

ЛЕКЦІЯ 1.

ВСТУП.

1. Предмет і завдання біохімії. Коротка історія розвитку.
2. Будова рослинних клітин і тканин.
3. Хімічний склад плодів і овочів.

Література: В.Л. Кретович Біохимия растений, 1980 г., Б.П.Плешков Биохимия с/х растений, 1987 г., Л.В. Плешков Биохимия плодов и овощей, 1970 г.

1. ПРЕДМЕТ І ЗАВДАННЯ БІОХІМІЇ. КОРОТКА ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ.

Біохімія – це наука, яка вивчає хімічний склад живих організмів, властивості та будову речовин живого та перетворення речовин і енергії в процесі життєдіяльності. Вона поділяється на три відділи:

- статична біохімія;
- динамічна біохімія;
- функціональна біохімія.

Статична біохімія вивчає – хімічний склад живих організмів, виділення з організму індивідуальних речовин і вивчення їх складу і структури.

Динамічна біохімія займається вивченням хімічних перетворень сполук і зв'язаної з цими перетвореннями енергії в процесі життєдіяльності.

Функціональна біохімія вивчає взаємозв'язок між будовою хімічних сполук і зв'язаної з цими перетвореннями енергії в процесі життєдіяльності з однієї сторони і функцією клітин, тканин – з другої.

Як самостійна наука біохімія сформувалася в кінці 19 століття, на початку 20 століття. Її становленню сприяли успіхи у вивченні хімічної природи сполук та успіхи фізіології в дослідженні процесів, що відбуваються в живих організмах, в силу цього на перших етапах свого розвитку вона називалася фізіологічною хімією.

Розвитку біохімії сприяли дослідження, як вітчизняних, так і зарубіжних вчених. Так, О.Я. Данилевський, один із основоположників біохімії, вперше сформулював ряд положень, які

пізніше стали основою поліпептидної теорії структури білків. Зокрема, він досліджував хімізм біуретової реакції і порівнюючи її властивості з деякими властивостями білків, дійшов до висновку, що залишки амінокислот у білку зв'язані за допомогою –СО-NH-груп. Дещо пізніше німецький вчений Є.Фішер назвав цей зв'язок пептидним. Наприкінці ХІХ ст. (1880 р.) М.І.Лунін відкрив досить важливу групу речовин – вітаміни.

В 1903 р. Нейберг вперше застосував термін „біохімія” по відношенню до науки про хімічні процеси в живих організмах. В 1911 р. К.Функ, польський вчений, виділив в чистому стані вітамін В₁, а в 1926 р. Самнер вперше одержав в кристалічному стані фермент уреазу і довів, що вона є білком.

Праці російських і радянських вчених сприяли дальшому розвитку біохімії. Імена деяких вчених набули світового значення. Зокрема, К.А.Тімірязева, в області фотосинтезу, фізики і хімії хлорофілу, М.С.Цвета, який розробив хроматографічний метод розділення речовин, вивчав хлорофіл і рослинні каротиноїди. С.Н.Виноградський вивчав біохімію мікробів, Д.І.Івановський відкрив фільтруючі віруси, О.М.Бах – основоположник вчення про окисно-відновні процеси в живих системах. С.П.Костичев, Л.А.Іванов, О.Н.Лебедев зробили значний внесок у вивченні хімізму процесів бродіння і дихання. В 1925 р. Було відкрито перший заклад з біохімії – Український біохімічний інститут. Засновником його був О.В.Паладін. Він також є автором першого підручника з біохімії.

Серед зарубіжних вчених, які зробили значний внесок у розвиток біохімії слід відзначити: О.Варбурга, Г. Кребса, Д.Уотсона, Ф.Кріка, Р.Холлі, П. Мітчелла, Л.Полінга та інших.

Перші хімічні і біохімічні дослідження плодів і овочів, на яких засновано раціональне їх використання в промисловості були розпочаті Ф.В.Церевитиновим і на протязі багатьох років успішно проводилися під його керівництвом в Інституті народного господарства ім. Г.В.Плеханова і Всесоюзному науково-дослідному інституті плодоовочевої промисловості.

Плоди і овочі являють собою органи або видозміни основних органів однорічних, дворічних і багаторічних рослин.

В житті рослини всі органи – бульби, коренеплоди, плоди і ягоди виконують відповідні функції. Тому біохімічні процеси, які проходять в плодах і овочах залежать від ролі, яку вони виконують в організмі. Всі овочі і плоди розділяють на 3 групи:

- 1) група – вегетативні органи дворічних рослин – бульби, коренеплоди, цибулини і качани.
- 2) група – генеративні органи однорічних (овочевих) і багаторічних (плодових) рослин – плоди і овочі.
- 3) група – листки – салат, шпинат і інші.

Характерною особливістю всіх трьох груп плодів і овочів є великий вміст води в їх тканинах, в якій розчинено багато речовин, необхідних для життя. Тому вони є дуже хорошим субстратом для розвитку фітопатогенних мікроорганізмів. З великим вмістом води пов'язано також проходження біохімічних процесів і тому порушення цих процесів викликає погіршення смакових, харчових і технологічних властивостей плодів і овочів, що є причиною виникнення різноманітних хвороб. Тому вивчення всіх біохімічних процесів, які проходять в плодах і овочах є дуже важливим.

2. БУДОВА РОСЛИННИХ КЛІТИН І ТКАНИН.

Клітини всіх живих організмів складаються з напіврідкої маси цитоплазми або протоплазми, в якій знаходяться субклітинні компоненти, органоїди або органели. Кожна рослинна клітина захищена оболонкою, яка є її опорою і надає клітині міцності. Окремі клітини з'єднуються між собою за допомогою міжклітинної речовини, яка називається серединною пластинкою. В її утворенні приймає участь апарат Гольджі, який складається із увігнутих мембран. Серединна пластинка складається в основному із геміцелюлоз і пектинових речовин, в синтезі яких також приймає участь апарат Гольджі. Ріст первинної стінки відбувається за рахунок занурення молекул целюлози, які синтезуються на зовнішній поверхні плазмолемі і аморфних пектинових речовин, що доставляється пухирцями Гольджі. Вторинна стінка утворюється накладанням зсередини на первинну стінку нових шарів. При цьому відбувається ріст стінки у товщину, а об'єм порожнини клітини зменшується. Вторинна стінка в основному складається з целюлози (до 90 %) і геміцелюлози. Пектинових речовин і води в ній значно менше, ніж у первинній стінці.

Зв'язок між клітинами здійснюється за допомогою **плазмодесми**. Вони являють собою тонкі протоплазматичні тяжі, які проходять через оболонку і з'єднують між собою сусідні клітини.

В клітинах, які мають добре розвинуту оболонку, зв'язок між клітинами здійснюється за допомогою пор. **Пори** – це місця, в яких вторинна не утворюється.

В процесі життєдіяльності у зв'язку із специфічною функцією хімічний склад стінки клітини може змінюватись, що сприяє зміні її фізичних властивостей. Часто у матриксі вторинної і первинної стінки і у серединній пластинці накопичується **лігнін**. Це призводить до втрати еластичності, підвищення міцності, зниження проникності. Такі стінки називаються здерев'янілими.

Стінки деяких клітин містять ліпіди – **віск, кутин, суберин**. Ці речовини не змішуються з матриксом стінки, а утворюють самостійні шари. Кутин і суберин відкладаються разом з воском у вигляді паралельних шарів, що чергуються, кутин – на зовнішній поверхні стінок, а суберин – на внутрішній. Завдяки ліпідам зменшується випаровування з поверхні клітин. Суберин непроникний для води і газів, тому після його відкладання протопласт відмирає і заповнюється повітрям.

При старіння тканин між клітинами утворюється вільний простір, який називається міжклітинниками. В дорослих, сформованих тканинах міжклітинники являють собою єдину розгалужену сітку, яка приймає участь в процесі газообміну клітин.

Всі клітинні органоїди – ядро, мітохондрії, вакуоль, пластиди і апарат Гольджі покриті мембранами.

Клітинна мембрана складається з двох шарів білку, між якими знаходиться шар ліпідів. Таку мембрану називають простою або елементарною. До елементарних мембран відносяться плазмолема, тонопласт вакуолі і мембрани ендоплазматичної сітки. Поверхня інших цитоплазматичних структур вкрита подвійною мембраною, яка складається з двох рядів простих мембран. На відміну від клітинної оболонки, яка характеризується повною проникністю, мембрани напівпроникні.

Специфічною особливістю клітин рослин є наявність **пластид**. Залежно від забарвлення розрізняють три типи пластид: **хлоропласти** – зеленого кольору; **хромoplastи** – жовтого, оранжевого і червоного кольорів; **лейкопласти** – безбарвні.

Хлоропласти містять зелений пігмент хлорофіл, а також пігменти з групи каротиноїдів – каротин (оранжевий) і ксантофіл (жовтий). Саме з хлорофілом пов'язана основна функція хлоропластів – синтез органічних речовин з неорганічних під дією енергії світла

(фотосинтез).

Лейкопласти містять малу кількість намел і не здатні до фотосинтезу. Лейкопласти найчастіше утворюються в клітинах тканин і органів, на які не падає сонячне проміння – у коренях, бульбах, насінні. Основна функція лейкопластів це синтез і накопичення запасних поживних речовин. Насамперед крохмалю, іноді білків, рідше олії. Лейкопласти, в яких накопичується крохмаль, називають амілопластами. В них з цукрів, які надходять із фото синтезуючих органів, утворюються крохмальні зерна, різні за розмірами і формою – вторинний крохмаль. Запасний білок може відкладатися у вигляді кристалів або аморфних гранул, олія – у вигляді пластоглобул.

Хромопласти за розмірами менші, ніж хлоропласти і за формою дуже різноманітні. Вони найчастіше утворюються із хлоропластів і дуже рідко із лейкопластів (наприклад, в коренеплодах моркви).

Для забезпечення структурної цілісності клітин і синтезу всіх необхідних речовин необхідна енергія. Запас клітинної енергії утворюється в хлоропластах шляхом перетворення сонячної енергії в хімічну. В **мітохондріях** ця енергія окислюється і вивільняється для участі в різних процесах життєдіяльності. Таким чином, мітохондрії являються силовими станціями клітини, її енергетичними носіями. В них відбувається розщеплення вуглеводів, жирів та інших органічних речовин при наявності кисню та синтез АТФ (аденозин трифосфорної кислоти). З мітохондрій АТФ транспортується по всій клітині, забезпечуючи її енергетичні потреби. Мітохондрії являють собою дрібні овальні тільця, їх кількість у кожній клітині варіює від 500 до 2000 шт і більше, більше всього знаходиться мітохондрій в молодих клітинах, які розвиваються, з цим зв'язана найбільш висока активність проходження біохімічних процесів. При старінні плодів проходить розклад мітохондрій і втрата їх ферментативної активності. У хімічному складі мітохондрій переважають білки (65%) і ліпіди (до 30%), вони містять багатий набір ферментів.

Ядро. Клітинне ядро є багатофункціональною частиною клітин. Як місце збереження ДНК, ядро насамперед виконує генетичну функцію й одночасно шляхом синтезу інформаційної РНК, що надходить потім з ядра в цитоплазму, визначає спрямованість і характер синтезу білків у клітині. Ядро служить і загальним регулятором усього метаболізму клітини, тому клітини, позбавлені ядра, виявляються нежиттєздатними. В ядрі знаходяться хромосоми, які побудовані в основному із дезоксирибонуклеїнової кислоти

(ДНК – 14%), сполученої з білком (73%) і рибонуклеїнової кислоти (РНК –12%). Хромосоми несуть в собі спадкові гени, в яких закріплені всі ознаки організму, що передаються по спадковості. В середині ядра знаходиться одне або кілька ядерець. Вони на 80% складаються з білка і на 10-15% - з РНК. Основна функція ядерець – це синтез ядерних білків. Все ядро покрите подвійною мембраною, яка зв'язується каналцями з ендоплазматичною сіткою.

