в качестве отдушки для туалетных мыл.



п-Гидроксiben-
зойная кислота



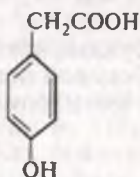
Галловая
кислота



Ванилин

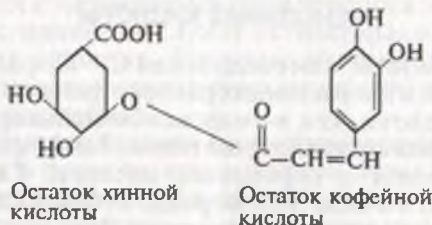
ФЕНОЛОСПИРТЫ И ФЕНОЛУКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ

Фенолоспирты и фенолуксусные кислоты, или соединения C_6 — C_2 -ряда, обнаружены относительно редко. Так, в листьях одуванчика обнаружена 4-гидроксифенилуксусная кислота:



КОРИЧНЫЕ КИСЛОТЫ, ФЕНИЛПРОПЕНЫ И КУМАРИНЫ

Гидроксикоричные кислоты, фенилпропены и кумарины, или соединения C_6 — C_3 -ряда, широко распространены во многих растениях. Гидроксикоричные кислоты (кофейная, кумаровая, феруловая, инаполанная) обнаружены в растениях как в свободном, так и в связанном виде, часть в виде сложных эфиров оксикоричных кислот и фенолических кислот. Таким сложным эфиром кофейной и феруловой кислот является хлорогеновая кислота (кофеил-3-хинная кислота).



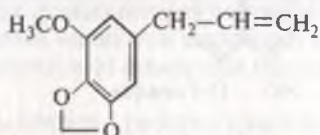
Остаток хинной
кислоты

Остаток кофейной
кислоты

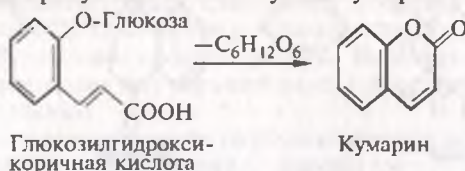
Хлорогеновая кислота очень широко распространена в растениях, особенно в семенах подсолнечника и кофе. Кроме хлорогеновой

кислоты в растениях встречается неохлорогеновая кислота (кофеил-5-хинная). Присутствие хлорогеновой кислоты в семенах подсолнечника обуславливает приобретение темной окраски белками, получаемыми из обезжиренных семян и вводимыми в хлебобулочные изделия для повышения их биологической ценности.

Фенилпропены распространены относительно редко. Известны миристицин, входящий в состав эфирного масла мускатного ореха и обладающий галлюциногенными свойствами:



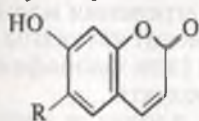
Наиболее известны кумарины. В свободном виде в растениях кумарин не встречается. Он образуется только при повреждениях тканей листа. В результате повреждения клеток тканей высвобождаются ферменты, под влиянием которых глюкозилгидрооксикоричная кислота отщепляет глюкозу и изомеризуется с замыканием кольца, в результате чего образуется легко летучий кумарин:



Характерный запах свежескошенной травы обусловлен именно образованием кумарина.

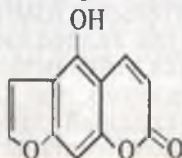
Кумарин — бесцветное кристаллическое вещество с приятным запахом. Его применяют в качестве ароматизатора при приготовлении некоторых сортов курительного табака, а также в парфюмерной промышленности.

Наибольшее распространение получили гидроксикумарины, присутствующие в виде гликозидов, например в конском каштане.



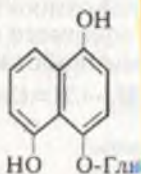
где R=H — умбеллиферон; R=OH — эскулетин;
R=OCH₃ — скополетин.

Фурукумарины — кумарины с фурановым кольцом также встречаются в растениях. Известен бергаптол, встречающийся в бергамотовом эфирном масле:

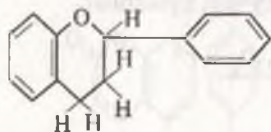


НАФТОХИНОНЫ

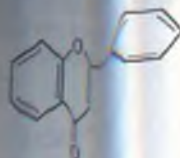
Нафтохиноны, или соединения, состоящие из двух бензольных колец, соединенных в виде катехина — юглон обнаружен в орехе в виде гликозида:



Нафтохиноном является витамин К. Флавоноиды и изофлавоноиды. Наиболее известны полифенолы. Они являются производными нилхромона (флавона):



Флаван



Флаво

Флавоноиды отличаются друг от друга по степени окисленности. Наиболее восстановленные из них — катехины, более окисленные — флавонолы.

Катехины, или флаван-3-олы. Это наиболее распространенная группа флавоноидов, присутствующая в плодах и овощах как в свободном, так и в связанном виде. Это бесцветные, кристаллические вещества. Они хорошо растворимы в воде, этаноле, метаноле и практически нерастворимы в неполярных органических растворителях. Катехины легко окисляются при хранении или при облучении солнечным светом. Под действием катехины образуют нерастворимые полимеры — флавопигменты (флабафены), под действием щелочей — меланины — подобные продукты.

Лейкоантоцианы, или флаван-3,4-диолы. В плодах и овощах лейкоантоцианы встречаются вместе с катехинами, но их содержится больше, чем катехинов. Считают, что именно лейкоантоцианы ответственны за нежелательные изменения цвета плодов в процессе консервирования. При гидролизе лейкоантоцианов большинства растений образуется лейкоантоцианин. Это соединение при обычных условиях бесцветно, при 125 °C приобретает желтый цвет, при 165 °C — винно-красный, при 225 °C — сине-черный и при 260 °C — черный. Лейкоантоцианы растворимы в тех же ра-

створителях, что и катехины. В плодах мономерные лейкоантоцианы всегда сопровождаются олигомерами и полимерами лейкоантоцианов.

Флавоны, или флавонолы. Из-за высокой окисленности флавоны меньше влияют на изменение цвета плодов и овощей при их переработке. В плодах и овощах флавоны находятся в виде гликозидов с углеводами — глюкозой, галактозой, ксилозой, рамнозой и глюкуроновой кислотой. Гликозидирование идет или по C_3 -углероду, или по C_7 -углероду. Среди флавоновых гликозидов наиболее распространенными агликонами являются апигенин и лутеолин.

Флавонолы отличаются от флавонов наличием ОН-группы в C_3 -положении.

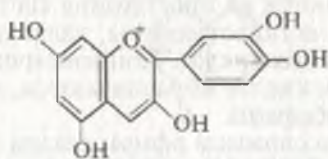
Флавонолы очень широко распространены в растениях. Наиболее известны их агликоны, например квертицин. Гликозидная форма его — кверцитрин.

Флаванолы в отличие от флавонолов не имеют двойной связи в центральном гетероцикле. Наиболее известные флаванолы — нарингенин, эриодиктиол, гесперетин — обнаружены в форме гликозидов в цитрусовых плодах. Чаще всего распространенные в цитрусовых плодах флаваноловые гликозиды содержат гликозидную связь в положении C_7 . В качестве углеводных остатков в них выступают глюкоза, рутиноза и неогесперидоза. Включение неогесперидозы в гликозид придает ему горький вкус, гликозиды с другими сахарами вкуса не имеют.

Наиболее распространены гесперидин (рутинозид гесперетина), нарингин (нарингенинрутинозид), эриоцитрин (эриодиктиолрутинозид) и изосакуранинрутинозид.

Цитрусовые плоды, особенно их кожура, содержат метоксилированные пары флавоновых и флавоноловых гликозидов.

Антоцианидины. Предшественниками антоцианидинов в растениях являются дигидрофлавонолы. Наиболее распространены цианидин, дельфинидин и пеларгонидин. Это красящие вещества цветов. Их цвет изменяется от розового до черно-фиолетового:



Цианидин

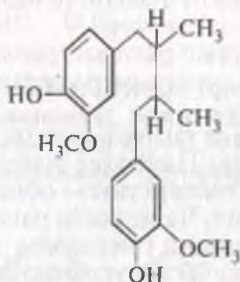
Гликозиды антоцианидинов называют *антоцианами*. Все антоцианы содержат в гетероциклическом кольце ион оксония, благодаря чему они легко образуют соли, чаще хлориды, локализующиеся в вакуолях клетки.

Известно красящее вещество красной капусты — рубробраССИЦИН — тригликозид цианидина, в молекуле которого к двум остат-

кам глюкозы присоединены два остатка феруловой кислоты, третий остаток глюкозы свободен.

Гликозиды цианидина входят в состав красящих веществ плодов вишни, сливы, земляники и винограда. В ягодах малины красящие вещества представлены производными цианидина, так же как и красящие вещества черной смородины и крыжовника, у других растений состав антоцианов может быть более сложным и состоять из двух или трех антоцианов. Отмечено, что в цветках культурного картофеля обнаружено до 10 антоцианов.

Лигнаны, или соединения $C_6-C_3-C_3-C_6$ -ряда. Эти соединения структуры:



Лигнаны входят в состав древесины хвойных растений, а также тропических и субтропических деревьев.

ПОЛИМЕРНЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из соединений этой группы наиболее известны танины — гидролизуемые и конденсированные (негидролизуемые), лигнины и меланины.

Танины, или дубильные вещества. Это высокомолекулярные фенольные соединения, способные осаждать белки и обладающие вяжущим вкусом. Гидролизуемые дубильные вещества при кислотном гидролизе распадаются на простейшие составные части. Танины подразделяются на галлотанины, эллаготанины и несакхаридные эфиры карбоновых кислот. Конденсированные дубильные вещества под действием кислот не распадаются, а образуют продукты конденсации — флобафены.

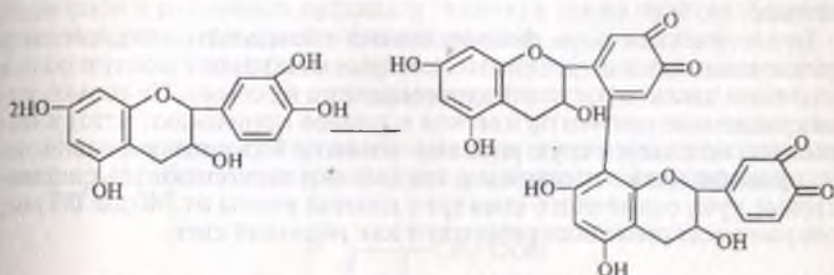
Галлотанины — это сложные эфиры сахара и галловой кислоты, образующие ди-, три-, тетра-, пента- и полигаллоильные эфиры.

Эллаготанины — это сложные эфиры сахара и гексаоксидифеновой, хебуловой и других близких по строению кислот. Они обнаружены в тропических и субтропических растениях — корке плодов гранатника, коре эвкалипта, кожуре грецкого ореха.

Несакхаридные эфиры карбоновых кислот — это эфиры галловой, хлорогеновой, кофейной и оксикоричной кислот. Они широко

представлены в растениях. Наиболее известен теогаллин в листьях чая.

Конденсированные дубильные вещества образуются в результате окислительной конденсации катехинов:

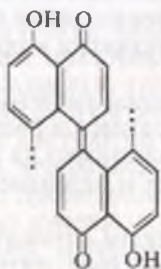


Они являются производными не только катехинов, но и антоцианидинов.