Ендоплазматична сітка являє собою відмежовану мембранами систему взаємопов'язаних субмікроскопічних каналів і цистерн, які пронизують цитоплазму. Завдяки каналцям забезпечується швидкий транспорт речовин по клітині. Поверхня ЕПС може бути гладкою або шорсткуватою. Шорсткість виникає як наслідок прикріплення до мембран ЕПС різних органел. Мембрани ЕПС завжди з'єднані з мембранами плазмолемі, тонопласту і зовнішньої оболонки ядра клітини.

Рибосоми. Це дрібні, діаметром не більше 15-20 нм частинки, що складаються з білка і РНК, частка якої досягає 60%. Мембранної структури рибосоми не мають. Вони є центром синтезу білка. Кожна клітина рослин містить кілька десятків тисяч рибосом, іноді вони поєднуються в групи – полірибосоми. Розміщені рибосоми розсіяні в цитоплазмі, усередині ядра, хлоропластів і навіть усередині мітохондрій.

Апарат Гольджі. Він є складним структурним комплексом. В його сонові знаходиться 3-12 сплюснутих цистерн, обмежених мембранами. Вони називаються диктіосомами. Апарат Гольджі – багатофункціональна органела клітини. Він упорядковує молекули і синтезує мембрани, що потім йдуть на утворення більшості мембранних структур клітини. У ньому також відбувається транспорт великих білкових молекул. З його участю утворюються різні секреторні речовини. З апаратом Гольджі пов'язане й регулювання рівня обводненості клітини.

Лізосоми. Це дрібні, діаметром не більше 2 нм, овальні органели, що мають вигляд пухирців. Вони заповнені рідиною й обмежені тришаровою мембранною стінкою від цитоплазми. У рідкому вмісті лізосом зосереджені численні ферменти, що катлізують розпад складних органічних речовин. Лізосоми є одним із найважливіших центрів дисиміляції в клітині.

Пероксисоми. Пероксисоми – це збірна назва для групи органел із різними функціями. Усі пероксисоми дуже дрібні і за будовою подібні до лізосом. У вмісті пероксисом переважають окисні

ферменти, що регулюють окиснення ряду речовин, що пов'язують жировий обмін з вуглеводним. Гліколісоми забезпечують окиснення гліколієвої кислоти. Характерною рисою пероксисом є наявність у них ферменту каталази, що розщеплює перекис водню, який утворюється в процесі фотосинтезу.

Сферосоми. Також дуже дрібні кулясті органели, що містять ферменти, які беруть участь в обміні ліпідів.

Інформосоми. Вони є переносником інформаційної РНК із ядра в рибосоми.

Найбільшою за розмірами, але найменш оформленою є **вакуоля**, яка являє собою порожнину всередині протопласта, оточену тонопластом. Вміст вакуолі є водним розчином мінеральних солей і органічних речовин. Вакуоль – це головний регулятор осмотичних процесів у клітині. Забезпечуючу тургорний стан клітин, вакуолі виконують опорну функцію. Одночасно вакуоль виступає як депо клітини, що служить для постійного або тимчасового збереження деяких продуктів метаболізму, які не потрібні клітині. Вакуолі часто містять пігменти, що забарвлюють пелюстки квітів, коренеплоди овочів та інші частини рослин. Найбільш характерний для вакуолей пігмент антоціан, фарбування якого змінюється залежно від рН середовища.

Клітини організму складають комплекси, кожний із яких представляє ту чи іншу тканину. В рослинах виділяють наступні тканини: **запасні, покривні, механічні, меристематичні, асиміляційні** і інші.

В плодах і овочах особливе місце займає **запасна** тканина, яка складається із паренхімних клітин, в яких містяться речовини, що складають їх поживну цінність. Тканини плодів і овочів розростаються саме за рахунок збільшення маси паренхімних клітин. Оскільки паренхімні тканини плодів і овочів є прекрасним поживним субстратом для паразитів, то при цьому важлива роль належить покривним тканинам, які захищають їх від фітопатогенних мікроорганізмів.

Покривні тканини представлені **епідермісом і перидермою**. Епідерміс покриває наземні органи плодів і овочів, хоча можливі виключення. Так, для прикладу, покривною тканиною яблук є перидерма, в той час, як часник і цибуля покриті епідермісом.

Епідерміс – це первинна тканина, яка в міру розвитку і потовщення органу замінюється вторинною тканиною перидермою.

Епідерміс складається із одного шару клітин. Клітини його завжди живі, стінки целюлозні.

Перидерма являє собою складний комплекс, який складається із **фелогену, фелеми і фелодерми**. На межі двох дочірніх клітин утворюється вузька клітина вторинної меристеми, яка являється пробковим камбієм і називається фелогеном. Всі решта клітин перидерми утворюється тільки за рахунок діяльності фелогену, який відкладає клітини на зразок собі, як на поверхню, так і в середину. Всі клітини, які відкладаються фелогеном на поверхню називаються фелемою, а в середину – фелодермою. Фелоген і фелодерма завжди живі, клітини фелеми пропитуються суберином і відмирають.

На поверхні епідермісу розміщуються **продихи**, через які здійснюються процеси транспірації і газообміну. Продихи можуть замінюватися сочевичками, як , наприклад, в епідермісі яблук.

Однак, газообмін в плодах проходить не стільки через сочевички, як через епідерміс, а точніше через кутикулу. Кутикула являє собою без клітинну плівку, яка складається із кутину і жироподібних речовин, які пропитують целюлозні сітку. В різних плодів кутикула відрізняється по структурі, товщині і складу. Кутикула є бар'єром, через який проходять кисень, вуглекислий газ, вода і етилен, тому вона суттєво впливає на газовий режим плодів, а відповідно на їх лежкість.

До **механічних** тканин відносяться **коленхіма і склеренхіма**. Коленхіма є опорою для молодих органів рослин, що ростуть. Вона складається з живих, звичайно паренхімних клітин з нерівномірно потовщеними целюлозними стінками.

Склеренхіма складається з **прозенхімних клітин** з рівномірно потовщеними стінками. Живі лише молоді клітини. З віком вміст їх відмирає. Склеренхіма досить поширена механічна клітина вегетативних органів наземних рослин. Склеренхімні клітини групуються в волокна і склереїди. Склереїди ще називаються кам'янистими клітинами. Вони в великій кількості знаходяться в недозрілих плодах груш і айви. При дозріванні проходить роздерев'яніння клітинної оболонки і мацерація (руйнування) серединної пластинки, в результаті чого плоди стають м'якими.

Провідна система рослин представлена **ксилемою і флоемою**. Елементи ксилеми і флоеми – це довгі, витягнуті клітини рослин. Ксилема і флоема сполучені в судинно-волокнисті пучки, в них також знаходяться паренхімні клітини і механічні волокна.

Провідні елементи ксилеми - судини, мають здерев'янілу оболонку, по них пересуваються вода і мінеральні речовини.

Флоема складається із ситоподібних трубок, луб'яної паренхіми і луб'яних волокон. По флоемі пересуваються органічні речовини. Провідна система активно функціонує в період утворення органів. В період зберігання вона мало використовується і відновлюється знову при проростанні.

Рослини на відміну від тварин ростуть і утворюють нові органи протягом усього життя. Це зумовлено наявністю **меристематичних** тканин, які локалізовані в певних місцях рослини. Меристематичні тканини плодів і овочів мають різноманітне місце знаходження. У коренеплодів новий пагін утворюється на верхівці, частина цих бруньок утворює на наступний рік листки, а друга частина – квітучу стрілку. В цибулині бруньки сховані під м'ясистими лусочками, а білокачанної капусти вони знаходяться в пазухах кожного листка. Меристематичні тканини плодів зосереджені в насінні.

3. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПЛОДІВ І ОВОЧІВ.

У кількісному відношенні вода є основною частиною тіла рослини, особливо багато її в молодих органах, що ростуть. Значення води визначається тим, що хімічні і біохімічні процеси у клітині можуть відбуватися лише у рідкому середовищі. До числа найбільш поширених реакцій, які проходять під дією води відноситься гідроліз – розщеплення складних органічних речовин на більш прості сполуки.

Вода приймає участь в реакціях гідратації. На відміну від гідролізу, тут проходить приєднання води до хімічної речовини без її розкладу. Прикладом є клейстеризація крохмалю.

В живих організмах великий вміст води в тканинах зумовлюється високою активністю ферментів і відповідно інтенсивністю біохімічних процесів. При низькій кількості води активність ферментів різко знижується. Цим і можна пояснити низьку активність біохімічних процесів в сухому зерні і високу – в свіжих плодах і овочах.

По вмісту води різні види плодів і овочів значно відрізняються – від 75% в картоплі до 97% води в огірків. Вода, яка міститься в плодах і овочах нерівномірно розміщується по тканинах. Так, в покривних тканинах (кожурі) її значно менше, ніж в паренхімних

(м'якоті). Більша частина води знаходиться в вільному стані і лише незначна її кількість в зв'язаному стані, тому плоди і овочі легко висушуються до 10-12% вологості.

Випаровування води тканинами плодів і овочів – основна причина зменшення їх ваги при зберіганні. Так, морква за 6 місяців зберігання втрачає 7,3% своєї ваги, із яких 5,2% йде на випаровування, а 2,1% - на дихання.

Органічні речовини плодів і овочів розходяться значно менше, ніж випаровування води, і тому до кінця зберігання процентний вміст сухих речовин частіше залишається без змін. При середньому вмісті води в різних видів плодів і овочів від 75% до 97% на вміст сухих речовин припадає від 5 до 25%. Більшу частину сухих речовин складають вуглеводи. Від їх вмісту залежить перш за все загальний рівень сухих речовин. Кількість мінеральних речовин не залежить від загального вмісту сухих речовин і складає в середньому 0,7%.

Основні сполуки, які входять в склад сухої речовини плодів і овочів – це цукри, пектинові речовини, білки, вітаміни, органічні кислоти, клітчатка і мінеральні речовини.

В сухе і жарке літо сухих речовин в плодах і овочах значно більше, ніж у холодне і дощове.

Врожайність сорту і процентний вміст сухих речовин можуть співвідноситись між собою різним чином. Слід відмітити, що в одному і тому самому сорті висока врожайність і великий вміст сухих речовин можуть співпадати. Рівень сухих речовин значно коливається в залежності від ступеня зрілості плодів і овочів. В зрілих червоних плодах їх в середньому на 0,5% більше, ніж в недозрілих, бурих. Але в перезрілих – кількість сухих речовин знову зменшується. В центральній частині плодів і овочів сухих речовин значно більше, ніж в камерній. Це обумовлено більш високим вмістом в ній цукру.

Також встановлено, що в ранніх сортів сухих речовин на 0,5-0,8% менше, ніж в пізніх.

ЛЕКЦІЯ 2.

ТЕМА: Амінокислоти, їх будова та значення.

ПЛАН

1. Дослідження елементного складу білків.
2. Класифікація амінокислот.
3. Будова і властивості амінокислот.
4. Характеристика окремих амінокислот.
5. Амінокислотний склад плодів і овочів.

Література: Метлицкий „Биохимия плодов и овощей”, Плешков „Биохимия с/х растений ”

1. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ БІЛКІВ.

Дослідження елементного складу білків розпочалось ще на початку ХІХ ст. Вперше дані про елементний склад білків з'явилися у 1809 році на основі досліджень Ф.Грена. В результаті хімічного аналізу білків було визначено їх важливі складові елементи та кількісне співвідношення. Разом з вивченням елементного складу білків було розпочато вивчення і їх будови. Спочатку вважали, що основними структурними компонентами молекул білка є пептони, які було виділено при гідролізі різних білків. Пізніше, серед продуктів розпаду білків дослідники звернули увагу на речовини, які довгий час розглядалися ними не як складові частини молекул білка, а як продукти дії на білкові речовини сильних хімічних реагентів. У 1820 р. А. Браконно вперше при кислотному гідролізі білка (желатини) виділив амінокислоту – гліцин. Оскільки ця амінокислота була солодка на смак, то її назвали глікоколом (від грец. Glucus – солодкий і лат. Colla – клей.

Дещо пізніше в 1871 р. російським хіміком М.М.Любавініним було доведено, що і при ферментативному гідролізі білки розкладаються на амінокислоти. Тому, уже в другій половині ХІХ ст. було встановлено, що основними структурними компонентами білка є амінокислоти.

Для розуміння хімічної структури і властивостей білків важливе значення має вивчення хімічної природи і властивостей їх елементарних ланок – амінокислот.

Перші амінокислоти – аспарагін і цистин були відкриті в 1806 і 1810 рр. До 1850 року було відомо лише 5 представників цієї групи сполук – гліцин, цистин, тирозин, лейцин і аспарагін. До кінця 30 – х років ХХ

ст. були відкриті всі 20 амінокислот, які містяться в білках. За останні 30-35 років із різноманітних рослин було виділено більше 150 різних амінокислот, які не входять в склад білків, а містяться в рослинах лише в вільному стані. Таким чином, на даний час досліджено біля 200 природних сполук цього класу. В склад білків зазвичай входить 20 амінокислот і 2 аміді – аспарагін і глутамін.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ АМІНОКИСЛОТ

В залежності від наявності циклів в їх молекулах всі амінокислоти поділяються на аліфатичні або ациклічні і циклічні. В залежності від числа амінних і карбоксильних груп в молекулі аліфатичні амінокислоти поділяються на три групи: моноаміномонокарбонові кислоти (до них входять – гліцин, аланін, серин, цистеїн, метіонін, треонін, валін, лейцин, ізолейцин); моноамінодикарбонові кислоти (аспарагінова і глутамінова кислоти); діаміномонокарбонові кислоти (лізин, аргінін, цистин).

Циклічні амінокислоти поділяються на 2 групи – ароматичні (фенілаланін, тирозин) і гетероциклічні (триптофан, гістидин, пролін, оксипролін).

Вільні амінокислоти приймають участь в побудові інших сполук (не білків), а також в якості проміжних продуктів в різних процесах обміну речовин, в тому числі і синтезу амінокислот, які входять в склад білків.

Амінокислоти, які входять до складу білків часто називають протеїногенними. Усі амінокислоти, які входять в склад білка синтезуються в рослинних організмах. В організмі людини і тварин синтезується лише частина протеїногенних амінокислот, а деякі з них утворюються в недостатній кількості для нормального синтезу білка. В зв'язку з цим всі амінокислоти поділяються на 3 групи: незамінні, напівнезамінні і замінні.

Незамінні амінокислоти – це такі амінокислоти, які в організмі людини і тварин не синтезуються, тому вони повинні обов'язково поступати в організм в основному з їжею. Для організму дорослої людини повністю незамінними є вісім амінокислот: валін, лейцин, ізолейцин, треонін, лізин, метіонін, фенілаланін, триптофан.

До напівнезамінних належать амінокислоти, які синтезуються в організмі людини в недостатній кількості. Такими амінокислотами є аргінін, тирозин і гістидин.

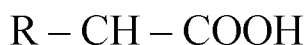
Замінні амінокислоти синтезуються в організмі з цілого ряду органічних сполук, в тому числі з деяких амінокислот.

3. БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ АМІНОКИСЛОТ.

Амінокислоти – найголовніші субстрати метаболізму азоту в організмі. Від них походять пурини, піримідини, пептиди, білки, ферменти і багато інших сполук з високою фізіологічною активністю.

Амінокислоти є похідними органічних кислот ароматичного ряду і містять аміногрупу (NH_2) і карбоксильну групу (COOH).

Загальну формулу амінокислот можна записати так:



Амінокислоти відрізняються між собою лише хімічною природою радикалів. **Радикал** – це угруповання атомів в молекулі амінокислоти, що зв'язане з α – вуглецевим атомом, яка не бере участі у формуванні основного кістяку поліпептидного ланцюга. Радикалами можуть бути залишки жирних кислот, ароматичні ядра, різні гетероцикли.

Виділені з білків амінокислоти – це безбарвні, кристалічні речовини, переважна більшість яких добре розчинна у воді при звичайній температурі і погано розчинна в органічних розчинниках.

Амінокислоти, які мають лише по одній карбоксильній групі і одній аміногрупі, приймають участь в утворенні пептидного зв'язку. Якщо в молекулі білка більше однієї карбоксильної і анінної групи, то одні приймають участь в утворенні пептидних зв'язків, а інші залишаються вільними. Вільні групи здатні до іонізації, в результаті чого, на тому місці, де вони знаходилися утворюються полярні ділянки, які визначають реакційну здатність білка. Чим більше в білку амінокислот з вільними полярними групами, тим вища його реакційна здатність.

Більшу частину азотних сполук, які містяться в плодах і овочах складають білки, а меншу частину – вільні амінокислоти. Під час зберігання плодів і овочів частини білка розпадаються, в результаті чого збільшується вміст вільних амінокислот. При цьому можуть з'являтися амінокислоти, які в період збирання врожаю були відсутні.

4. ХАРАКТЕРИСТИКА ОКРЕМИХ АМІНОКИСЛОТ.

В плодах і овочах присутні всі незамінні амінокислоти.



Лейцин – вперше виділено у 1819 р. Входить до складу багатьох білків тваринно-

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<p>го і рослинного походження. Значна його кількість міститься у пророслому зерні злакових культур. В організмі людини і тварин лейцин не синтезується, тому він повинен постійно надходити з їжею.</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Ізолейцин – відкрито у 1904 р. У складі білків міститься в незначній кількості.</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<p>Лізин – виділено у 1889 р. Входить до складу усіх білків, в організмі людини і тварин не синтезується, багато лізини міститься в білках ядер протамінах і гістонах. Зараз лізин добувають в результаті хімічного синтезу, його використовують для продуктивності сільськогосподарських тварин.</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{S} - \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Метіонін – виділено у 1922 р. В організмі відіграє надзвичайно важливу роль як донор металних груп для забезпечення процесів синтезу холіну і адреналіну, бере участь у процесах утворення цистеїну.</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	<p>Фенілаланін – виділено у 1979 р. з білка люпину. В організмі людей і тварин не синтезується.</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Треонін – одержано в 1935 р. Входить до складу багатьох рослинних і тваринних білків.</p>



Валін – цю амінокислоту виділено у 1879р Валін входить до складу білків та зустрічається у вільному стані. В організмі людини і тварин валін не синтезується, він повинен постійно надходити з продуктами харчування.



Триптофан – виділено у 1901 р. з продуктів гідролізу казеїну. Міститься в білках рослинного і тваринного походження.



5. АМІНОКИСЛОТНИЙ СКЛАД ПЛОДІВ І ОВОЧІВ.

Присутність в плодах і овочах всіх незамінних амінокислот відіграє надзвичайно важливу роль в білковому балансі нашого харчування. В першу чергу це стосується картоплі, в зв'язку з порівняно високим її застосування. Встановлено, що навіть незначні зміни в складі білків і амінокислот можуть серйозно впливати на всі важливі властивості плодів і овочів, а також на якість одержаних з них продуктів.

В паренхімі бульб при їх зберіганні вміст загального азоту майже не змінюється, лише варіюється співвідношення білковий азот і небілковий азот, в залежності від сорту, умов вирощування і зберігання. В період спокою вільних амінокислот багато, але вміст білка знижується, після закінчення періоду спокою спостерігається інтенсивний синтез білка і зменшення кількості небілкових сполук, з початком активного росту проходить інтенсивний гідроліз білка, амінокислоти, які утворилися рухаються до точок росту.

Відомо, що під час зберігання картоплі за рахунок розщеплення білків накопичується невелика кількість тирозину. Так, в бульбах, які тільки були зібрані вміст тирозину складає – 5-10 мг, але після 7 місяців зберігання його кількість збільшується до 40-45 мг. Ці зміни є однією із причин почорніння серцевини. Ця хвороба з'являється через 2-3 місяці після збирання і співпадає по часу з накопиченням в бульбах тирозину.

Молекула тирозину містить в собі властивості фенолу і амінокислоти і є субстратом для поліфенолоксидази. Первинним продуктом окислення тирозину поліфенолоксидазою є диоксифенілаланін, який при наступних перетвореннях дає продукт конденсації чорного кольорі, який називається меланіном. Присутність цих речовин і викликає почорніння тканин картоплі.

ЛЕКЦІЯ 3

ТЕМА: Білки, їх склад і властивості.

План

1. Визначення і функції білків.
2. Хімічний склад і будова білків.
3. Структура білків.
4. Класифікація білків.

1. ВИЗНАЧЕННЯ І ФУНКЦІЇ БІЛКІВ.

Білки – це високомолекулярні органічні сполуки, які побудовані з великої кількості залишків амінокислот. Вони є найбільш важливими в біологічному відношенні і найбільш складними по своїй хімічній структурі сполуками. Білки становлять структурну і функціональну основу усіх живих організмів.

Важлива роль білків в життєдіяльності організмів відзначалась ще в першій половині XIX ст. Так, Н.Мульдер, в 1838 р. назвав їх протеїнами (від. грец. proteous – перший, найважливіший). Назва „білки” виникла в зв’язку з тим, що вони за рядом своїх властивостей нагадували яєчний білок. Зараз використовують обидва терміни – білки і протеїни.

Білки в організмі виконують найрізноманітніші функції.

Структурна функція – білки входять до складу усіх органів і тканин. Вони беруть участь в утворенні структурної основи клітин і їх органел – мембранних структур, мітохондрій, рибосом, цитоплазми.

Каталітична функція - усі ферменти - біологічні каталізатори, які зумовлюють перебіг хімічних реакцій в організмі, мають білкову природу. Вони є необхідними для життєдіяльності кожного живого організму. За участю ферментів у клітинах одночасно проходить багато різних хімічних реакцій, які забезпечують синтез і розпад різноманітних сполук з досить великою швидкістю при звичайних t і тиску.

Гормональна функція . Значна кількість гормонів також є білками або продуктами білкового обміну. Це, зокрема, такі гормони, як інсулін, тетелін, тиреотропін, окситоцин, вазопресин та ін. Гормони, беруть активну участь в регуляції обміну, впливають на проникність клітинних мембран, регулюють активність ферментів, діють на процеси трансляції і транскрипції.

Захисна функція здійснюється в основному за участю білків γ -глобулінів, з якими пов'язані імунні реакції організму. Антитіла, які утворюються в організмі при несприятливій дії на нього різних факторів мають білкову природу. Зв'язуючись з мікроорганізмами чи токсинами, вони інактивують їх, гальмують патогенну дію і знешкоджують токсичні продукти. Відомо ряд інших процесів, в яких білки також виконують захисну функцію, наприклад у процесах зсідання крові, оберігаючи організм від надмірної втрати її при різних травмах.