В клетках растений встречаются дубильные вещества различных типов. Они находятся в вакуолях, отлагаясь на клеточных стенках, накапливаются в подземных органах, а также в листьях и плодах. Это аморфные вещества желтого или бурого цвета, растворимые в воде, спирте, ацетоне, но нерастворимые в более неполярных растворителях — бензоле, диэтиловом эфире и гексане.

Меланины. Это природные пигменты темно-коричневого цвета.

Наиболее известны катехомеланины, дающие при сплавлении со щелочами катехол. В плодовой оболочке (лузге) семян подсолнечника присутствуют высокомолекулярные меланины — фитомеланы, имеющие строение:



Аналогичные по химическому строению соединения обнаружены в оболочке семян арбуза, а также в коже банана. При жестком щелочном гидролизе они образуют пирокатехин, протокатеховую и салициловую кислоты.

Лигнины. В основе химического строения лигнина лежит трехмерный полимер фенольной природы, в щелочной среде разлагающийся с образованием ванилина, сиреневого альдегида и оксибензальдегида. Однако лигнины не являются индивидуальными хими-

ческими соединениями строго определенного состава. Лигнин входит в состав древесины и представляет собой аморфное вещество, трудно растворимое в органических растворителях. Лигнины различных растений отличаются соотношением продуктов щелочного распада.

Биологическая роль флавоноидных пигментов заключается в привлечении птиц и насекомых, которые выполняют важную роль в опылении цветков растений и рассеивании их семян. Не только яркоокрашенные пигменты цветков и плодов привлекают птиц и насекомых, но аналогичную роль выполняют и бесцветные флавоноиды, привлекающие насекомых, так как они поглощают ультрафиолетовые лучи солнечного спектра с длиной волны от 240 до 380 нм, которые насекомые воспринимают как видимый свет.

ФИТОГОРМОНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Некоторые растительные фенолы оказывают гормональное действие, являясь фитогормонами, активируя или угнетая ферментные системы растения.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФИТОГОРМОНОВ

Термин «гормон» первоначально обозначал химическое вещество животного происхождения, которое синтезируется в ничтожно малом количестве, а затем потоком крови переносится в клетки удаленных от места синтеза органов или тканей (так называемые «ткани-мишени»), вызывая изменение их структуры или функции. Несмотря на то что у растений нет системы кровообращения, перемещение веществ в растении также возможно, и, следовательно, оправдано применение понятия «гормоны растений», или фитогормоны.

Фитогормоны, или гормоны растений, — это физиологически активные вещества, образующиеся в растениях главным образом в активно растущих тканях, например на верхушках стеблей и корней, и регулирующие их рост и развитие. Отсюда их второе название — ростовые вещества.

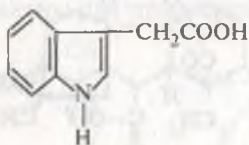
К природным фитогормонам относят соединения пяти основных типов: ауксины, гиббереллины, цитокинины, абсцизовая кислота и этилен. Первые три являются стимуляторами роста и развития растений, последние два — ингибиторами.

Система фитогормонов у растений служит единственным регулятором, обеспечивающим целостность функционирования организма. Важнейшими признаками фитогормонов являются: способность перемещаться от места образования к месту действия; регуляторное влияние на биосинтез ферментов и белков; универсальное распространение среди высших растений. Как правило, все типы фитогормонов затрагивают почти все фазы развития растения — де-

ление и растяжение клеток, рост стебля, листьев, корней и плодов, образование цветков и семян, увядание, покой семян, ответную реакцию растения на внешние стрессовые условия. В то же время на разных стадиях развития у растения изменяется содержание фитогормонов в различных органах и тканях, а также чувствительность разных органов и тканей к фитогормонам.

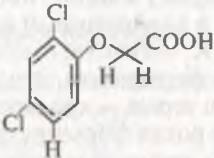
АУКСИНЫ

По химическому строению ауксины являются производными индола. Наиболее известный ауксин — индолил-3-уксусная кислота (ИУК):



Ее биохимический предшественник — аминокислота триптофан. ИУК стимулирует рост стеблей, листьев и корней, вызывает их изгибы, а также усиливает образование корней у черенков. Основная реакция растения на ИУК — растяжение клеток. Проникая внутрь клетки, ИУК или другой ауксин связывается с белком в комплексе. В этом комплексе протекает синтез ферментов, способных делать клеточную стенку пластичной, разрывая целлюлозные и пектиновые полимеры клеточной стенки. Это облегчает растяжение растущей клетки под действием внутреннего давления — тургора.

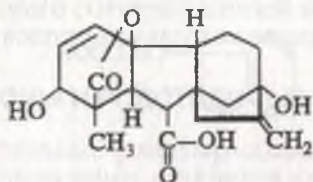
Ауксины и их синтетические аналоги применяют в сельском хозяйстве, в частности для предуборочного опадения плодов. С этой целью используют калиевую соль нафтилуксусной кислоты. Клетки плода увеличиваются в размерах, начиная синтезировать ферменты, разрушающие клеточную стенку в так называемой отделительной зоне плодов, в черешке плода образуется механически ослабленный участок, происходит надлом, и плод отрывается от растения. Производные ауксинов, применяемые в высоких дозах, являются гербицидами, например 2,4-дихлорфеноксиуксус-

ная кислота (гербицид 2,4-Д):  . Это соединение

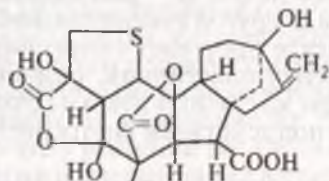
также обладает очень многими, хотя и не всеми свойствами ауксинов, но только при использовании его в соответствующих (минимальных) дозах.

ГИББЕРЕЛЛИНЫ

По химическому строению гиббереллины — производные тетрациклических дитерпеноидных кислот. Наиболее известны три разновидности гиббереллинов: ГА₁, ГА₂ и ГА₃, имеющие одинаковый молекулярный скелет, но отличающиеся друг от друга по типу, числу и расположению функциональных групп. В малых концентрациях они широко распространены в высших растениях, проявляя себя как регуляторы роста. Известно (по Т. Гудвину и Э. Мерсеру, 1986) свыше 50 природных гиббереллинов. Один из наиболее активных ГА₃ (гибберелловая кислота) имеет строение:



Гиббереллиновая активность обнаружена во всех частях высших растений, включая побеги, корни, листья, бутоны, пестики, тычинки и семена. В незрелых семенах обнаружены более сложные производные гиббереллинов, например гибберетион:



Образование сложных форм гиббереллинов по мере созревания семян и плодов сопровождается снижением их активности, тогда как при прорастании семян или при цветении малоактивные формы превращаются в активные. Наиболее характерный физиологический эффект гиббереллинов — ускорение роста стебля (у корня прирост меньше) за счет как деления, так и растяжения клеток, хотя, по данным некоторых исследователей, ускорения деления клеток под действием гиббереллинов не происходит. Установлено, что в прорастающих семенах (зерне) злаков гиббереллины, образующиеся в зародыше, переходят в алейроновый слой и эндосперм, где индуцируют образование тРНК, ответственной за биосинтез α -амилазы и других гидролитических ферментов. Это приводит к быстрой мобилизации запасных веществ зерна — крахмала путем гидролиза его до сахаров, необходимых для роста формирующегося проростка.

Гиббереллины применяют в сельском хозяйстве для увеличения урожайности бессемянных сортов винограда и для повышения всхожести семян, так как под влиянием гиббереллинов покой семян прерывается. Обработка зерна озимых злаков препаратами гиббе-

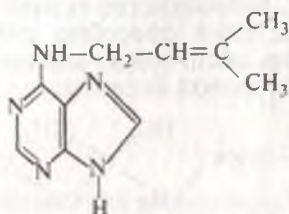
реллинов заменяет яровизацию, а у карликовых сортов растений вызывает способность к росту стебля.

Доза гиббереллина, необходимая для ускорения цветения растения, колеблется от 3 до 100 мкг на одно растение в зависимости от его вида.

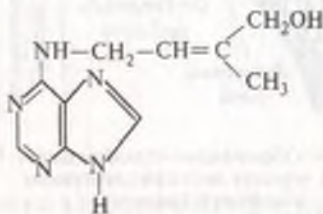
Механизм стимулирующего действия гиббереллинов на ростовые процессы растений, по-видимому, аналогичен предполагаемому механизму ростового действия ауксинов.

ЦИТОКИНИНЫ

По химическому строению цитокинины — производные аминопурина. Наиболее известны два природных цитокинина:



6-(4-Гидрокси-3-метил-
транс-2-бутениламино-
пурин), или зеатин



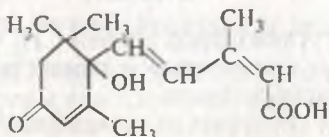
6-(3-Метил-2-бутениламино)-
пурин

Зеатин присутствует в незрелых семенах кукурузы, семяпочках хлопчатника, кокосовом молоке. Описано 12 различных цитокининов. Они синтезируются главным образом в растущих клетках тканей корня, затем поступают в побеги и регулируют обмен веществ в надземных органах растения.

Цитокинины стимулируют деление клеток в семядолях и способствуют прорастанию семян. Кроме того, цитокинины задерживают старение, интенсифицируют движение метаболитов, нарушают покой семян. Природные цитокинины присутствуют во всех видах тРНК, которые соответствуют кодомам мРНК с начальной буквой U (урацил). Синтетические аналоги цитокининов, например 6-бензил-аминопурин, применяют для получения рассады ценных овощных культур и цветов с использованием методов культуры тканей.

АБСЦИЗОВАЯ КИСЛОТА

По химическому строению абсцизовая кислота — это изопреноид:



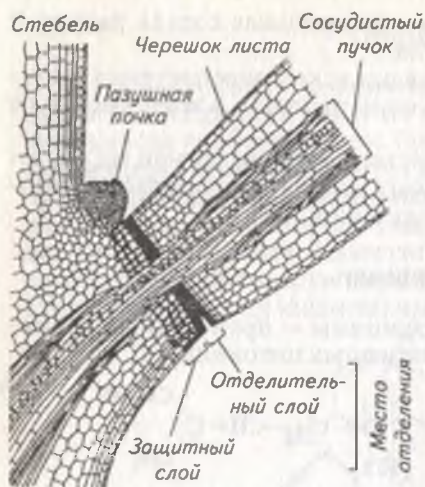
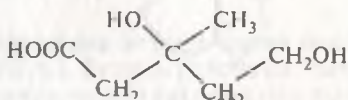


Рис. 140. Образование отделительного слоя на черешке листа под действием абсцизовой кислоты

Абсцизовая кислота — природный ингибитор роста. Она способствует состоянию *покоя* листьев и почек, ускоренному старению, замедлению прорастания семян (отсюда ее второе название — дормин), ускоряет образование отделительного слоя при опадении плодов и листьев, тормозит рост отрезков стеблей (рис. 140). Абсцизовая кислота накапливается осенью в семенах и почках.

Большинство тканей высших растений способно синтезировать абсцизовую кислоту из мевалоновой кислоты:



Синтез абсцизовой кислоты из мевалоновой обнаружен в зародышах и семядолях, в стеблях и листьях тропического растения авокадо, в корнях подсолнечника, в эндосперме и зародыше пшеницы.

Абсцизовая кислота, подавляя рост растений, по-видимому, блокирует некоторые этапы процесса транскрипции с образованием мРНК и трансляции мРНК в белок. По-видимому, таким образом абсцизовая кислота подавляет синтез ограниченного числа специфических видов мРНК, например контролирующих синтез α -амилазы в клетках алейронового слоя ячменя, синтез протеазы и изоцитратлиазы в зародышах семян хлопчатника. Кроме того, абсцизовая кислота способствует закрыванию устьиц листьев, таким образом она влияет на проницаемость ионов калия и протонов водорода сквозь клеточные мембраны. В результате блокирования выхода протонов водорода из клетки (блокирования «водородного насоса») осмотическое давление в клетке снижается и устьичные щели смыкаются — происходит закрывание устьиц листьев.

Препараты абсцизовой кислоты используют в качестве дефолиантов и ингибиторов роста. Токсичность ее для крыс ЛД > 400 мг/кг.

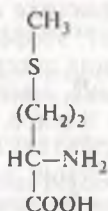
ЭТИЛЕН

Ненасыщенный углеводород этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ всегда образуется в незначительных количествах в тканях растений как промежуточный продукт обмена веществ.

В наибольших количествах этилен образуется в стареющих или

созревающих тканях растений, а также в незрелых тканях, которые быстро делятся или растягиваются. Зрелые ткани продуцируют значительно меньше этилена. В то же время ткани растений всех возрастов продуцируют большое количество этилена в ответ на механические повреждения тканей, низкие температуры, дефицит воды или другие стрессовые ситуации.

Содержащийся в плодах, цветках, листьях, стеблях и корнях растения этилен является антагонистом ауксинов. Под действием этилена замедляется рост клеток и они быстрее стареют, ускоряется созревание и опадение плодов, а также листьев. Предшественником этилена является аминокислота метионин:



В процессе превращения метионина в этилен CH_3-S -группа остается в ткани и вновь включается в синтез метионина, муравьиная кислота, образующаяся при превращении метионина в этилен, дает молекулу CO_2 , а аминогруппа — NH_4^+ .

Способность этилена ускорять созревание сочных плодов была известна уже в течение многих лет. Под влиянием этилена ускоряется размягчение тканей, гидролиз запасных соединений, происходит изменение окраски (пигментации) и аромата, а также уровня дыхания хранящихся плодов. Плоды разных типов значительно различаются реакцией на этилен. У некоторых плодов внутриклеточное содержание этилена возрастает перед созреванием, например у дыни — в 3 раза, в результате синтеза этилена в самом плоде. У плодов авокадо и манго этилен накапливается в плодах после их отделения от растения. У некоторых видов банана концентрация этилена, необходимая для созревания, достигается в плодах уже в незрелом состоянии, хотя плод остается к нему нечувствительным вплоть до созревания. У плодов томатов, дынь образование этилена происходит в период фазы созревания и не зависит от того, остаются они на растении или сорваны.

Этилен отличается высокой летучестью, поэтому образованный одним растением этилен может влиять на рост расположенных рядом растений.

Способность этилена легко окисляться до этиленгликоля под воздействием KMnO_4 используется в сельском хозяйстве для удаления его из атмосферы контейнеров, в которых транспортируют плоды или цветы. Для этого в контейнеры помещают силика-

гель, пропитанный KMnO_4 , в результате чего этилен окисляется и скорость созревания (перезревания) плодов и раскрытия цветов снижается.

Механизм действия этилена на молекулярном уровне неясен, хотя установлено, что он обратимо связывается с белком в мембранах эндоплазматического ретикулума и аппарата Гольджи развивающихся семядолей семян и таким образом, включаясь в мРНК, стимулирует синтез ферментов, изменяющих структуру клеточной стенки.

При регулировании ряда биохимических процессов в растении этилен действует совместно с абсцизовой кислотой.

В сельскохозяйственной практике используют этилен или продуцирующий этилен препарат этефон (2-хлорэтилфосоновая кислота) для усиления выделения латекса каучуконосов, ускорения созревания сахарного тростника, цветения ананасов, а также для усиления природной окраски плодов. Кроме того, при обработке растений этефоном (в виде аэрозоля) подавляется рост стебля растения, синхронизируется цветение ананасов. В питомнике или плантации увеличивается число боковых побегов у зерновых, бобовых и овощных растений.

РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Помимо фитогормонов известен целый ряд соединений, продуцируемых водорослями, грибами и другими низшими формами растений, микроорганизмами, а также высшими растениями, которые подавляют или усиливают рост высших растений и образование их органов и тканей.

Среди соединений, образуемых микроорганизмами, усиливающих рост высших растений, известны котиленины — химические соединения, продуцируемые микрогрибами вида *Cladosporium*. Они усиливают рост семядолей редиса, огурцов и китайской капусты. Аналогичное действие оказывает склерин, продуцируемый мицелием гриба вида *Sclerotinia libertiana*. Он также вызывает усиление активности ферментов липазы в прорастающих семенах клещевины и α -амилазы в прорастающих семенах риса.

Антагонистами индолилуксусной кислоты являются фенолкарбоновые кислоты, в том числе хлорогеновая, галловая, коричная, салициловая, кофейная и другие, широко распространенные в высших растениях. По-видимому, их роль в растении заключается в регулировании содержания в тканях ауксинов.

Аналогичное действие — ингибирование ауксинов путем окислительного декарбоксилирования индолилуксусной кислоты оказывают флавоноиды и кумарины, также широко распространенные в высших растениях. По механизму действия эти соединения противоположны стимуляторам роста — ауксинам, гиббереллинам и цитокининам.

Синтетические соединения типа фитогормонов, оказывающие ингибирующее действие на высшие растения, являются действующим началом ретардантов — химических соединений, уменьшающих длину и увеличивающих толщину стебля злаков (для уменьшения их полегания перед уборкой); дефолиантов, вызывающих опадение листьев, и дессикантов, подсушивающих растение на корню для облегчения машинной уборки урожая (например, для сбора хлопка), и, наконец, гербицидов, применяемых для уничтожения сорняков.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения, входящие в состав растений, относятся к первичным метаболитам?
2. На какие группы подразделяют алкалоиды?
3. Какие отличия существуют между истинными алкалоидами, протоалкалоидами и псевдоалкалоидами?
4. Какие алкалоиды находят применение в пищевой технологии и сельском хозяйстве?
5. На какие группы подразделяют фенольные соединения растений?
6. Какие группы флавоноидов ответственны за изменение цвета плодов при консервировании?
7. Какие фенольные соединения относят к группе полимерных?
8. Какие соединения относят к фитогормонам?
9. Почему ауксины и гербицид 2,4-Д имеют близкое химическое строение и свойства?
10. Каким образом абсцизовая кислота ускоряет опадание листьев растений?
11. Чем можно объяснить усиление синтеза этилена растениями под влиянием стрессовых воздействий?
12. Какие фитогормоны являются взаимными антагонистами?
13. Как можно сохранить плоды, предназначенные для перевозки на большие расстояния, от перезревания под влиянием этилена?
14. Какие соединения, продуцируемые микроорганизмами, относятся к ростовым веществам?
15. Какие ростовые вещества находят применение в сельском хозяйстве?
16. В каких процессах пищевой технологии возможно применение синтетических фитогормонов?

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ (СИ)

Таблица 1

Наименования и обозначения основных единиц СИ

Величина	Единица	Обозначение
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Термодинамическая температура	кельвин	К
Сила света	кандела	кд
Количество вещества	моль	моль
Телесный угол	стерадиан	ср

Таблица 2

Производные единицы СИ, имеющие собственные наименования

Величина	Единица	Обозначение	Выражение в единицах системы СИ
Работа, энергия, количество теплоты	джоуль	Дж	$\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$; $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$
Сила	ньютон	Н	$\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-1}$
Мощность	ватт	Вт	$\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3} = \text{Дж} \cdot \text{с}^{-1}$
Количество электричества	кулон	Кл	$\text{А} \cdot \text{с}$
Электрический потенциал	вольт	В	$\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}$; $\text{В} \cdot \text{А}^{-1}$
Световой поток	люмен	лм	$\text{кд} \cdot \text{ср}$
Освещенность	люкс	лк	$\text{кд} \cdot \text{ср} \cdot \text{м}^{-2}$ или $\text{лм} \cdot \text{м}^{-2}$
Площадь	квадратный метр	м^2	
Объем	кубический метр	м^3	
Плотность	килограмм на кубический метр	$\text{кг} \cdot \text{м}^3$	

Таблица 3

Специальные единицы, временно допускаемые к применению

Величина	Единица	Обозначение	Перевод в единицы СИ
Длина	ангстрем	Å	$10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$
Длина	микрометр	мкм	$10^{-6} \text{ м} = 10^{-3} \text{ мм} = 1 \text{ мкм}$
Объем	литр	л	$10^{-3} \text{ м}^3 = 1 \text{ дм}^3$
Масса	тонна	т	10^3 кг
Давление	миллиметр ртутного столба	мм рт. ст.	$10^2 \text{ мм рт. ст.} = 13,3 \text{ кПа}$

Таблица 4

Приставки и множители для дольных и кратных единиц СИ

Используются для указания десятичных долей основных и производных единиц СИ

Множитель	Приставка	Обозначение
$0,000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-12}$	пико	п
$0,000\ 000\ 001 = 10^{-9}$	нано	н
$0,000\ 001 = 10^{-6}$	микро	мк
$0,001 = 10^{-3}$	милли	м
$1000 = 10^3$	кило	к
$1\ 000\ 000 = 10^6$	мега	М
$1\ 000\ 000\ 000 = 10^9$	гига	Г
$1\ 000\ 000\ 000\ 000 = 10^{12}$	тера	Т

Изд-во МГУ, 1990. —

Советская энцикло-

пед. К. Ф. Блиновой,

с англ. Е. Ю. Кры-

англ. И. Г. Дуниной.

Т. 1. 368 с.; Т. 2. 325 с.;

Пер. с англ. А. О. Га-

1986. — Т. 1. 393 с.; Т. 2.

— Высшая школа, 1986. — 503 с.

Борисова, М. Д. Гроздо-

Т. 1. 368 с.; Т. 2. 320 с.

Берг, Д. Льюис и др. —

Н. М. Руткевич и др. —

Пер. с

— Высшая школа, 1989. — 495 с.

— М.: Агропромиз-

Современная ботаника/Пер. с англ.

— М.: Мир, 1990. — Т. 1.

У. Эдмунд и др.; Пер. с англ.