Транспортна функція. Білки виконують також важливу транспортну функцію. Для нормальної життєдіяльності кожного організму необхідне постійне забезпечення його органів і тканин поживними речовинами. Транспорт різних груп ліпідів і жиророзчинних вітамінів до різних органів і тканин здійснюється за участю складних ліпідів – ліпопротеїдів.

Механічна функція. Білки беруть участь в забезпеченні різних форм механічного руху – скороченні і розслабленні м'язів, роботі внутрішніх органів – серця, легень, шлунка і т. д. Ці процеси здійснюються за участю таких білків, актин, міозин, тропоміозин і ряду ін.

Енергетична функція. Білки, як і вуглеводи і ліпіди, є також важливим джерелом енергії для організму. За рахунок білків організм людини одержує 10-15% енергії.

2. ХІМІЧНИЙ СКЛАД І БУДОВА БІЛКІВ.

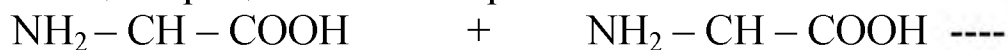
Дослідження елементного складу білків розпочалося ще на початку XIX ст. Перші дані про елементний склад білків з'явилися у 1809 р. на основі досліджень Ф.Грена. У результаті хімічного аналізу білків було визначено їх важливі складові елементи та кількісне співвідношення. Так, було встановлено, що до складу білків входять, % - вуглець – 50-55%, водень -6,5-7,3; азот – 15-17; кисень – 21-23; сірка - 0,3-2,5. У складі було виявлено також фосфор, йод, залізо та ін. елементи.

Як ви вже знаєте, що Фішер першим прийшов до 2 висновків, які складають основу сучасної поліпептидної теорії будови білків.

- 1) головними структурними елементами білків є амінокислоти;
- 2) амінокислотні залишки з'єднуються в білкових молекулах за допомогою пептидних зв'язків.

Пептидний зв'язок утворюється внаслідок взаємодії карбоксильної групи однієї амінокислоти з аміногрупою другої амінокислоти.

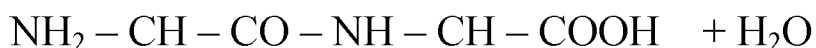
Сполуки, які при цьому утворюються, називаються пептидами. Схематично цей процес можна зобразити так:



Аланін



Валін



Дипептид аланіл-валін



Дипептид аланіл-валін



Цистеїн



Трипептид аланіл-валіл-цистеїн



Утворений три пептид може взаємодіяти з наступною амінокислотою, утворюючи тетрапептид. Залежно від кількості залишків амінокислот, які беруть участь в реакції поліконденсації, утворені сполуки мають назву ди, три, тетра або полі пептидів. Назва пептидів утворюється з назв залишків амінокислот, які входять до їх складу, починаючи з N – кінцевої амінокислоти. Причому в назві амінокислоти, карбоксигрупи яких беруть участь в реакції конденсації і руйнуються, утворюючи ацильні залишки, суфікс н змінюється на л.

В молекулах білка, крім пептидного зв'язку існують також інші зв'язки – водневий, дисульфідний, іонний та гідрофобний. Вони мають важливе значення.

Водневий зв'язок досить поширений в хімічних сполуках. У молекулах білка водневий зв'язок найчастіше утворюється при взаємодії атома водню імінної групи залишку однієї амінокислоти з атомами кисню карбонільної групи залишку іншої амінокислоти ($\text{NH} : \text{CO}$). Водневий зв'язок у молекулі білка може бути внутрішньо ланцюговим (з'єднує окремі витки однієї спіралі) і між ланцюговим (з'єднує поліпептидні ланцюги). Водневий зв'язок, на відміну від інших зв'язків, досить слабкий. Тому він досить легко утворюється і легко руйнується при звичайних умовах. Він відіграє важливу роль в утворенні вторинної, третинної і четвертинної структур білка.

Дисульфідний зв'язок. Відомо, що до складу переважної більшості білків входять залишки амінокислоти цистеїну. Цей досить міцний ковалентний зв'язок утворюється внаслідок відщеплення атомів водню від сульфгідрильних груп двох амінокислотних залишків цистеїну. Дисульфідні зв'язки мають важливе значення в формуванні третинної структури білків.

Іонний зв'язок утворюється при наявності у поліпептидних ланцюгах молекул білків залишків моноамінодикарбонових і діаміномонокарбонових кислот. Вільні карбоксильні і амінні групи цих залишків амінокислот перебувають переважно в іонізованому стані, в результаті чого між ними виникає електростатична взаємодія. Даний зв'язок відіграє важливу роль при утворенні третинної структури білка.

Гідрофобний зв'язок утворюється внаслідок міжмолекулярної взаємодії між гідрофобними радикалами таких амінокислот як аланін, валін, лейцин, ізолейцин, фенілаланін. Гідрофобний зв'язок має важливе значення для стабілізації третинної, четвертинної структур.

3. СТРУКТУРА БІЛКІВ.

Для повного уявлення будови білків важливе значення має не тільки вивчення їх кількісного та якісного амінокислотного складу і способів зв'язку амінокислот в їх молекулах, але й цілого ряду інших питань. Особливо важливим є дослідження послідовності розміщення залишків амінокислот у поліпептидних ланцюгах, тобто первинної структури білка. Остання визначає трьохмірну структуру поліпептидних ланцюгів, які називаються конформацією білка. Це термодинамічний,

найбільш стійкий стан поліпептидних ланцюгів. Сюди ж належать вторинна, третина і четвертинна структури білка.

Отже, згідно з сучасними уявленнями, у білках розрізняють чотири рівні структури – первинну, вторинну, третинну і четвертинну.

Первинна структура білка – це певна послідовність залишків амінокислот в поліпептидних ланцюгах молекул білка. Вона специфічна для кожного білка і визначається генетичною інформацією. При формуванні первинної структури закладається специфічність білка: Видова, тканинна і біологічна активність. Ця специфічність визначається 3 факторами:

- 1) якісним складом амінокислот;
- 2) кількісним співвідношенням;
- 3) послідовністю розміщення в поліпептидному ланцюгу.

Первинна структура генетично детермінована і визначається особливостями складу, послідовністю з'єднання і кількісним співвідношенням триплетів нуклеотидів у складі відповідних ділянок ДНК. Прості розрахунки показують, що із 20 амінокислот, які постійно зустрічаються можна одержати необмежену різноманітність білкових молекул. Так, із 12 амінокислот можна одержати 10^{300} білків з молекулярною масою 24 тис.

Найчастіше у структурній подібності білків важлива роль належить 3-пептидним угрупованням білків з повною структурою.

Значення первинної структури:

- амінокислотний набір в білках служить важливою генетичною ознакою, тому що по амінокислотній послідовності можна зробити наближені значення до поліпептидної послідовності;
- дані, що до послідовності амінокислот дають цінну інформацію про еволюцію видів на молекулярному рівні. Справа в тому, що функціонально однакові білки, виділені з організму різних видів мають багато спільного в будові;
- зміни в послідовності амінокислот можуть привести до порушення нормальної функції білка і стати причиною хвороб. Такі хвороби одержали назву молекулярні або спадкові.

Вивчення первинної структури – необхідна умова пізнання молекулярних основ біологічної активності білків.

Вторинна структура білка – це та просторова форма, якої набувають окремі ділянки поліпептидного ланцюга, внаслідок просторової взаємодії амінокислотних радикалів, що розташовані в безпосередній близькості один від другого, завдяки чому досягається їх енергетично вихідне, просторове, взаємне розміщення.

Рушійною силою, до утворення II структури є взаємодія близько розташованих в ланцюгу амінокислотних радикалів, утворення численних водневих зв'язків з участю атомів Н і О пептидних угруповань, які знаходяться на сусідніх витках.

α -спіраль має вигляд стержня, туго закрученого поліпептидного хребта, утвореного N- C- C фрагментами, який оточений з усіх сторін амінокислотними радикалами. При цьому кожний амінокислотний залишок з'єднується 2 водневими зв'язками з кожним четвертим залишком амінокислот по ходу спіралі. Водневі зв'язки дуже не міцні. Вторинна структура обумовлена особливостями первинної структури і найчастіше виникає в тих місцях, де знаходяться амінокислоти з неполярними радикалами, α -спіраль не може виникати в тих місцях, де знаходяться амінокислоти з полярними радикалами, тому 100% спіралізації білка не спостерігається, це є великою рідкістю.

Крім II структури, для білка є характерна III структура. Це така просторова форма, якої набуває один або кілька з'єднаних поліпептидних ланцюгів даної білкової молекули, внаслідок взаємного укладання одних ділянок ланцюга відносно інших ланцюгів і набуває форму сфероїда. Рушійною силою до утворення III-ної структури є взаємодія амінокислотних радикалів, що оточують поліпептидний хребет з водно сольовим розчином, при цьому полярні радикали орієнтуються до водно сольового розчину, а неполярні радикали намагаються розміститися якомога далі і в цих місцях ланцюг робить згини, що веде до формування глобул. Основними типами зв'язку у III структурі є іонний, водневий, гідрофобний і ковалентний зв'язки.

Дослідження показало, що білки, які мають молекулярну масу більше 100 тис., як правило, складаються із 2 і більше поліпептидних ланцюгів. Такі білкові молекули одержали назву мультимери, а їх структурні одиниці називаються протомерами або субодиницями.

IV структура білка – це чітко фіксоване, взаємне, просторове розміщення окремих протомерів в молекулі мультимери, завдяки чому білок володіє тією чи іншою біологічною активністю, підтримується іонними, дисульфідними зв'язками. Завдяки протомерному складу молекула одного і того самого білка може існувати в кількох формах, які відрізняються між собою в співвідношеннях. Такі форми білків називаються ізоформами.

5. КЛАСИФІКАЦІЯ БІЛКІВ.

У природі велика кількість білків рослинного і тваринного походження, різних за хімічним складом і структурою, фізико-хімічними властивостями. Зараз усі білки класифікують переважно за фізико-хімічними властивостями та хімічним складом. За цими ознаками білки поділяються на дві групи – прості (протейіни) і складні (протейіди).

Протейіни – це білки, до складу яких входять лише залишки амінокислот. Протейіди – це складні білки, молекули яких, крім залишків амінокислот містять ще й інші компоненти – протетичні групи. Протейіни і протейіди, в свою чергу, поділяють на ряд класів, які характеризуються різними фізико-хімічними властивостями.

Прості білки поділяють на такі класи – альбуміни, глобуліни, протаміни, пістони, проламіни, глутеліни і протейіноїди.

Альбуміни – ці білки дуже розповсюджені у рослинних і тваринних організмах. Вони також входять до складу продуктів харчування рослинного і тваринного походження – зерна злакових і бобових культур, молока, яєць. Одна із основних функцій альбумінів регуляція осмотичних процесів. Вони виконують важливу роль у транспорті різних речовин, зокрема тих, які погано розчиняються у воді.

Глобуліни – велика їх кількість входить до складу зерна злаків, насіння соняшника, льону, бавовнику та бобових рослин. На відміну від альбумінів, глобуліни у концентрованих розчинах нейтральних солей не розчиняються.

Протаміни – це група простих білків з характерними складом амінокислот. Ці білки добре розчиняються у воді і не осаджуються при кип'ятінні.

Гістони – відіграють важливу роль у процесах синтезу білків, оскільки вони входять до складу дезоксирибонуклеотидів ядра .

Проламіни – входять до складу насіння злакових культур. Для проламінів характерним є те, що вони зовсім не містять лізину.

Глутеліни – в значній кількості містяться в зелених частинах рослин та насінні. Характерною особливістю є те, що до їх складу входить велика кількість глютамінової кислоти і лізину. Вони погано розчинні у воді і добре розчинні в розбавлених розчинах лугів.