— 544 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абсцизовая кислота (АБК) 348, 351, 352
Авенастерол 211
Автотрофные организмы 10, 217
Аденозинтрифосфат (см. АТФ) 26, 31, 43, 51, 52, 88, 218, 269, 270
Азот атмосферы 287, 289, 290
— круговорот в природе 289, 290
Азотфиксация 287, 288, 289
Активация аминокислот 320
Активность
— ферментов 105, 106
— оптическая 335
— влияние активаторов и ингибиторов 112, 113
— — — кислотности среды 111
— — — температуры 110, 111
Аланин 54, 55, 59, 292, 331
Алейроновые зерна (см. Белковые тела)
Алкалоиды 333, 334
Аллостерические ферменты 113
Алкогольдегидрогеназа 108, 254
Альбумины 75, 77
Альдозы 164, 169, 175
Амигдалин 171, 172
 α - и β -Амилазы 247
Амилоза 39, 40, 184, 195, 247
Амилопектин 39, 40, 184, 186, 195, 247
Амилопласты 21, 30, 185
Аминокислоты 53—60
Аминопептидазы 328
Аминотрансферазы 294, 298, 301
Аммиак 287, 291
Анабазин 337
Анаболические процессы 216
Анаэробное дыхание 88, 248
Анаэробные организмы 10
Аномеры 169, 187
Анопласт 19
Антоцианидины 345
Антоцианы 345
Антраниловая кислота 338
Апофермент 100
Арабинаны 193
Аргиназа 310
Аргинин 56, 61, 76
— синтез 306
Аскорбатоксидаза 130, 131

Аскорбиновая кислота 129, 160—163
Аспарагин 55, 56, 292, 295, 296
Аспарагиновая кислота 56, 107, 292
Ассоциации белков 77
— липидов 213—215
— углеводов 195, 196
АТФ (см. Аденозинтрифосфат) 26, 31, 43, 51, 52, 88, 218, 269, 270
Атропин 338, 339
Ауксины 348, 349
Ацетилкофермент А (ацетил-CoA) 157, 256, 257, 259, 265, 266, 278
Ацилпереносящий белок (АСР) 281, 284
Аэробное дыхание 254
Аэробные организмы 10

Б

Белки 49, 50, 51
— глобулярные 67, 70
— защитные 53
— олигомерные 69—71
— простые 75, 77
— сложные 75, 76
— ферменты 22, 93
— фибриллярные 67, 70, 76, 77, 81, 82
Белково-липидные мембраны 24—26
Белковые тела 37, 38
Бензойная кислота 341
Бергаптол 343
Бери-бери заболевание 148
Бетаин 333
Беталанины 337
Бетанидин 337
Биомембраны клеток 14, 23, 25, 43, 48, 51, 215
Биосфера 216
Бислой липидный 18, 214, 215
Брассикастерол 211
Брожение 6, 241
Бромелаин 326

В

Вакуоль 12, 13, 15, 20, 33
Валин 55, 66, 69, 295
Ванилин 194, 336, 342
Ван-Слейка метод 59
Вербаскоза 165
Взаимодействия гидрофобные 66

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Березин И. В., Савин Ю. В. Основы биохимии. — М.: Изд-во МГУ, 1990. — 245 с.
- Биологический энциклопедический словарь. — М.: Советская энциклопедия, 1986. — 831 с.
- Ботанико-фармакогностический словарь/Под ред. К. Ф. Блиновой, Г. П. Яковлева. — М.: Высшая школа, 1990. — 272 с.
- Бохински Р. Современные воззрения в биохимии/Пер. с англ. Е. Ю. Крынецкого, Н. Ф. Крынецкой. — М.: Мир, 1987. — 544 с.
- Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология/Пер. с англ. И. Г. Дуниной, В. И. Мельгунова, М. С. Морозовой и др. — М.: Мир, 1990. — Т. 1. 368 с.; Т. 2. 325 с.; Т. 3. — 376 с.
- Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений/Пер. с англ. А. О. Ганаго, Р. А. Звягильской, Ж. В. Успенской и др. — М.: Мир, 1986. — Т. 1. 393 с.; Т. 2. 312 с.
- Кретович В. Л. Биохимия растений. — М.: Высшая школа, 1986. — 503 с.
- Ленинджер А. Основы биохимии/Пер. с англ. В. В. Борисова, М. Д. Гроздовой, С. Н. Преображенского. — М.: Мир, 1985. — Т. 1. 367 с.; Т. 2. 368 с.; Т. 3. 320 с.
- Молекулярная биология клетки/Б. Альбертс, Д. Брей, Дж. Льюис и др. — 2-е изд., перераб./Пер. с англ. В. П. Коржа, Н. В. Сониной, Н. М. Руткевич и др. — М.: Мир, 1994. — Т. 1. 517 с.; Т. 2. 539 с.; Т. 3. 504 с.
- Мусил Я., Новакова О., Кунц К. Современная биохимия в схемах/Пер. с англ. С. М. Аवासвой, А. А. Байкова. — М.: Мир, 1981. — 216 с.
- Николаев А. Я. Биологическая химия. — М.: Высшая школа, 1989. — 495 с.
- Растительный белок/Пер. с франц. В. Г. Долгополова. — М.: Агропромиздат, 1991. — 684 с.
- Рейн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника/Пер. с англ. В. Н. Гладковой, М. Ф. Даниловой, Ч. М. Кислюк и др. — М.: Мир, 1990. — Т. 1. 348 с.; Т. 2. 344 с.
- Справочник биохимика/Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот и др.; Пер. с англ. В. Л. Друцы, О. Н. Королевой. — М.: Мир, 1991. — 544 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абсциссовая кислота (АБК) 348, 351, 352
 Авенстерол 211
 Автотрофные организмы 10, 217
 Аденозинтрифосфат (см. АТФ) 26, 31, 43, 51, 52, 88, 218, 269, 270
 Азот атмосферы 287, 289, 290
 — круговорот в природе 289, 290
 Азотфиксация 287, 288, 289
 Активация аминокислот 320
 Активность
 — ферментов 105, 106
 — оптическая 335
 — — влияние активаторов и ингибиторов 112, 113
 — — — кислотности среды 111
 — — — температуры 110, 111
 Аланин 54, 55, 59, 292, 331
 Алейроновые зерна (см. Белковые тела)
 Алкалоиды 333, 334
 Аллостерические ферменты 113
 Алкогольдегидрогеназа 108, 254
 Альбумины 75, 77
 Альдозы 164, 169, 175
 Амигдалин 171, 172
 α - и β -Амилазы 247
 Амилоза 39, 40, 184, 195, 247
 Амилопектин 39, 40, 184, 186, 195, 247
 Амилопласты 21, 30, 185
 Аминокислоты 53—60
 Аминопептидазы 328
 Аминотрансферазы 294, 298, 301
 Аммиак 287, 291
 Анабазин 337
 Анаболические процессы 216
 Анаэробное дыхание 88, 248
 Анаэробные организмы 10
 Аномеры 169, 187
 Анопласт 19
 Антоцианидины 345
 Антоцианы 345
 Антраниловая кислота 338
 Апофермент 100
 Арабинаны 193
 Аргиназа 310
 Аргинин 56, 61, 76
 — синтез 306
 Аскорбатоксидаза 130, 131

Аскорбиновая кислота 129, 160—163
 Аспарагин 55, 56, 292, 295, 296
 Аспарагиновая кислота 56, 107, 292
 Ассоциации белков 77
 — липидов 213—215
 — углеводов 195, 196
 АТФ (см. Аденозинтрифосфат) 26, 31, 43, 51, 52, 88, 218, 269, 270
 Атропин 338, 339
 Ауксины 348, 349
 Ацетилкофермент А (ацетил-CoA) 157, 256, 257, 259, 265, 266, 278
 Ацилпереносящий белок (ACP) 281, 284
 Аэробное дыхание 254
 Аэробные организмы 10

Б

Белки 49, 50, 51
 — глобулярные 67, 70
 — защитные 53
 — олигомерные 69—71
 — простые 75, 77
 — сложные 75, 76
 — ферменты 22, 93
 — фибриллярные 67, 70, 76, 77, 81, 82
 Белково-липидные мембраны 24—26
 Белковые тела 37, 38
 Бензойная кислота 341
 Бергаптол 343
 Бери-бери заболевание 148
 Бстаин 333
 Беталанины 337
 Бетанидин 337
 Биомембраны клеток 14, 23, 25, 43, 48, 51, 215
 Биосфера 216
 Бислой липидный 18, 214, 215
 Брассикастерол 211
 Брожение 6, 241
 Бромелайн 326

В

Вакуоль 12, 13, 15, 20, 33
 Валин 55, 66, 69, 295
 Ванилин 194, 336, 342
 Ван-Сляка метод 59
 Вербаскоза 165
 Взаимодействия гидрофобные 66

Витамины 136, 137
 — группы А 138, 163
 — — В 147
 — — В₁ 147, 148, 150
 — — В₂ 100, 101, 150, 151
 — — В₆ 150, 152, 153
 — — РР 116, 155, 156
 — — С 100, 160—162
 — — D 141—144
 — — Е 144, 197
 — — К 146, 147, 197
 Вода 22, 46, 218
 Воски 197, 204
 Вторичная стенка клетки 21—23, 67, 69
 Вторичная структура белков 67—70
 — — нуклеиновых кислот 78, 80, 83—85
 — — полисахаридов 195
 Выделение белков-ферментов 102
 Высаливание белков 74, 103

Г

Галактаны 193, 194
 Галактоза 165, 167, 191, 206, 207
 Галактоманнаны 188
 Галловая кислота 342, 354
 Галлотаннины 356
 Гем, строение 123—125, 135, 268
 Гемицеллюлозы 165, 190, 191
 Гербициды 348, 349, 355
 Геспердин 342
 Гетеротрофные организмы 10
 Гиббереллин 348, 350, 351
 Гидробензойная кислота 341, 342
 Гидролазы 114
 Гидролиз
 — белков 325
 — крахмала 246
 — липидов 274, 275
 Гидрофильность белков 73
 Гидрохинон 128
 Гистидин 57, 59, 292, 295, 335, 338
 Гистоны 76
 Гликоген растительный 165
 Гликозидазы 109, 171, 172
 Гликозиды 170, 172, 173, 197, 215
 Гликолиз 246, 248, 253, 264
 Гликолипиды 196, 206, 208
 Глиоксисомы 13, 35, 36
 Глицин 54, 69, 169
 Глобулины 75, 77
 Глутамин 56, 292, 295, 314
 Глутаминовая кислота 56, 292, 294
 Глюкоза 98, 167, 168, 170, 181, 185, 190
 Глюкозидаза 108, 109, 126—128
 Глютелины 77, 126—128
 Гольджи аппарат (см. Тельца Гольджи)
 17, 18, 34
 Гормоны 348, 349
 Госсипол 197, 209

Группа простетическая 76
 Гуанин 80
 Гуанозин 90

Д

Двойная спираль ДНК 7, 79, 80, 82—84
 Дегидрогеназы анаэробные 116—119
 — аэробные 116, 120, 121
 Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) 27, 28, 51, 76, 317
 Декстрины 247, 248
 Денатурация белков 71—73, 110, 111
 — ферментов 102, 103, 105, 110, 111, 129, 131
 Десатурация жирных кислот 285
 Дессиканты 355
 Диктиосомы 35
 Дисахариды 182, 183, 184, 194
 Диссимилиация аминокислот 340
 Дитерпены 197, 209
 Дыхание 241, 334
 Дыхательные коэффициенты 242, 243

Ж

Железосерные белки 122—124, 268
 Жирные кислоты 200, 201
 — — биосинтез 281
 — — α -окисление 280
 — — β -окисление 275

З

Запасные белки 21
 — липиды 198
 — углеводы 184
 — отложения фосфора 34
 Зсатин 351
 Зсин кукурузы 61, 76

И

Изолейцин 54, 55, 61, 66
 — синтез 295
 Изопрен 198, 208
 Изопреноиды 198, 208, 221, 351
 Изоэлектрическая точка аминокислот 58
 — — белков 73
 Инвертный сахар 183
 Ингибирование ферментов 112, 113, 129
 Индол 349
 Индолилуксусная кислота (ИУК) 349
 Индолные алкалоиды 336
 Инициация синтеза белка 322, 323
 Интенсивность дыхания 48, 49, 243
 Инулин 187, 188
 Йодное число жира (масла) 203, 204

К

Кадаверин 322, 326, 331, 332, 336
 Камеди 194

Кампестерол 211
 Кансаинин 236
 Карбоксипептидаза 99, 329
 Каротиноиды 28, 128, 129, 211, 223
 Катал 106
 Каталаза 13, 108, 126, 127, 135, 136
 Каучук 211, 212
 Кверцитин 345
 Кератин шерсти 70
 Кетозы 169
 Кислота
 — антраниловая 338
 — аскорбиновая 131, 160—162
 — аспарагиновая 56, 107, 294, 331
 — бензойная 341
 — галловая 354
 — гидроксибензойная 332, 342
 — глутаминовая 147
 — индолилуксусная (ИУК) 349—354
 — кофейная 342, 354
 — лимонная 257
 — линолевая 201, 202, 210
 — линоленовая 201, 202, 210
 — мевалоновая 352
 — ненасыщенные жирные 201
 — неохлорогеновая 342, 343
 — нуклеиновые 164
 — олеиновая 199, 201, 202, 210
 — пальмитиновая 200, 202, 210, 279
 — пантотеновая 156, 157
 — полигалактуронозная 191, 193
 — рицинолевая 201
 — стеариновая 199, 202
 — тетрагидрофолиевая 160
 — фолиевая 158, 159
 — хлорогеновая 342, 343, 354
 — шикимовая 181
 — шавельско-уксусная 257, 262
 — эруковая 201
 — яблочная 255, 258, 261
 — янтарная 255, 258, 259
 Кислотное число жира (масла) 203
 Клетка 10, 14, 15
 Ковалентная связь 62
 Код генетический 321
 Кодеин 337
 Кодоны 322
 Кокаин 338, 339
 Колхицин 338
 Конкурентное ингибирование ферментов 112
 Константа Михаэлиса (см. Уравнение Михаэлиса — Ментен)
 Кофактор 100, 101
 Кофеин 338, 341
 Кофермент А (CoA) 7, 89, 90, 91, 156
 — Q 157, 256, 257
 Коферменты 100, 101
 Крахмал 39, 184, 240, 247
 Крахмальное зерно 38, 39

Кресты 30, 31
 Критическая влажность 244
 Ксантофилл 223
 Ксиланы 195
 Кукурбитацин 197, 210
 Кумарин 342, 354
 Кутин 23
 Кураре, алкалоиды 337, 339

Л

Лактоза 184
 Леван 187, 188
 Лейкоантоцианы 344
 Лейкопласты 21, 30
 Лейцин 66, 69
 — синтез 295, 297
 Лиазы 114
 Лиганды 96
 Лигнаны 348
 Лигнин 194, 347
 Лизин 69, 70, 332, 337
 — синтез 301, 304
 Лиотропные ряды 75
 Липазы 37, 274, 275
 Липидные бислои 214, 215
 — сферосомы 35, 37
 Липиды ацильные 196
 — запасные 198, 212, 213
 — мембран 198
 — нейтральные 202
 — неомыляемые 197
 — полярные 204
 Липоксигеназа 132—134

М

Макроэлементы 42
 Магний 42, 113
 Малонил-CoA 283
 Мальтоза 183, 247, 248
 Маннаны 191
 Манноза 98, 167
 Марганец 41, 319, 321
 Матрица 270, 317, 319—321
 Медь 42, 113, 129, 131
 Меланины 129, 347
 Меланоидиновая реакция 61, 176—179
 Мембрана плазматическая 23
 Менахиноны 146
 Метаболизм 216, 334
 Метаболиты вторичные 334
 — первичные 334
 Металлоферменты 93
 Метионин 55, 65, 66, 69, 353
 — синтез 305, 306
 Микротельца 18, 35
 Микротрубочки 37
 Микрофибриллы 22, 188
 Микрофиламенты 37

Микроэлементы 41
Митохондрии 11, 12, 22, 30, 217, 236, 270, 294
Мицеллы 48
Модель жидкостно-мозаичная 21
Молибден 42, 289
Моносахариды 164—166, 181
Монотерпены 197, 209
Морфин 337, 339
Мочевина 6, 72
Мультиферментный комплекс 30, 282

Н

Нарингенин 345
Нафтохинон 344
Незаменимые аминокислоты 61
— жирные кислоты 246
Необратимая денатурация белков 72
Необратимое ингибирование ферментов 112
Неомыляемые липиды (см. Липиды неомыляемые) 197
Нсциклический перенос электронов 223—225
Никотин 335
Никотинамидадениндинуклеотид (NAD) 91, 92, 101, 116, 125
— фосфат (NADP) 91, 92, 101, 117, 218, 223
Нингидриновая реакция 59
Нитратредуктаза 291
Нитрогеназный комплекс 288
Нитрифицирующие бактерии 290
Нуклеосомы 87
Нуклеотиды 52, 295

О

Обратимая денатурация белков (см. Денатурация белков)
Обратимое ингибирование ферментов 71—73, 111
Оказки фрагменты 317
 α -Окисление жирных кислот 218
 β -Окисление жирных кислот 275
Оксидоредуктазы 114, 116
Оксикоричные кислоты 342
Олигосахариды 165
Оризенин 76
Основания
— азотистос 80
— пиримидиновые 80
— пуриновые 80

П

Пальмитиновая кислота 201, 202
— синтез 282—284
Папаверин 337

Папаин 326, 327
Пектаты 195
Пектинаты 191, 194, 195
Пектиновые вещества 22, 165, 191—193
Пепсин 324
Пентозофосфатный путь 253, 254
Пептидные связи 62, 63, 66, 323
Первичная структура белков 64, 65, 67, 69
— — нуклеиновых кислот 78, 79
— — полисахаридов 195
Пероксидаза 134, 135
Пероксисомы 13, 35, 236
Пируватдекарбоксилаза 100, 108, 254
Плазмалемма 11, 12, 17, 18
Плазмодесмы 18, 20
Пластиды 19, 27
Пластохиноны 211, 224, 225, 334
Полиизопрены 211
Полирибосомы 87, 323
Полисахариды 21, 164—166
— запасные 185, 187
— микрофибриллярные 188
Политерпены 211
Полифенолоксилаза 128, 129, 130, 330
Порфирины 123
Правило Чаргаффа (см. Чаргаффа правило) 79
Провитамины
— А 139—141
— D 141—143
Прокариоты 9, 10
Проламины 75, 77
Пролин 56, 66, 76, 77
Пропластиды 17, 27
Протамины 56, 76, 77
Протоалкалоиды 335, 336
Протопласт 15, 17, 21
Псевдоалкалоиды 335

Р

C_3 -Растения 217
 C_4 -Растения 234
Реакции
— световые 218
— фотосинтеза темновые 227
Резерпин 337
Резорцин 341
Репликативный комплекс 318, 319, 338
Репликация ДНК 318, 319
Ретарданты 354, 355
Рибонуклеиновые кислоты (РНК) 27, 28, 51, 76, 78, 84—86, 317
— — биосинтез 319
— — матричные 84, 319
— — транспортные 84, 317
Рибосомы 17, 18, 32, 87, 317, 323, 325
Рибофлавин 150, 151
Родопсин 142

С

Сапонины 192, 211, 338
Сахароза 92, 165, 182, 183, 239, 240
Светособирающая антенна 218—220
Связь
— водородная 63—66, 189, 190
— дисульфидная 65, 68
Серин 54, 55, 205, 331—333
Сесквитерпены 197, 208, 209
Симпласт 19
Синигрин 171
Сирсневый альдегид 194
Ситостерол 211
Склерин 354
Слизи 165, 194
Соланидин 338, 339
Соланин 338

Специфичность действия ферментов
абсолютная 101, 107, 108
— — — относительная 108
— — — стереохимическая 108, 109
Спинастерол 211
Спорынья 337
Срединная пластинка 16, 17, 20
Стахиоза 165
Стеролы 197, 210
Стрихнин 337
Субстрат 96, 99
Сукцинат 121, 255, 261, 266
Сульфолипиды 207, 208
Сферосомы 35, 37, 213
Сфингофосфолипиды 205, 208

Т

Таннины 346, 347
Тельца Гольджи (см. Гольджи аппарат)
17, 18
Теобромин 338
Теофиллин 338
Терминация удлинения полипептид-
ной цепи 324
Терпены 197, 208, 209, 211
Тиаминпирофосфат 101, 142, 148, 260
Тимидин 90
Тимин 80
Тирозин 55, 69, 130, 335, 337
Токоферолы 144, 145
Томатидин 337, 338
Тонoplast 11, 12, 16
Трансаминирование аминокислот 153,
293, 297, 352
Транскрипция РНК 317, 319, 325
Трансляция 317, 321, 325
Трансферазы 114
Треонин 54, 55
— синтез 304, 305
Третичная структура белков 69, 70
— — нуклеиновых кислот 86

— — полисахаридов 195
Триацилглицеролы, биосинтез 280, 286
— гидролиз 274
— окисление 275, 280
Триптофан 57, 69, 97, 245, 332
— синтез 314
Триплеты 321
Тритерпены 197, 209, 210
Тургор клетки 34, 349

У

Убихинон 122, 123, 125, 210, 255, 267, 341
Уравнение Михаэлиса—Ментен 96—99
Урацил 80, 81, 351
Уридин 89, 90
Урушиол 341
Устьица 235, 238

Ф

Фазеолин 75
Фенилаланин 54, 55, 61
— синтез 310—314
Фенолы 310, 324
Фенольные соединения 340
— — классификация 340
— — ряда C_6 341
— — — C_6-C_1 341, 342
— — — C_6-C_2 342
— — — C_6-C_3 342, 343
— — — C_6-C_4 344
— — — $C_6-C_5-C_6$ 344
— — — $C_6-C_3-C_3-C_6$ 346
Ферменты 93, 113
Ферментсубстратный комплекс 96—99
Ферредоксин 224
Феррогем 124
Филлохиноны 146
Фитин 38
Фитогликоген 187
Фитогормоны 334, 348, 349
Фитол 197, 221
Фитомеланы 347
Фицин 326, 328
Флавоноиды 345
Флавинадениндинуклеотид (FAD) 92,
93, 101, 120, 125, 169, 256
Флавиномононуклеотид (FMN) 92, 101,
119—121, 125, 150, 169
Флавонолы 345
Формальдегид 59
Фосфолипиды 24, 107, 204, 205, 206, 286
Фосфорилирование окислительное 88,
89, 126, 255, 265, 267, 269, 271
Фотодыхание 35, 234—239
Фотосинтез 6, 217
— C_3 -типа 217, 227—234
— C_4 -типа 234—238
Фотосистема I 218, 219, 221

Фотосистема II 218, 219, 221
Фосфорилирование 126
— нециклическое 226
— циклическое 226, 227
Фототрофы 10
Фруктоза 167, 169, 170, 181, 230

Х

Хемотрофы 10
Химопаин 326, 327
Хлоропласты 11—13, 15, 17, 19—21, 27, 217, 219, 237
Хлорофилл 13, 20, 76, 217, 218, 221, 222
Холин 204, 205, 221, 333
Холофермент 100, 101
Хроматин 87
Хромопласты 21, 28, 30, 218
Хромосомы 26, 27, 87

Ц

Целлобиоза 184, 194
Целлюлоза 21, 103, 165, 188—190
Центр
— фермента активный 43, 101
— реакционный 101
Цереброзиды 208
Цианидин 345
Цианкобаламин 153, 154
Цианогенные гликозиды 171, 172
Цикл
— глиоксилатный 35, 264, 265
— Кальвина 176, 227
— Кребса (цикл лимонной кислоты, цикл ди- и трикарбоновых кислот) 257, 279
Циклоартенол 209
Циклопентанпергидрофенантрен 209, 210
Цистеин 56, 66, 69
Цитидин 90
Цитозин 80

Цитокинины 348, 351
Цитоплазма 15—17, 86, 231, 237
Цитоскелет клетки 36
Цитохром 123—125, 255, 266, 267
Цитохромоксидаза 13, 125, 266—268

Ч

Чаргаффа правило (см. Правило Чаргаффа) 79
Четвертичная структура белков 69, 71
— — нуклеиновых кислот 86
— — полисахаридов 196
Число йодное 203, 204
— кислотное 203
— омыления 203

Щ

Щавелево-уксусная кислота 257—259, 262

Э

Эллаготаннины 346, 347
Элонгация биосинтеза белков 324
Эндоплазматический ретикулум 15—18, 33
Эндосперм 35, 185
Эргоалкалоиды 336
Этилен (фитогормон) 352, 354
Этиопласты 28
Эукариоты 9, 10, 13
Эфедрин 335, 338
Эффектор (модулятор) 113

Ю

Юглон 344

Я

Ядро клетки 10, 15, 18, 26, 317
Ядрышко 16, 26, 118
— выделение 12, 13

КРАТКИЙ СЛОВАРЬ БИОХИМИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ

Автолиз. Распад содержащихся в растительном материале веществ под действием собственных ферментов после механического или какого-либо другого воздействия на материал, разрушивший его клеточную структуру.