Протейіноїди - входять до складу тваринних тканин і виконують в основному механічну і опорну функцію. Для цих білків характерним є вміст сірковмісних амінокислот. До протейіноїдів належать фіброни шовку, кератин, колаген, еластин.

Складні білки (протейіди) залежно від хімічної природи протетичної групи поділяють на нуклеопротейіди, хромопротейіди, металопротейіди, глікопротейіди, фосфопротейіди, ліпопротейіди.

Нуклеопротейіди – це складні білки, протетичною групою яких є НК. З нуклеопротейідами пов'язані процеси росту, розвитку, розмноження, передачі спадкових ознак, біосинтезу білка. Особливе місце належить НК.

Хромопротейіди – побудовані з простого білка і забарвленої протетичної групи. Важливим хромопротейідом є гемоглобін.

Глікопротейіди – містять у складі протетичної групи залишки вуглеводів та їх похідні. Ця група білків досить різноманітна за структурою і складом вуглеводневих компонентів, які входять до складу олігосахаридної частини їх молекул.

Металопротейіди – до складу протетичної групи яких входять залізо, мідь, кобальт, цинк та інші елементи. До їх групи належить велика кількість ферментів, які каталізують різні біохімічні процеси в організмі.

Фосфопротейіди – у складі протетичної групи містять залишки ортофосфорної кислоти, зв'язані з білковою частиною складно ефірним зв'язком. До фосфопротейідів належить велика кількість білків організму, які виконують важливі функції, входять до складу тканин, які забезпечують ріст і розвиток організму, приймають участь в обмінних процесах.

Ліпопротейіди – до складу протетичної групи входять ліпіди та їх похідні. Вони є основою біологічних мембран і різних органів клітин.

ЛЕКЦІЯ 4.

ТЕМА: Нуклеїнові кислоти, їх будова і властивості.

План

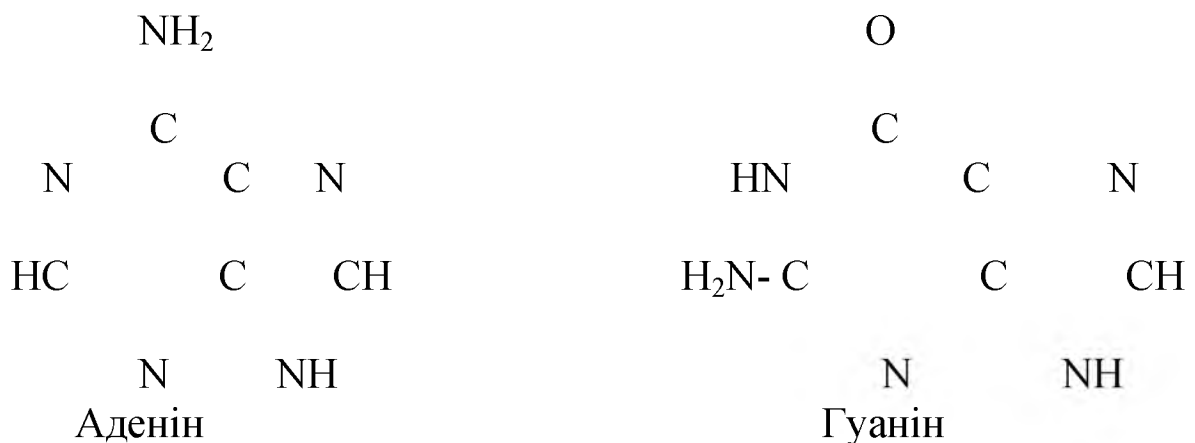
1. Хімічний склад нуклеїнових кислот.
2. Будова і властивості нуклеїнових кислот.
3. Дезоксирибонуклеїнові кислоти.
4. Рибонуклеїнові кислоти.

1. ХІМІЧНИЙ СКЛАД НУКЛЕЇНОВИХ КИСЛОТ .

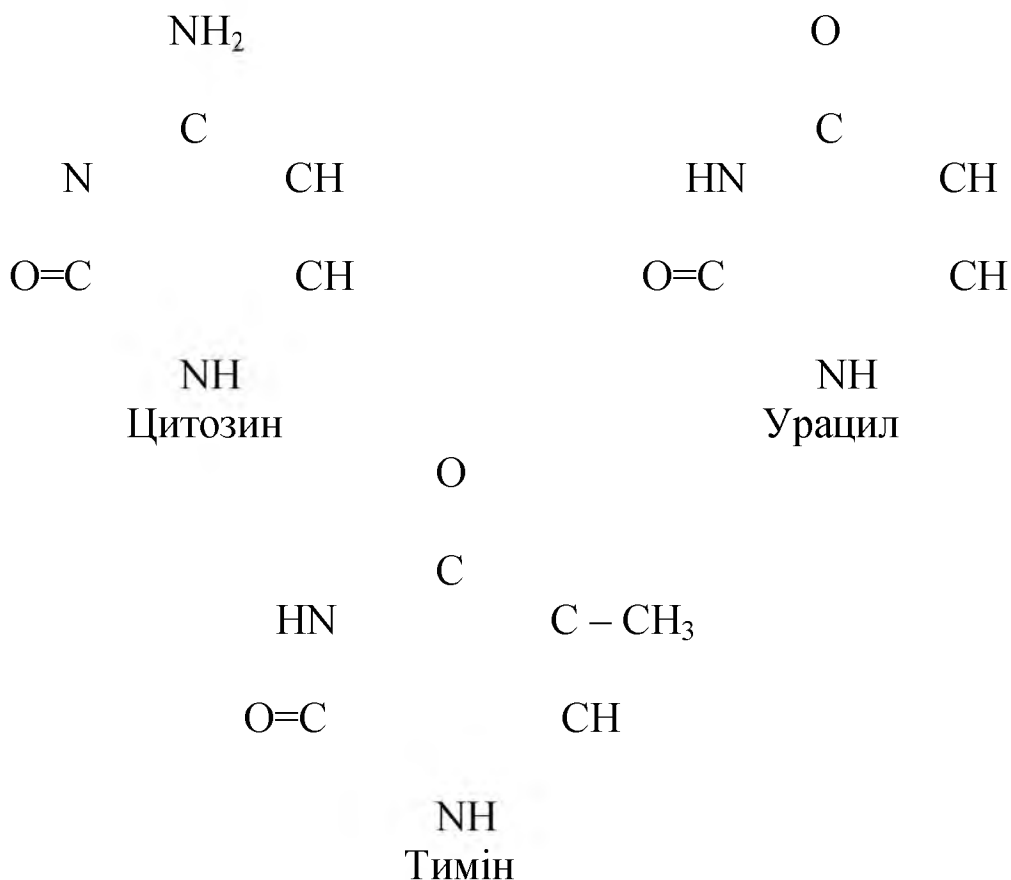
В 1869 р. Г.Ф. Мішер виділив з ядер лейкоцитів речовину, яка була названа нуклеїном (від лат. нуклеус, що означає ядро), оскільки вважали, що ця речовина міститься лише в ядрі. В 1899 р. в нуклеїні була відкрита фосфорна кислота і його стали називати нуклеїновою кислотою. Пізніше було встановлено, що нуклеїнова кислота міститься не тільки в ядрах лейкоцитів, а й в ядрах різних клітин, її було знайдено і в цитоплазмі клітин. Так, було доведено, що нуклеїнові кислоти містяться в усіх клітинних організмах і відіграють важливу біологічну роль, зокрема вони є основними носіями передачі спадковості та беруть безпосередню участь в синтезі білків.

Нуклеїнові кислоти є високомолекулярними сполуками, які побудовані з великої кількості структурних одиниць, які називаються нуклеотидами.

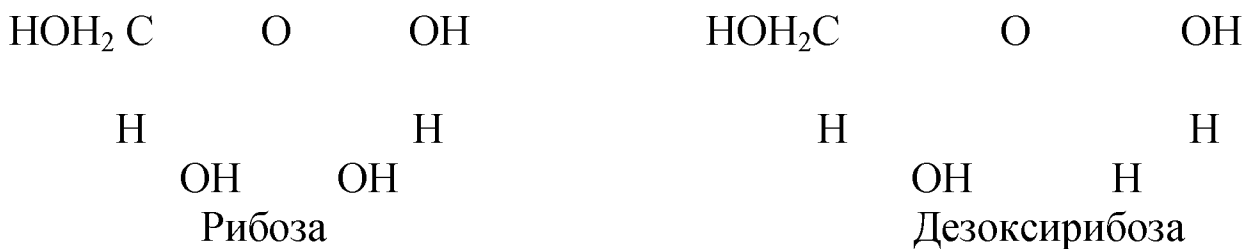
Нуклеотиди - це трьохкомпонентні сполуки, які складаються з пуринових або піримідинових основ, пентод і фосфорної кислоти. З пуринових основ до складу нуклеотидів входить в основному аденін і гуанін.



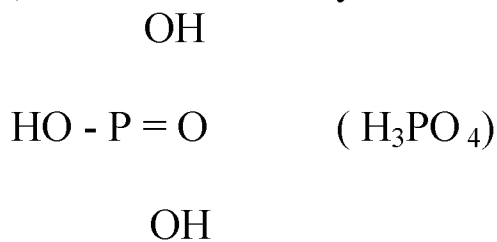
З піримідинових основ у складі нуклеотидів виявлені переважно цитозин, урацил і тимін.



Із вуглеводних компонентів – пентоз – до складу нуклеотидів входять рибоза або дезоксирибоза.



Як уже зазначалося, компонентом нуклеотидів є також фосфорна кислота:



Азотисті основи, сполучаючись з пентозою, утворюють дещо простіші за нуклеотиди сполуки – нуклеозиди. У нуклеозидах пуринові

або піримідинові основи зв'язуються з рибозою або дезоксирибозою N-глікозидним зв'язком.

Назва нуклеозидів походить від назви азотистої основи. Так, наприклад, сполуки аденіну з рибозою називаються аденозином, а якщо замість рибози була б дезоксирибоза – то дезоксиаденозином. Нуклеозид, приєднуючи до себе фосфорну кислоту утворює нуклеотид. Отже, нуклеотид містить у своєму складі азотисту основу, пентозу і залишок фосфорної кислоти.

Назва нуклеотидів походить від назви основ, що входять до їх складу, або від назви нуклеозиду. Так, наприклад, якщо нуклеотид містить азотисту основу аденін, то він називається аденозин монофосфорною кислотою. Аналогічний принцип і для нуклеотидів, які замість рибози містять дезоксирибозу.

Нуклеотиди, до складу яких входить рибоза називаються рибонуклеотидами, а якщо входить дезоксирибоза, то дезоксирибонуклеотидами.

Аденозинмонофосфорна кислота, може приєднувати до залишку фосфорної кислоти ще один або два таких залишки, утворюючи при цьому аденозиндифосфорну кислоту (АДФ) або аденозинтрифосфорну кислоту (АТФ), яка бере участь в енергетичному організмі і є однією з основних макроергічних сполук.

2. БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ НУКЛЕЙНОВИХ КИСЛОТ.

Окремі нуклеотиди, сполучаючись між собою, утворюють ди, три, тетра, пента, гекса і полінуклеотиди, тобто нуклеїнові кислоти. До складу нуклеїнових кислот входять сотні і тисячі окремих нуклеотидів, які з'єднані між собою за допомогою фосфоефірного зв'язку.