Автотроф. Организм, способный синтезировать органические вещества из неорганических путем фото- или хемосинтеза.

Аденин. Пуриновое основание, входящее в состав ДНК, РНК и нуклеотидов ADP и ATP, NAD^+ и NADP^+ , FAD и FNM и некоторых других соединений.

Аденозинтрифосфат (АТФ). Нуклеотид, состоящий из аденина, сахара рибозы и трех фосфатных групп, является основным источником химической энергии в обмене веществ живых организмов. При гидролизе АТФ теряет один или два фосфата и превращается в ADP или AMP, высвобождая при этом энергию в доступной клетке форме.

Аденозиндифосфат (ADP) [см. Аденозинтрифосфат].

Азотистое основание. Азотсодержащая молекула со свойствами основания, т. е. молекула, способная присоединять атом водорода; азотистые основания (пуриновое и пиримидиновое) входят в состав нуклеиновых кислот.

Азотфиксация. Перевод атмосферного азота (N_2) в растворимую биологически доступную форму с помощью азотфиксирующих организмов.

Активный транспорт. Энергозависимый транспорт растворенного вещества через биомембрану в направлении его повышенной концентрации (против градиента концентрации).

Активный центр. Участок поверхности фермента, в котором молекула субстрата связывается и превращается в продукты реакции.

Акцептор электронов. Вещество, присоединяющее электроны в окислительно-восстановительной реакции.

Алейроновые зерна. Цитоплазматические гранулы, окруженные мембраной и содержащие запасные белки в клетках основных тканей семян. Другое название — белковые тела:

Алкалоиды. Азотсодержащие циклические соединения, синтезируемые растениями и оказывающие физиологическое воздействие на человека и животных. Примеры: никотин, кофеин, стрихнин.

Аллостерическое взаимодействие. Изменение пространственной конфигурации белковой молекулы (чаще белковой молекулы фермента) в результате присоединения к ней другой молекулы, не являющейся субстратом. Белок при этом приобретает, как правило, новые свойства.

Аллостерические ферменты. Регуляторные ферменты, каталитическая активность которых изменяется при нековалентном связывании специфического вещества не в каталитическом (активном) центре, а в другом участке молекулы фермента.

Аллостерический центр. Специфический участок на поверхности молекулы аллостерического фермента (отличный от активного центра), с которым связывается молекула специфического вещества (эффектора).

Альдоза. Простой сахар, в котором карбонильная группа расположена на конце углеродной цепи.

Аминокислоты. Алифатические, ароматические или гетероциклические карбоновые кислоты с аминогруппой в α -положении; мономеры белков.

Аминотрансферазы. Группа ферментов, катализирующих перенос аминогруппы от одного соединения к другому.

Амфипатическое соединение. Соединение, молекула которого содержит как полярные, так и неполярные области.

Амфотерное соединение. Соединение, выполняющее роль либо кислоты, либо основания, т. е. способное быть и донором, и акцептором протонов.

Аюмеры. Два стереоизомера одного сахара, отличающиеся только по расположению разных атомов и групп относительно карбонильного (аномерного) атома углерода.

Антикодон. Специфическая последовательность из трех нуклеотидов в тРНК, комплементарная кодону для аминокислоты в мРНК.

Антоцианы. Пигменты из группы флавоноидов красного, фиолетового и голубого цвета.

Ассимиляты. Первичные органические вещества, образующиеся в хлоропластах при фотосинтезе.

АТР-аза. Фермент, гидролизующий АТР до АДФ и фосфата в процессах, требующих затрат энергии.

АТР-синтетаза. Ферментный комплекс, осуществляющий синтез АТР из АДФ и фосфата в ходе окислительного фосфорилирования на внутренней мембране митохондрии.

Ауксин. Вещество, регулирующее рост растений, контролирует удлинение клеток проростка.

Белок. Сложное органическое соединение, полимер, состоящий из одной или нескольких полипептидных цепей, каждая из которых содержит 100 и более аминокислотных остатков, соединенных пептидными связями. Для каждого белка характерны определенная последовательность аминокислотных остатков в полипептидных цепях и молекулярная масса.

Биосфера. Вся живая материя Земли: на суше, в море и в атмосфере.

Бислой (липидный бислой). Двойной слой ориентированных амфипатических липидных молекул (фосфолипидов), углеводородные «хвосты» (ацилы) которых обращены внутрь бислоя и образуют непрерывную неполярную (гидрофобную) фазу.

Брожение. Ферментативное разложение органических веществ на более простые соединения под влиянием микроорганизмов без участия кислорода, сопровождающееся высвобождением энергии. По конечному продукту различают брожение спиртовое, уксуснокислос, молочнокислос и др. Начальные фазы дыхательного метаболизма (гликолиза) в растениях совпадают с брожением.

Буфер (буферный раствор). Система, состоящая из кислотно-основной пары, в которой отношение акцептора к донору протонов равно приблизительно единице; система способна сопротивляться изменениям рН.

Вакуоль. Окруженное мембраной пространство (полость) в цитоплазме клетки, заполненное клеточным соком, в котором содержатся соли, сахара, органические кислоты, белки, пигменты и другие метаболиты.

Витамины. Органические вещества различной химической природы, присутствие которых в пищевых продуктах в следовых количествах обязательно: большинство витаминов является составной частью коферментов.

Водородная связь. Относительно слабая связь между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом кислорода или азота, и другим электроотрицательным атомом. Обусловлена электростатическим притяжением между электроотрицательным атомом и атомом водорода, ковалентно связанным с другим электроотрицательным атомом.

Водородный показатель (рН). Показатель относительной концентрации протонов в растворе; рН изменяется в диапазоне от 0 до 14: у нейтрального раствора рН равен 7, у кислого — менее 7, у щелочного — более 7.

Возбужденное состояние. Состояние атома или молекулы, возникающее в результате поглощения энергии.

Восстановление. Присоединение электрона атомом; этот процесс происходит одновременно с окислением — один атом захватывает электрон, другой теряет.

Вторичная структура белка. Регулярная конформация остова полипептидной цепи.

Выврожденный код. Код, в котором один элемент на каком-то одном языке кодируется несколькими элементами на другом языке, например генетический код.

Высокоэнергетическое соединение. Соединение, при гидролизе которого происходит значительное уменьшение свободной энергии.

Ген. Единица наследственного вещества, которая представлена в виде участка хромосомы, содержащей ДНК. Последняя кодирует первичную структуру белка, тРНК или рРНК и регулирует транскрипцию таких последовательностей, обуславливая передачу генетической наследственной информации.

Генетический код. Система нуклеотидных триплетов (кодонов) ДНК и РНК, определяющая последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи белка. Каждый кодон, за исключением незначащих кодонов, соответствует одной из 20 аминокислот.

Генетическая информация. Наследственная информация живых организмов, содержащаяся в нуклеотидной последовательности хромосомной ДНК или РНК.

Гетеротроф. Организм, не способный синтезировать органические вещества из неорганических, поэтому потребляет органику, образованную другими растениями и животными [см. Автотроф].

Гиббереллины. Растительные гормоны, стимулирующие удлинение стебля растения.

Гидролиз. Расщепление молекул сложных веществ на более простые под действием воды и присоединения ионов H^+ и OH^- .

Гидрофобные взаимодействия. Связывание (сближение) неполярных групп друг с другом в водных системах, обусловленное стремлением молекул окружающей воды достичь наиболее стабильного состояния.

Гистоны. Группа из пяти основных белков, входящих в состав хромосом всех эукариотических клеток. Гистоны образуют в комплексе с ДНК нуклеосомы — структурные единицы хроматина клеточных ядер.

Гликолиз. Анаэробный распад глюкозы с образованием двух молекул пировиноградной кислоты и двух молекул АТФ.

Глиоксилатный цикл. Вариант цикла Кребса (лимонной кислоты) у масличных растений и некоторых других организмов; в этом цикле ацетат превращается в сукцинат.

Глиоксисома. Органелла клетки, содержащая ферменты, катализирующие превращение жиров в углеводы, например у семян масличных растений при прорастании.

Глобулярный белок. Белок, полипептидная цепь которого свернута в пространстве с образованием глобулы.

Гормон. Химическое вещество, синтезируемое в небольших количествах в одной части организма, переносимое в другую его часть и оказывающее там специфическое действие.

Грана. Структура внутри хлоропласта, видимая под электронным микроскопом как стопка тилакоидов; содержит хлорофилл. В гране протекают световые реакции фотосинтеза.

Гуанин. Пуриновое основание, входящее в состав ДНК и РНК.

Дальтон (Да). Масса одного атома водорода, равная $1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

Дегидрогеназы. Ферменты, катализирующие перенос (удаление) и присоединение к субстрату двух атомов водорода.

Дезоксирибоза. Пятиуглеродный сахар, имеющий на один атом кислорода меньше, чем рибоза; входит в состав ДНК.

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). Носитель генетической информации в клетке; состоит из цепей молекул, включающих фосфат, сахар дезоксирибозу, пуриновые и пиримидиновые основания. Способна самоудваиваться и направлять синтез РНК.

Денатурированный белок. Белок, утративший свою природную конформацию под воздействием какого-либо внешнего фактора, например при нагревании.

Диктиосома. Комплекс плоских, дисковидных емкостей внутри клетки. Совокупность диктиосом всей клетки называют *аппаратом Гольджи*.

Диполь. Молекула, обладающая как положительным, так и отрицательным зарядом, например молекула воды.

Дисахариды. Углеводы, состоящие из двух ковалентно связанных моносахаридов.

Дисульфидный мостик. Ковалентная поперечная связь между цистеиновыми остатками двух полипептидных цепей или двух участков одной полипептидной цепи.

Дыхание. Внутриклеточный процесс окисления молекул, в первую очередь пирувата в цикле лимонной кислоты с выделением энергии. Полный распад сахаров и других органических молекул до диоксида углерода и воды называется *аэробным дыханием*, хотя начальные этапы этого процесса (гликолиз) являются анаэробными.

Дыхательная цепь. Электронпереносящая цепь, состоящая из последовательности белков-ферментов и других переносчиков электронов от субстрата к молекулярному кислороду в аэробных условиях.

Жидкостно-мозаичная модель. Модель структуры биомембраны, согласно которой мембрана состоит из двойного слоя липидов и погруженных в него глобулярных белков.

Жирная кислота. Органическая кислота с длинной углеродной цепью (число атомов углерода более 6), как правило, неразветвленной.

Жиры. Обобщенное название веществ, являющихся сложными эфирами глицерола и трех молекул жирных кислот (ацилов). Жидкие жиры называют *маслами*.

Заменимые аминокислоты. Аминокислоты белков, которые могут синтезироваться организмом человека из более простых предшественников.

Изоферменты. Формы фермента одного подподкласса, отличающиеся друг от друга по степени активности и сродства к субстрату.

Изопрен. Углеводород 2-метил-1,3-бутадиен; повторяющаяся структура терпеноидов.

Изоэлектрическая точка. Значение pH, при котором растворенное вещество не имеет суммарного электрического заряда.

Ингибирование по типу обратной связи. Регулирование процессов в организме, состоящее в том, что при повышении концентрации вещества сверх определенного уровня подавляется дальнейший синтез.

Индолилуксусная кислота. Растительный гормон, ауксин, ИУК.

Иницирующий кодон. Триплет AUG, кодирующий первую аминокислоту в полипептидной цепи, которой у эукариот является метионин.

Иницирующий комплекс. Комплекс рибосомы с мРНК, иницирующий *Мет-тРНК*, готовый для элонгации полипептидной цепи белка.

Инtron. Вставочная последовательность в гене; транскрибируется, но вырезается в процессе трансляции.

Кальвина цикл. Цепь фотосинтетических ферментативных реакций, в ходе которых диоксид углерода восстанавливается до 3-фосфоглицеральдегида, а затем до гексоз и регенерируется рибулозо-1,5-дифосфат, являющийся акцептором CO_2 .

Каротиноиды. Жирорастворимые пигменты — желтые, красные и оранжевые каротины и желтые ксантофиллы, выполняющие функции вспомогательных пигментов при фотосинтезе. Образуются из изопреновых остатков. Являются провитаминами витамина А.

Квант. Наименьшая единица световой энергии.

Клетка. Структурная единица организма; у растений состоит из клеточной оболочки и протопласта.

Ковалентная связь. Химическая связь между атомами, возникающая за счет образования общей пары электронов.

Кодон. Последовательность из трех соседних нуклеотидов в молекуле ДНК или мРНК, кодирующая одну аминокислоту или окончание полипептидной цепи.

Конкурентное ингибирование. Тип ингибирования фермента, которое можно снять, повышая концентрацию субстрата.

Константа Михаэлиса (Км). Концентрация субстрата, при которой скорость ферментативной реакции равна половине ее максимальной скорости.

Кофактор. Один или более небелковых компонентов, необходимых для течения ферментативной реакции; многие из кофакторов представляют ионы металлов, другие называются коферментами.

Кофермент. Органическая молекула небелковой природы, выполняющая вспомогательную функцию в ферментативных процессах; часто кофермент является донором или акцептором электронов, например NAD^+ и FAD, часто кофермент в качестве составной части содержит витамин.

Кофермент А (CoA). Кофермент, содержащий пантотеновую кислоту, выполняющую роль переносчика ацильных групп в ряде ферментативных реакций.

Крахмал. Нерастворимый полисахарид, состоящий из амилозы и амилопектина, включает более тысячи мономеров глюкозы; запасной углеводов растений.

Кребса цикл. Цепь реакций, в ходе которых пировиноградная кислота окисляется с образованием диоксида углерода, водородных атомов (протонов) и электронов; затем электроны проходят через систему электронпереносящих молекул, цепь ферментов окислительного фосфорилирования и заключительную стадию окисления.

Кристы. Выпячивания внутренней мембраны митохондрий, содержащие электронтранспортную цепь, участвующую в синтезе АТФ.

Ксантофилл. Желтый пигмент группы каротиноидов.

Кутикула. Защитный восковой (жировой) слой на наружной стенке клеток эпидермиса.

Кутин. Жироподобное вещество, откладывающееся на внешних оболочках растительных клеток и на поверхности клеток эпидермиса, образуя кутикулу — смесь эфиров жирных кислот и спиртов, частично окисленных; через молодую клеточную стенку жидкий кутин выделяется наружу, а затем по мере старения клеточной стенки полимеризуется в плотную массу.

Леггемоглобин. Гемопrotein, обуславливающий красную окраску корневых клубеньков бобовых растений, фиксирующих азот; подобно гемоглобину, леггемоглобин обратимо связывает O_2 , регулируя концентрацию свободного O_2 в клетке.

Лектины. Растительные белки, агглютинирующие клетки млекопитающих и микроорганизмов в результате связывания с компонентами клеточной поверхности, выполняют защитные функции; являются гликопротеинами.

Лигнин. Компонент клеточной стенки растений; наиболее распространенный (после целлюлозы) полимер, образующий клеточную стенку.

Липиды. Обширная группа неполярных органических соединений, нерастворимых в воде и хорошо растворимых в неполярных органических растворителях — гексане, диэтиловом эфире, бензине и др.

Макроэлементы. Неорганические химические элементы, необходимые в больших количествах для роста растений; к ним относят N, K, P, Ca, Mg, S.

Матрица. Макромолекулярный шаблон, в соответствии с которым возникает «обратная» комплементарная копия информационной молекулы.

Матричная РНК. Класс РНК, переносящих генетическую информацию от гена к рибосомам, где она транслируется с образованием белка.

Металлофермент. Фермент, содержащий в качестве протестической группы ион металла.

Микроэлементы. Неорганические химические элементы, необходимые растениям в малых количествах; к ним относятся Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, B, Cl.

Митохондрия. Органелла, окруженная двойной мембраной; содержит ферменты цикла Кребса и электронтранспортную цепь; является основным источником АТФ в нефотосинтезирующих клетках.

Молекулярная масса. Сумма относительных масс атомов в составе молекулы, выраженная в единицах, равных $1/12$ массы наиболее распространенного атома углерода. Измеряется в дальтонах (Да).

Моносахарид. Сахар, который не может быть гидролизован на более простые сахара.

Монослой. Одинарный слой ориентированных липидных молекул.

Мультиферментная система. Совокупность (последовательность) связанных между собой ферментов, коферментов, витаминов и других соединений, участвующих в данном метаболическом процессе (пути).

Негемовые железосодержащие белки. Белки, содержащие железо, но не имеющие порфириновой группы.

Незаменимые аминокислоты. Аминокислоты, которые не могут синтезироваться организмом человека и должны поступать только с пищей.

Незаменимые жирные кислоты. Группа полиненасыщенных жирных кислот растительного происхождения, которые обязательно должны содержаться в пище человека.

Неконкурентное ингибирование. Тип ингибирования ферментов, которое не снимается при повышении концентрации субстрата.

Нециклический перенос (поток) электронов. Индуцированный светом поток электронов от воды к NADP^+ при фотосинтетическом фосфорилировании, протекающем с выделением O_2 ; связан с фотосистемами II и I.

Никотинамидадениндинуклеотид (NAD^+). Кофермент, служащий акцептором электронов во многих окислительных реакциях, чаще всего связанных с дыханием.

Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (NADP^+). Отличается от NAD^+ только наличием фосфатной группы.

Нитрогеназа. Фермент, способный восстанавливать атмосферный азот до ионов аммония за счет АТФ.

Нуклеиновая кислота. Органическая кислота, состоящая из соединенных между собой нуклеотидных остатков; известно два типа нуклеиновых кислот — ДНК и РНК.

Нуклеотид. Структурный блок нуклеиновой кислоты, состоящий из остатка фосфорной кислоты, пятиуглеродного сахара (рибозы или дезоксирибозы), пуриновых или пиримидиновых оснований.

β -Окисление. Окислительное расщепление жирных кислот с образованием ацетил- CoA за счет последовательных стадий окисления β -углеродного атома.

Окислительное фосфорилирование. Ферментативное образование АТФ из АДФ и фосфата; осуществляется в митохондриях, сопряжено с переносом электронов от субстрата к молекулярному кислороду.

Олигомерный белок. Белок, состоящий из двух или нескольких полипептидных цепей.

Оптимум pH. Значение pH, при котором фермент проявляет максимальную активность.

Оптическая активность. Способность вещества вращать плоскость поляризованного луча света.

Пара оснований. Основания двух нуклеотидов, расположенных в разных цепях нуклеиновой кислоты и взаимодействующих друг с другом за счет водородных связей, например $\text{A} - \text{T}$; $\text{A} - \text{U}$; $\text{G} - \text{C}$.

Пассивный транспорт. Перенос растворенных веществ через мембрану по концентрационному или электрохимическому градиенту, не требующий затрат энергии.

Пентозофосфатный путь. Путь окисления глюкозо-6-фосфата с образованием пентозофосфатов.

Пептид. Две или более аминокислоты, соединенные пептидными связями.

Пептидная связь. Связь, образующаяся между карбоксильной группой одной аминокислоты и аминогруппой другой с выделением воды.

Переносчик электронов. Белок типа флавопротеинов или цитохромов, который способен приобретать или терять электроны, выполняя роль переносчика электронов от органических субстратов к кислороду.

Пероксисома. Микротельце, в котором происходит фотодыхание.

Пиримидиновые основания. Азотсодержащие гетероциклические основания, являющиеся составной частью нуклеиновой кислоты.

Плазматическая мембрана. Наружная граница протопласта, прилегающая к клеточной оболочке, образована одной элементарной мембраной.

Плазмодесмы. Цитоплазматические тяжи, соединяющие через отверстия в клеточных оболочках живые протопласты соседних клеток.

Пластиды. Клеточные органеллы, окруженные двойной мембраной; в них происходит запасание органических веществ.

Полинуклеотид. Одноцепочечная ДНК или РНК.

Полипептид. Молекула, состоящая из аминокислотных остатков, соединенных пептидными связями, но менее сложная, чем белок (число аминокислотных остатков менее 100).

Полисахарид. Полимер, состоящий из множества моносахаридов, соединенных гликозидными связями, например крахмал, целлюлоза.

Полисома (полирибосома). Группа рибосом, одновременно ведущих трансляцию одной и той же молекулы мРНК.

Порфирины. Азотсодержащие соединения, состоящие из четырех замещенных пиррольных циклов, ковалентно соединенных в кольцо; часто в центре порфирина находится атом металла.

Протестическая группа. Ион металла или термостабильное неорганическое соединение (группа), связанные с белком-ферментом и выполняющие функцию его активного центра.

Простой белок. Белок, при гидролизе которого образуются только аминокислоты.

Протон. Элементарная частица, имеющая положительный заряд, равный по абсолютной величине заряду электрона, и массу, равную 1.

Протоплазма. Цитоплазма клетки без органелл.

Протопласт. Клетка, лишенная оболочки.

Пуриновые основания. Азотистые основания; в составе ДНК и РНК — это аденин и гуанин.

Реакционный центр. Молекула хлорофилла в фотосистеме, способная использовать световую энергию для фотохимической реакции.

Репликация. Получение точной копии, например удвоение молекулы ДНК.

Рибонуклеиновая кислота (РНК). Нуклеиновая кислота, образующаяся на матрице хромосомной ДНК и участвующая в белковом синтезе; представляет собой полинуклеотидную цепь, состоящую из фосфатов, рибозы, пуриновых и пиримидиновых оснований.

Рибосома. Органелла, состоящая из белка и рРНК; на рибосоме идет синтез белков.