Нуклеїнові кислоти залежно від хімічного складу структури і біологічної ролі поділяють на дві групи: рибонуклеїнові кислоти (РНК) і дезоксирибонуклеїнові кислоти (ДНК). Рибонуклеїнові кислоти містять вуглеводний компонент рибозу і азотисті основи (аденін, гуанін, урацил і цитозин), а також залишок фосфорної кислоти. До складу дезоксирибонуклеотидів входять нуклеотиди, у яких водневий компонент дезоксирибоза та азотисті основи – аденін, гуанін, цитозин і замість урацилу – тимін. Отже, РНК і ДНК відрізняється між собою за хімічним складом тим, що перша містить рибозу і урацил, а друга – дезоксирибозу і тимін.

3. ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ (ДНК).

ДНК є основним генетичним матеріалом живих систем. В організмах вони сконцентровані в ядрах клітин, невелика їх кількість міститься в мітохондріях. Характерною ознакою ДНК є висока її молекулярна маса. Для ДНК, як і для білків, властиві кілька рівнів структур: первинна, вторинна і третинна.

Первинна структура - це порядок розміщення нуклеотидів у нуклеотидних ланцюгах ДНК. Крім того, послідовність розміщення чотирьох різних нуклеотидів у полінуклеотидних ланцюгах різних видів ДНК неоднаковий. Унікальність кожної ДНК визначається саме послідовністю розміщення нуклеотидів в її молекулі.

Дослідження хімічного складу нуклеїнових кислот, показали, що ДНК різних видів організмів відрізняються одна від одної і характеризуються своїм особливим нуклеотидним складом. Разом з тим, були встановлені і певні загальні закономірності, що лежать в основі будови різних видів ДНК.

Ці закономірності відомі як правило Чаргаффа:

- 1) Молекулярна маса пуринових кислот = молекулярній масі піримідинових кислот.
- 2) Молекулярний вміст аденіну дорівнює молекулярному вмісту тиміну, тобто $A = T$.
- 3) Молекулярний вміст гуаніну дорівнює молекулярному вмісту цитозин $G = C$.

Вторинна структура. Просторова конфігурація полінуклеотидних ланцюгів становить її вторинну структуру. Відповідно до моделі Уотсона і Кріка молекула ДНК – це подвійна спіраль, тобто вона складається з двох полінуклеотидних ланцюгів, які закручені правильними витками навколо однієї спіральної осі. Без розкручування вони не можуть відокремитися одна від одної. Полінуклеотидні ланцюги ДНК розміщені антипаралельно: 5 – кінець одного полінуклеотидного ланцюга знаходиться напроти 3 - кінця другого ланцюга. Вони обернені один до одного азотистими основами, а зовні розміщені залишки дезоксирибози і фосфорної кислоти. Так, аденін одного полінуклеотидного ланцюга завжди зв'язується двома водневими зв'язками з тиміном другого полінуклеотидного ланцюга, а гуанін постійно зв'язується трьома водневими зв'язками з цитозином. Ця закономірність називається компліментарністю. У подвійній спіралі ДНК аденін ніби доповнює тимін, а гуанін – цитозин і навпаки. Тобто,

кожна пара нуклеотидів складається з однієї пари пуринових основ і однієї пари піримідинових, які доповнюють одна одну.

Третинна структура ДНК. Дослідження ДНК показало, що лінійні двох ланцюгові або кільцеві форми ДНК можуть бути зорієнтовані у просторі з утворенням спіралізованих і суперспіралізованих форм, тобто третинної структури. Про певне укладання ДНК в клітинах свідчить той факт, що молекула ДНК з молекулярною масою 10^6 повинна була б мати довжину 5 мкм, а насправді її довжина становить 0,5 мкм.

4. РИБОНУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ (РНК).

Виявлені майже в усіх клітинних фракціях. Найбільша кількість РНК зосереджена в рибонуклеопротейдних частинах – рибосомах. Тут їх вміст в окремих випадках досягає майже 80% загальної кількості. Взагалі, основна маса клітин РНК міститься в цитоплазмі і лише 10-20% - в ядрі.

Рибонуклеїнові кислоти залежно від функцій, молекулярної маси і локалізації в клітині поділяють на такі основні групи:

1) Транспортні РНК (т-РНК). Вони локалізовані в основному в гіалоплазмі клітини, ядерному соку і в безструктурній частині мітохондрій та хлоропластів. Основна функція т-РНК – це кодування і перенесення активованих амінокислот від комплексу амінокислота – АМФ – фермент до місця біосинтезу білка, тобто до рибосом. Кожна амінокислота має свою т-РНК. Кількість різних т-РНК у клітині повинна дорівнювати, як мінімум, кількості амінокислот. Нині виявлено, що одна амінокислота може мати дві і більше т-РНК. На сьогодні ідентифіковано більше 60 різних т-РНК.

2) Рибосомні РНК (р-РНК). Рибосомні РНК зосереджені в дрібних цитоплазматичних гранулах – рибосомах, де вони міцно зв'язані з білком. Для р-РНК характерна висока молекулярна маса. Але поряд з високомолекулярними у рибосомах виявлено і низькомолекулярні РНК. Усі види р-РНК є структурною основою рибосом. Функція різних р-РНК вивчена недостатньо.

3) Інформаційна або матрична РНК (і-РНК або м-РНК). Інформаційні РНК становлять близько 5% всієї клітинної РНК. Кожна молекула РНК під час синтезу в ядрі одержує інформацію у формі скопійованої послідовності азотистих основ і переносить її на рибосоми, де вона реалізується при біосинтезі білка. Кожний білок, який синтезується в клітині кодується специфічною м-РНК. М-РНК

завжди з'єднується іонними зв'язками з білком і утворює рибонуклеопротеїдні частинки. Для РНК, як і для ДНК, характерні декілька рівнів структур.

Первинна структура. Основою хімічної будови РНК є полінуклеотиди різної довжини. Послідовність чергування залишків відповідних нуклеотидів в ланцюгах становить первинну структуру РНК.

Дослідження первинної структури різних видів РНК свідчить про те, що для них характерна в основному така ж закономірність у співвідношеннях нуклеотидів, як і для ДНК. При цьому слід мати на увазі, що до складу РНК з азотистих основ замість тиміну входить урацил. Разом з тим сума пуринових основ не завжди відповідає сумі піримідинових основ. Їх співвідношення в РНК змінюються в широких межах. Для РНК, порівняно з ДНК, менш виражена і видова специфічність.

Вторинна структура РНК. РНК, на відміну від ДНК, побудовано з одного полінуклеотидного ланцюга, для якого властива своєрідна спіралізація. Полінуклеотидний ланцюг РНК закручується сам на себе, утворюючи водневі зв'язки між азотистими основами аденін – урацил, гуанін - цитозин. Характерною особливістю вторинної структури РНК є те, що полінуклеотидний ланцюг спіралізований не повністю. Крім того, на відміну від ДНК, спіралізація окремих ділянок полінуклеотидного ланцюга РНК менш досконала. У РНК немає повної відповідності в чергуванні комплементарних основ, що призводить до утворення виступів в окремих нуклеотидів на поверхні спіралі полінуклеотидного ланцюга. Кількість і величина спаралізованих ділянок в межах одного ланцюга для різних РНК різні. Низький ступінь спіралізації властивий для м-РНК. Вищий ступінь спіралізації (більше 50%) властивий для т-РНК і р-РНК.

Третинна структура РНК . Дослідженнями Спірна доведено, що макромолекули високо полімеризованої РНК змінюють свій стан і третинну структуру залежно від умов середовища – температури, іонної сили, рН. При кімнатній температурі і в умовах низької іонної сили РНК має форму палички, з підвищенням іонної сили РНК набуває форму компактного клубка. У безсолевому середовищі і при високій іонній силі РНК має форму випрямленої нитки.

ЛЕКЦІЯ 5. ТЕМА: ВУГЛЕВОДИ

ПЛАН

1. Поняття вуглеводи, їх загальні властивості.
2. Будова і фізико-хімічні властивості моносахаридів.
3. Олігосахариди.
4. Полісахариди.

1. ПОНЯТТЯ ВУГЛЕВОДИ, ЇХ ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ.

Вуглеводи – один із важливих класів природних органічних сполук, які найбільш поширені в рослинах. На їх долю припадає біля 90% сухої речовини рослинних організмів.

Вуглеводи – головний продукт фотосинтезу і основний субстрат дихання. В багатьох рослинах вони в великій кількості накопичуються в коренях, бульбах і насінні, а потім використовуються як запасна речовина. Стінки клітини рослин головним чином складаються з вуглеводів, в плодах і овочах також переважають вуглеводи. В процесах розкладу вуглеводів організм одержує основну частину енергії, яка необхідна для біосинтезу інших складних сполук.

Термін вуглеводи вперше був запропонований у 1844 р. К. Шмідтом. Ці речовини, за своїм складом можна розглядати як сполуки вуглецю з водою $C_n(H_2O)_n$. Хоча назва вуглеводи і не повністю відповідає хімічному складу речовин, які до них відносяться, Але вона збереглася до цього часу і стала тривіальною. Вуглеводи ще часто називають сахаридами.

Відповідно до існуючої класифікації всі вуглеводи поділяють на три групи: моносахариди, олігосахариди і полісахариди.

2. БУДОВА І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОСАХАРИДІВ.

Моносахариди – це вуглеводи, які не піддаються гідролізу з утворенням більш простих сполук. Їм відповідає загальна формула $C_nH_{2n}O_n$, де $n=4,5,6,7,8$ і т.д.

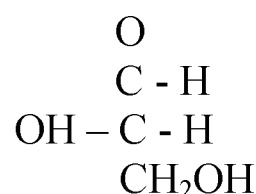
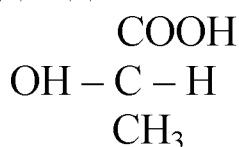
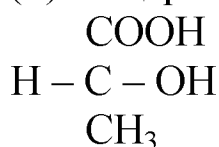
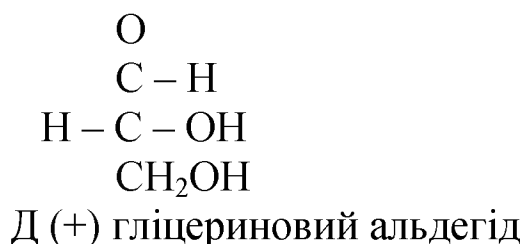
Моносахариди поділяються на альдозы (містять альдегідну групу) –



Залежно від числа атомів вуглецю в ланцюгу моносахаридів розрізняють тетрози $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, пентози $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, гексози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, гептози $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ і т. д. Найбільш поширені альдоз і кетози, що належать

до пентоз (рибоза, дезоксирибоза, ксилоза, арабіноза) і гексоз (глюкоза, маноза, галактоза, фруктоза). Найпростішим представником моносахаридів є гліцериновий альдегід.

При розгляданні будови гліцеринового альдегіду можна замітити, що він містить асиметричний атом вуглецю, який помічається зірочкою і тому відповідно має два стереоізомера (Д і L форми). Причетність гліцеринового альдегіду до Д і L ряду встановлюють, порівнюючи його будову з Д або L – молочною кислотою.

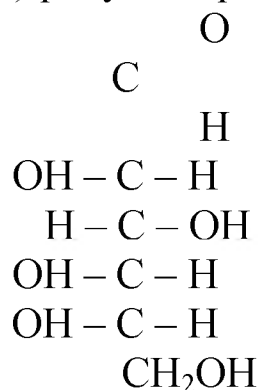
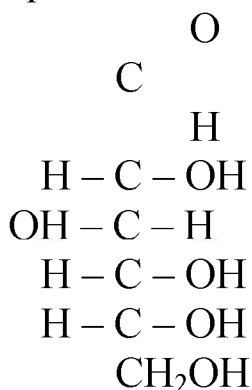


Д- молочна к-та

L- молочна к-та

L (-) альдегід

Моносахариди, в яких розміщення водню і гідроксилу біля останнього найбільш віддаленого від альдегідної чи кето групи асиметричного С – атома таке саме, як у Д (+) гліцеринового альдегіду, відносять до Д – ряду, а якщо вона таке, як у L(-) гліцеринового альдегіду, то до L(-) ряду. Наприклад:



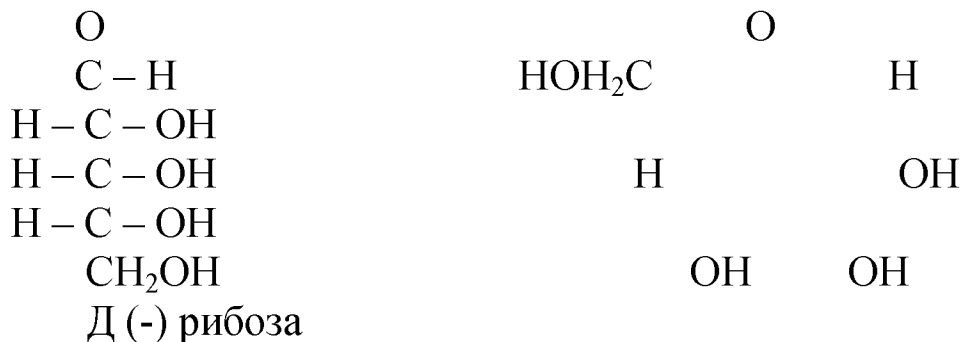
Д (+) глюкоза

L (-) глюкоза

На відміну від амінокислот, в рослинах зустрічаються як правило Д форми цукрів, L – форми зустрічаються дуже рідко.

У розчинах моносахариди перебувають одночасно в ациклічній (ланцюговій) і циклічній формах з шестичленним (піранозним) або п'ятичленним (фуранозним) кільцем.

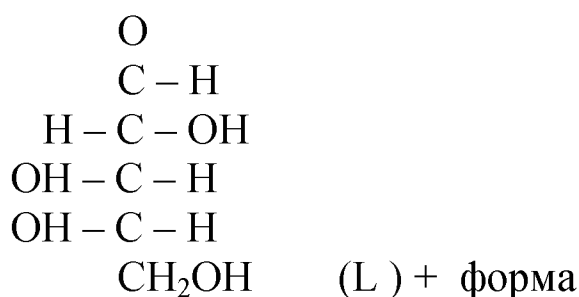
Циклічна форма утворюється внаслідок внутрішньо молекулярної взаємодії карбонільної групи з просторово найближче розміщеною спиртовою групою. Наприклад:



Моносахариди – це безбарвні кристалічні, солодкі на смак речовини, добре розчинні у воді. Їх розчини мають нейтральну реакцію.

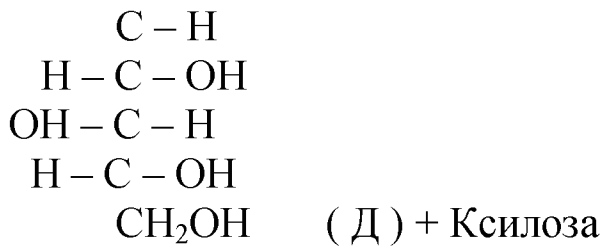
З моносахаридів у природі найбільш поширеними є пентоди і гексози. Вони зустрічаються у вільному стані, а також входять до складу різних сахаридів, глікозидів, глікопротеїдів, гліколіпідів та багатьох інших речовин, які відіграють важливу роль в процесах життєдіяльності організму.

Арабіноза – належить до групи альдоз. Досить поширена в природі, зокрема трапляється в складі геміцелюлози, пектинових речовин.



Ксилоза – за хімічним складом вона також належить до альдоз. Вона є складовою частиною багатьох рослинних полісахаридів – пентозанів. Багато ксилоли у складі полісахаридів соломи і кукурудзяних качанів.

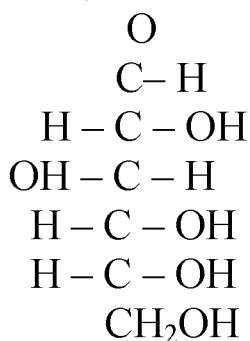
О



Рибоза і дезоксирибоза входить до складу нуклеотидів рибонуклеїнових і дезоксирибонуклеїнових кислот.

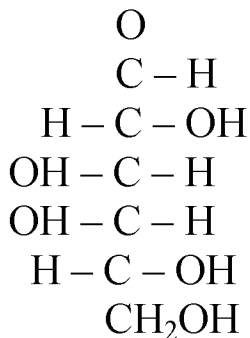
Глюкоза або виноградний цукор. Відіграє важливу роль в життєдіяльності організму. У вільному стані до 17-22% міститься її у винограді та в інших солодких плодах. З неї побудовані полісахаридів –

крохмаль, глікоген, целюлоза.



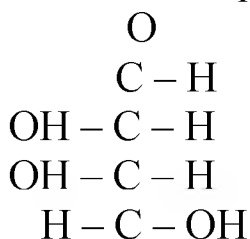
Глюкоза

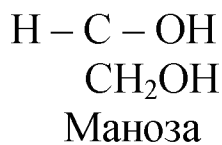
Галактоза як і глюкоза належить до альдогексоз. Добре розчинна у воді, міститься в складних білках – глюкопротеїдах.



Галактоза

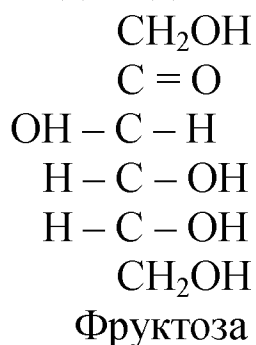
Маноза належить до альдогексоз. Відрізняється від глюкози характером розміщення атома водню і гідроксилу біля другого вуглецевого атома. Маноза солодка на смак, добре розчиняється у воді і плавиться при t^0 165 ^0C .





Фруктоза або плодовий цукор, належить до кето гексоз. Досить поширена у природі, входить до складу дисахариду сахарози (бурякового або тростинного цукру). Суміш фруктози і глюкози становить основну частину меду. Серед усіх моносахаридів фруктоза найсолодша.

Серед похідних моносахаридів важливу групу становлять **аміносахари** – це похідні вуглеводів, які утворюються в результаті заміщення однієї або кількох гідроксильних груп аміногрупою. Вони входять до складу гетеро полісахаридів – гепарину та інших.



3. ОЛІГОСАХАРИДИ.

Олігосахариди – це вуглеводи, молекули яких утворюються з двох-шести залишків моносахаридів, які зв'язані між собою глікозидними зв'язками. Це кристалічні, добре розчинні у воді, часто солодкі на смак речовини. Їх ще називають сахароподібними вуглеводами. Серед олігосахаридів найбільше значення мають дисахариди.

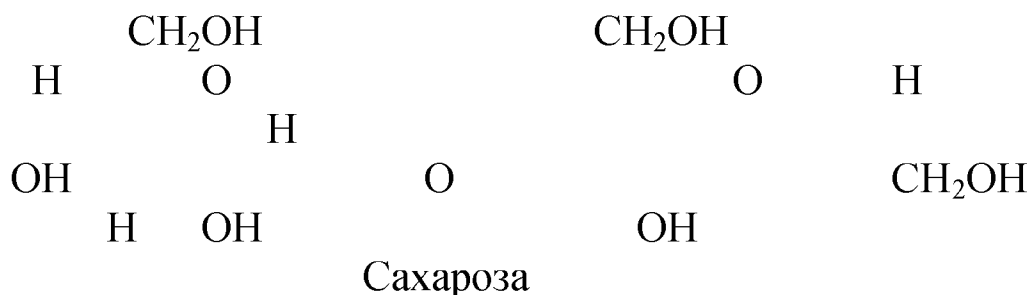
Дисахариди – це складні вуглеводи, молекули яких побудовані з двох молекул моносахаридів. Існують два способи сполучення моносахаридів з утворенням дисахаридів і виділенням молекул води.

Перший спосіб – це взаємодія глікозидних гідроксилів обох молекул моносахаридів. Дисахариди, в молекулах яких глікозидні гідроксили зв'язані, існують лише в циклічній формі і не можуть ізомеризуватися в альдегідну форму.

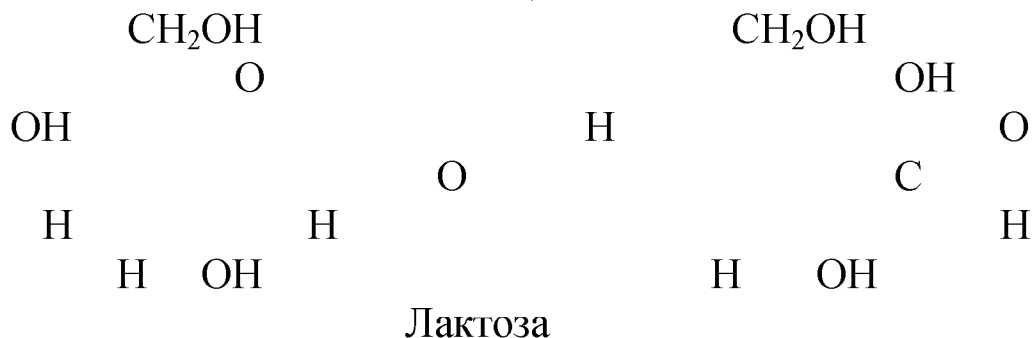
Другий спосіб – це взаємодія глікозидного гідроксилу однієї молекули моносахариди з одним із чотирьох не глікозидним гідроксильом другої молекули моносахариди. В молекулі такого дисахариду зберігається один глікозидний гідроксил, який легко

ізомеризується в альдегідну групу. Серед дисахаридів найбільш поширені і мають важливе значення сахароза, лактоза, мальтоза і целобіоза.

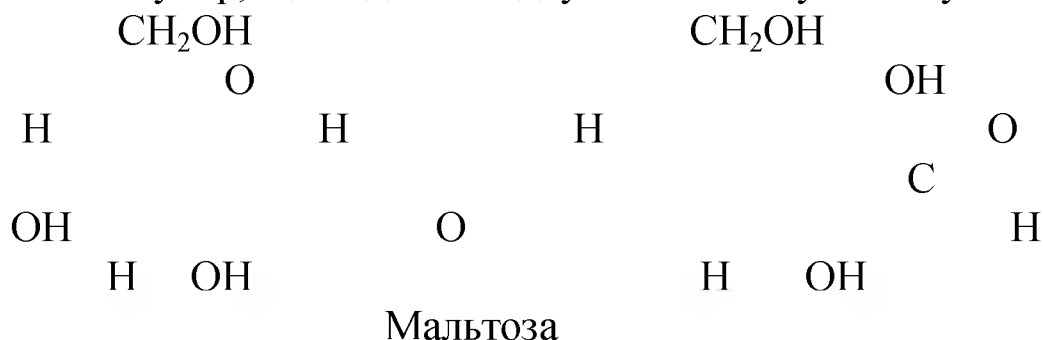
Сахароза (буряковий або тростинний цукор) містить залишки глюкози і фруктози, з'єднані глікозидним зв'язком. Сахароза – це кристалічна речовина, солодка на смак, добре розчиняється у воді. Як запасний поживний матеріал сахароза зустрічається в зародках насіння багатьох культур. Значно поширена сахароза в плодах і ягодах, яким вона надає солодкого смаку. У плодах абрикоса сахарози до 23%, дині – до 18%, цибулі – до 10%.