мРНК. Матричная (информационная) РНК, которая служит матрицей при синтезе белков на рибосоме.

рРНК. Рибосомальная РНК — компонент рибосом, необходимый для поддержания их структуры и функционирования.

тРНК. Транспортная (трансферная) РНК — класс молекул РНК, участвующих в биосинтезе белка; молекула тРНК содержит участок, к которому присоединяется специфическая аминокислота и антикодон, комплементарный кодону в мРНК.

РНК-полимеразы. Ферменты, синтезирующие РНК различных классов на матрице ДНК.

Сахароза. Дисахарид, состоящий из остатков глюкозы и фруктозы, является транспортной формой углеводов, образующихся при фотосинтезе.

Сведберг (S). Единица скорости седиментации частицы или молекулы в центрифуге.

Световые реакции. Реакции фотосинтеза, которым необходим свет.

Сложный белок. Белок, содержащий в качестве протестической группы металл, органическое соединение или и то и другое.

Стероиды. Класс липидов, содержащих цикlopentanфенантроновую кольцевую структуру.

Суберин. Жироподобное вещество, откладывающееся в клеточных оболочках.

Субстрат. Вещество, на которое действует фермент.

Сферосомы. Сферические органеллы, окруженные однослойной мембраной; являются центрами синтеза и накопления запасных липидов.

Темновые реакции. Ферментативные реакции в фотосинтезирующих клетках, не требующие света.

Терпен. Углеводород, состоящий из повторяющихся остатков изопрена.

Тетрагидрофолиевая кислота. Кофермент, представляющий собой восстановленную активную форму фолиевой кислоты.

Токоферолы. Группа соединений, представляющих собой формы витамина Е.

Тонoplast. Цитоплазматическая мембрана, окружающая вакуоль растительной клетки.

Транскрипция. Ферментативный синтез молекул РНК, комплементарный одной цепочке ДНК.

Трансляция. Синтез белка из аминокислот на рибосомах в соответствии с информацией, закодированной в мРНК.

Транспирация. Испарение воды, поступающей от корней, растениями через устьица листьев и стеблей в атмосферу.

Третичная структура белка. Пространственное расположение полипептидной цепи глобулярного белка в нативной свернутой форме.

Триацилглицерол. Сложный эфир глицерола с тремя молекулами жирных кислот.

Трикарбоновых кислот цикл [см. Кребса цикл].

Трипсин. Протеолитический фермент, синтезируемый клетками поджелудочной железы в форме неактивного предшественника — трипсиногена; гидролизует полипептидные цепи белков по остаткам аминокислот лизина и аргинина.

Урацил. Пиримидиновое основание, входящее в состав РНК, но отсутствующее в ДНК.

Устьице. Микроскопическое отверстие в эпидерме листьев и стеблей, окаймленное замыкающими клетками и предназначенное для газообмена и удаления паров воды.

Фермент. Биологический катализатор, обязательным структурным компонентом которого является белок.

Ферредоксин. Белки, содержащие железо, участвуют в транспорте электронов.

Фибриллярные белки. Нерастворимые белки, у которых полипептидная цепь вытянута или скручена в продольном направлении; выполняют защитную структурную роль.

Флавиномононуклеотид (FMN). Рибофлавинофосфат, кофермент ряда окислительно-восстановительных ферментов.

Флавиновые нуклеотиды. Коферменты FAD и FMN, содержащие рибофлавин.

Фосфорилирование. Образование фосфатного производного молекулы за счет переноса фосфатной группы от АТФ.

Фотодыхание. Потребление O_2 освещенными растениями, происходящее за счет окисления фосфогликолата.

Фотосистема. Система фотосинтезирующих клеток, включающая группу поглощающих свет пигментов и реакционный центр.

Фотофосфорилирование. Синтез АТФ в хлоропластах в ходе фотосинтеза.

Хлоропласт. Органелла, содержащая хлорофилл, в которой совершается фотосинтез.

Хлорофилл. Зеленый пигмент растительных клеток.

Хроматин. Нитевидный комплекс ДНК и белков, образующий основу хромосомы.

Хромосома. Одна большая молекула ДНК, ядерная структура, содержащая гены.

Целлюлоза. Полисахарид, образованный микрофибриллами из линейно расположенных остатков глюкозы; является основным компонентом клеточной оболочки растений.

Цикл лимонной кислоты. Циклическая система ферментативных реакций окисления ацетильных остатков до CO_2 , первым этапом которой является образование лимонной кислоты (цитрата).

Цитозин. Пиримидиновое основание, входящее в состав ДНК и РНК.

Цитоплазма. Жидкое вещество клетки с включением внутриклеточных органелл (за исключением ядра).

Цитохром. Гемсодержащий белок, служащий переносчиком электронов при дыхании и фотосинтезе.

C₃-метаболизм [см. Кальвина цикл].

C₄-метаболизм. Совокупность реакций, в ходе которых CO₂ связывается с фосфоенолпируватом с образованием четырехуглеродного соединения — оксалоацетата.

Четвертичная структура белка. Пространственное расположение субъединиц олигомерного белка.

Эндоплазматический ретикулум. Мембранная система в объеме цитоплазмы клетки; различают гладкий и шероховатый эндоплазматический ретикулум.

Эндорфины. Эндогенные пептиды с морфинным действием, вырабатываемые центральной нервной системой.

Энергия связи. Энергия, необходимая для разрыва связи.

Этилен. Углеводород H₂C=CH₂, который является растительным гормоном; ускоряет созревание плодов.

Эукариоты. Организмы, клетки которых содержат окруженное мембраной ядро с множественными хромосомами и внутриклеточные органеллы.

Эфektor (модулятор). Соединение, которое, связываясь с аллостерическим центром регуляторного фермента, меняет его кинетические характеристики.

Ядро клетки. Органелла эукариотической клетки, окруженная мембраной и содержащая хромосомы.

Ядрышко. Структура в ядре клетки, участвующая в синтезе РНК и образовании рибосом.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
Раздел 1. АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ КЛЕТОК	9
Методы выделения субклеточных структур	11
Общий план строения типичной растительной клетки	14
Клеточная оболочка	21
Цитоплазма и биомембраны	23
Клеточное ядро	26
Пластиды	27
Митохондрии	30
Рибосомы	32
Эндоплазматический ретикулум	33
Вакуоль	33
Аппарат Гольджи	34
Микротельца	35
Цитоскелет	36
Запасющие органеллы	37
Контрольные вопросы и задания	40
Раздел II. СТАТИЧЕСКАЯ БИОХИМИЯ	41
Особенности химического состава живых организмов	41
Минеральные элементы растений	41
Некоторые особенности углерода, важные для живых организмов	43
Вода и водородные связи	46
Макромолекулы в живых организмах	49
Контрольные вопросы	51
Азотсодержащие вещества растений	51
Белковые вещества	51
Аминокислоты и их свойства	53
Структура пептидной цепи белка	62
Пространственная структура белковой молекулы	67
Денатурация белков	71
Гидрофильность белков	73
Классификация белков	75
Контрольные вопросы	77
Нуклеиновые кислоты и нуклеотиды	78
Первичная структура нуклеиновых кислот	78
Вторичная структура нуклеиновых кислот	79
Третичная структура нуклеиновых кислот	86
Четвертичная структура нуклеиновых кислот	86
Локализация нуклеиновых кислот в клетке	86
Нуклеотиды, не входящие в состав нуклеиновых кислот	87
Контрольные вопросы и задания	93
Ферменты	93
Особенности ферментов как биологических катализаторов	93
Механизм действия ферментов	94

Строение ферментов	99
Методы выделения ферментов	102
Свойства ферментов	106
Классификация и номенклатура ферментов	113
Контрольные вопросы	136
Витамины	136
Классификация витаминов	137
Жирорастворимые витамины	138
Водорастворимые витамины	147
Контрольные вопросы	163
Углеводы	163
Классификация углеводов	164
Свойства моносахаридов	166
Распространение углеводов в растениях	181
Уровни структурной организации полисахаридов	195
Контрольные вопросы и задания	196
Липиды	196
Омыляемые липиды (ацильные)	198
Немыляемые липиды (изопrenoиды)	208
Распространение запасных липидов в тканях растений	212
Ассоциаты липидов	213
Контрольные вопросы и задание	215
Раздел III. МЕТАБОЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТЕНИЯХ	216
Фотосинтез и его биологическая роль	217
Световая фаза окисленного фотосинтеза	218
Темновая стадия фотосинтеза	227
Фотодыхание и фиксация CO_2 в растениях C_4 -типа	234
Синтез сахарозы	239
Синтез крахмала	240
Контрольные вопросы	240
Дыхание	241
Влияние внешних условий на интенсивность дыхания	243
Химизм процессов брожения и дыхания	246
Гликолиз. Анаэробная фаза дыхания	246
Аэробная фаза дыхания	254
Контрольные вопросы	273
Обмен липидов	274
Гидролиз запасных липидов — триацилглицеролов	274
Окисление триацилглицеролов	275
Биосинтез триацилглицеролов	280
Контрольные вопросы	287
Обмен аминокислот и белков	287
Фиксация азота	287
Восстановление нитратов до аммиака	291
Реакция синтеза аминокислот	292
Синтез белков	316
Репликация ДНК	317
Транскрипция РНК	319
Трансляция белков	320
Гидролиз белков	325
Диссимиляция аминокислот	330
Контрольные вопросы	333
Раздел IV. МЕТАБОЛИТЫ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	334
Алкалоиды	334
Классификация алкалоидов	335
Истинные алкалоиды	336
Протоалкалоиды	338
Псевдоалкалоиды	338

Фенольные соединения	340
Классификация фенольных соединений	340
Простые фенолы	341
Фенольные кислоты	341
Фенолоспирты и фенолуксусные кислоты	342
Гидроксикоричные кислоты, фенилпропены и кумарины	342
Нафтохиноны и флавоноиды	344
Полимерные фенольные соединения	346
Фитогормоны и родственные соединения	348
Классификация фитогормонов	348
Ауксины	349
Гиббереллины	350
Цитокинины	351
Абсцизовая кислота	351
Этилен	352
Родственные соединения	354
Контрольные вопросы	355
Рекомендуемая литература	358
Предметный указатель	359
Краткий словарь биохимических терминов	365

Учебное издание

ЩЕРБАКОВ ВЛАДИМИР ГРИГОРЬЕВИЧ
ЛОБАНОВ ВЛАДИМИР ГРИГОРЬЕВИЧ
ПРУДНИКОВА ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА
ФЕДОРОВА СВЕТЛАНА АЛЕКСЕЕВНА

БИОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Учебник для вузов

Художественный редактор *В. А. Чуракова*
Технический редактор *В. А. Маланичева*
Корректор *Г. В. Абатурова*

Лицензия № 010159 от 06.03.97

Сдано в набор 12.11.98. Подписано в печать 15.03.99. Формат 60×88^{1/16}.
Бумага офсетная. Гарнитура Ньютон. Печать офсетная. Усл. печ. л. 23,03.
Усл. кр.-отт. 23,03. Уч.-изд. л. 25,23. Изд. № 258. Тираж 1500 экз.
Заказ № «С» № 169

Государственное предприятие
ордена Трудового Красного Знамени издательство «Колос»,
107807, ГСП-6, Москва, Б-78, ул. Садовая-Спасская, 18.

ОАО типография «Внешторгиздат»,
127576, Москва, Илимская, 7.

ISBN 5-10-003313-4



9 785100 033134