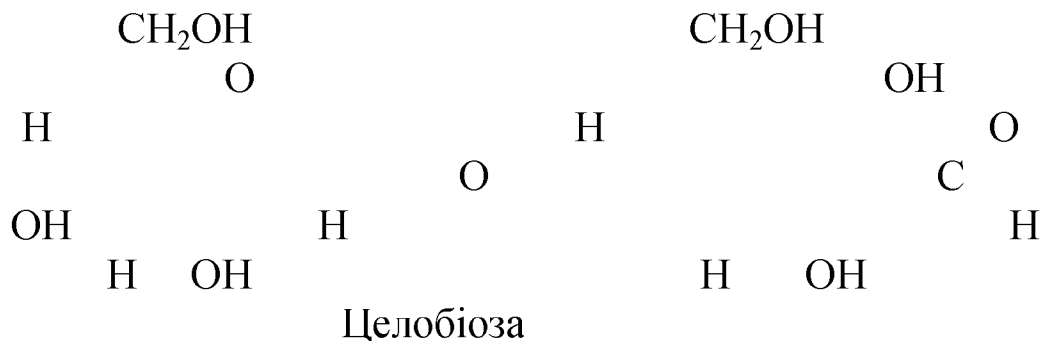
Лактоза – міститься в молоці, вона менш солодка ніж сахароза.



Мальтоза – продукт неповного гідролізу крохмалю, що відбувається під впливом ферменту амілази. Мальтоза – це основний цукор, що надає солодкуватого смаку молоку.



Целобіоза – основна будівельна одиниця целюлози. У вільному вигляді міститься в пасоці деяких дерев. Целобіоза утворюється при ферментативному гідролізі целюлози. Гідроліз целобіози каталізує фермент целобіоза. Вона добре розчинна у воді, майже не солодка.



4. ПОЛІСАХАРИДИ.

Полісахариди – це природні високомолекулярні речовини, молекули яких складаються з сотень або навіть тисяч залишків моносахаридів, зв'язаних між собою глікозидними зв'язками, що розщеплюються при гідролізі. На відміну від олігосахаридів, вони не солодкі на смак, у воді не розчиняються (целюлоза) або утворюють колоїдні розчини (крохмаль, глікоген), при нагріванні, не плавлячись, розкладаються.

Полісахариди поділяють на **гомopolісахариди** (побудовані з однакових залишків моносахаридів) і **гетерopolісахариди** (побудовані з різних залишків моносахаридів).

За функцією полісахариди поділяють на **структурні** (целюлоза, пектинові речовини) і **запасні** (крохмаль, інουλін).

Найважливішими серед полісахаридів є крохмаль, глікоген, целюлоза. Це гомopolісахариди, що складаються з залишків Д (+) глюкози і відповідають загальній формулі $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Відмінність у властивостях цих сполук зумовлена особливостями їх будови.

Крохмаль - основний запасний полісахариди рослин і одна з найважливіших харчових речовин для людини і тварин. Він відкладається у вигляді крохмальних зерен, які залежно від типу і положення в клітині поділяють на крохмаль асиміляційний, запасний і транзиторний. Асиміляційний крохмаль використовується рослинами при диханні і біосинтезу інших

речовин. Запасний – синтезується і відкладається в насінні, бульбах, цибулинах і в інших органах рослин.

Крохмаль – білий хрупкий гігроскопічний порошок без смаку і запаху, не розчинний у холодній воді, а у гарячій утворює крохмальний клейстер. Основним мономером, з якого синтезується крохмаль, є залишки α -Д-глюкози. Природний крохмаль – суміш двох полісахаридів: амілози і амілопектину, 15-25% припадає на амілозу, 75-85% - на амілопектин, їх співвідношення залежить від виду рослин і може змінюватися на протязі вегетації.

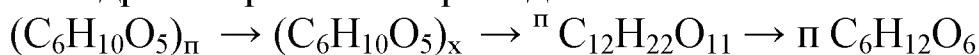
Амілоза побудована із залишків α -Д-глюкози, зв'язаних між собою глікозидним α (1→4) зв'язком. Одна молекула амілози містить від 100 до кількох тисяч залишків глюкози, які утворюють довгий нерозгалужений ланцюг, закручений у вигляді спіралі. Амілоза легко розчиняється у теплій воді, утворюючи нестійкий розчин з відносно малою в'язкістю. З розчином йоду утворює синє забарвлення.

Амілопектин складається з сильно розгалужених деревоподібних ланцюгів, які містять до 50 тис. залишків α -Д-глюкози. Крім зв'язків

α (1→4) у межах коротких лінійних ділянок, приблизно через 20-25 залишків глюкози утворюються відгалуження за допомогою зв'язків

α (1→6). Амілопектин погано розчиняється у воді, з йодом утворює червоно-фіолетове забарвлення.

Гідроліз крохмалю проходить за такою схемою:



крохмаль

декстрини

мальтоза

Д- глюкоза

Декстрини – полісахариди з меншою молекулярною масою, ніж у крохмалю, добре розчиняються у воді.

Глікоген або тваринний крохмаль, побудований із залишків глюкози і має таку саму загальну формулу, як і крохмаль. Це білий аморфний порошок, добре розчиняється навіть у холодній воді. З розчином йоду глікоген дає забарвлення від винно-червоного до червоно-бурого кольору.

Целюлоза (клітковина) – найбільш поширений структурний полісахариди рослинного світу. Важливі речовини, з якими зв'язана целюлоза в рослинах – лігнін, геміцелюлоза, пектинові речовини. Целюлоза, як і крохмаль – продукт фотосинтезу, виконує в

рослинах структурні функції, надаючи їй тканинам механічної міцності і еластичності. Чиста целюлоза – біла волокниста речовина без смаку і запаху, нерозчинна у воді, спирті, ефірі, але розчинна в аміачному розчині гідроксиду міді.

Пектинові речовини - група полісахаридів та близьких до них за будовою речовин рослинного походження, які містяться в плодах, коренеплодах, рослинних волокнах. Їх основний структурний компонент α -Д-галактуронова кислота, яка є похідною глюкози. Залишки галактуронової кислоти з'єднані α (1→4) – глікозидними зв'язками у довгі нерозгалужені ланцюги полігалактуронової або пектинової кислоти. В тканинах деяких рослин вміст пектинових речовин становить 25-30% сухої маси, наприклад, в білій частині шкірки цитрусових.

Пектинові речовини – це декілька груп сполук: пектова кислота, пектини, пектати, протопектини. Твердість недозрілих плодів (яблук, груш) в значній мірі зумовлена наявністю в них великої кількості протопектинів. При дозріванні плодів протопектини руйнується, і – продукти розпаду переходять в розчинний стан.

Геміцелюлоза (напівклітковина) - група високомолекулярних гетеро полісахаридів рослинного походження. Не розчиняється у воді, але розчиняється в слабких розчинах лугів. Геміцелюлоза поряд з целюлозою входить в склад клітинних стінок рослин і може частково використовуватися як запасна поживна речовина. При кислотному гідролізі геміцелюлоз утворюється глюкоза, галактоза, фруктоза, заноза, арабіноза і ксилоза. В залежності від виду і органу рослин в складі геміцелюлоз можуть переважати ті або і

ЛЕКЦІЯ 6.

ТЕМА: Органічні кислоти.

ПЛАН.

1. Загальна характеристика органічних кислот.
2. Характеристика окремих органічних кислот.
3. Вміст органічних кислот в плодах і овочах та їх значення.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ.

Органічні кислоти можна розглядати, як похідні альдегідів, в яких альдегідна група $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ окислена до карбоксильної групи $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$.

В відповідності до числа карбоксильних груп органічні кислоти поділяються на **монокарбонові** (одноосновні), **дикарбонові** (двохосновні) і **трикарбонові** (трьохосновні).

Більшість органічних кислот поряд з своєю основною карбоксильною групою має також додаткові функціональні групи, від яких також залежать їх властивості. Відповідно розрізняють **оксикислоти**, **кетокислоти**, **амінокислоти** і **фенолкарбонові** кислоти.

Оксикислотами називають кислоти, які мають додаткові гідроксильні групи, крім тих, які входять в склад карбоксилів. Наприклад, винна кислота, яка є дикарбоною кислотою, оскільки має дві карбоксильні групи, має ще дві гідроксильні групи – $\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$. До оксикислот відносять також яблучну, лимонну, хінну і ін. кислоти.

Кетокислотами називають кислоти, які мають в своєму складі додаткову кето групу $\text{C} = \text{O}$. Прикладом є піровиноградна кислота, щавлевооцтова кислота, α -кетоглутарова к-та та ін.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОКРЕМИХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ.

Мурашина кислота - НСООН являє собою рухому рідину з різким запахом. Знайдена в кропиві, малині, в складі складних ефірів міститься в яблуках.

Оцтова кислота – $\text{СН}_3 - \text{СООН}$ зустрічається в різних плодах і рослинних соках. В великій кількості утворюється при оцтовокислому бродінні як продукт життєдіяльності оцтовокислих бактерій. В зерні пшениці і кукурудзи оцтова кислота становить 85 % всіх кислот. Міститься в вільному складі і в складі складних ефірів в яблуках.

Масляна кислота - $\text{СН}_3 - \text{СН}_2 - \text{СН}_2 - \text{СООН}$ зустрічається в невеликих кількостях в рослинах як у вільному стані, так і в складі складних ефірів. Вільна масляна кислота володіє сильним і неприємним запахом. Утворюється масляна кислота при маслянокислому бродінні, застосовується в парфумерній і кондитерській промисловості в складі складних ефірів, є цінною ароматичною речовиною.

Молочна кислота - $\text{СН}_3 - \text{СН}(\text{ОН}) - \text{СООН}$ знайдена в багатьох рослинах. Велика її кількість міститься в листках малини. Утворюється при анаеробному диханні рослин, особливо в великих кількостях при молочнокислому бродінні за допомогою молочнокислих бактерій. Застосовується молочна кислота при обробці шкіри, в медицині, при виготовленні цукерок, безалкогольних напитків.

Піровиноградна кислота $\text{СН}_3\text{-СО-СООН}$ – найпростіша кетокислота – важливий проміжний продукт при дисиміляції вуглеводів в рослинах, а також при спиртовому і молочнокислому бродінні. Знайдена в багатьох рослинах.

Гліоксалева кислота $\text{НОС} - \text{СООН}$ - найпростіша альдегідо кислота. Знайдена в багатьох плодах, проростках пшениці, картоплі і інших рослинах. Відіграє важливу роль в гліоксилатному циклі.

Щавлева кислота $\text{НООС} - \text{СООН}$ – найпростіша дикарбонові кислота. Для неї характерна кальцієва сіль, нерозчинна в воді і навіть в оцтовій кислоті. Дуже широко розповсюджена в рослинах, як у вільному стані, так і в складі солей. Особливо часто зустрічається в рослинах у вигляді щавлевокислого кальцію, який інколи накопичується в дуже великій кількості у вигляді кристалів. В плодах і ягодах вона міститься в незначній кількості від 0,005 до 0,06%.

Малонова кислота $\text{НООС-СН}_2 - \text{СООН}$ знайдена в листках квасолі, люпину і інших бобових рослин, в плодах лимона, а також в зелених частинах рослин пшениці, вівса і ячменю. У вигляді

малонілкоферменту А є важливим проміжним продуктом при синтезі насичених жирних кислот.

Янтарна кислота (бурштинова кислота) $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ утворюється в невеликій кількості при спиртовому бродінні. Міститься в багатьох рослинах, в ягодах червоної смородини, в недозрілій вишні, винограді, а також в черешнях і яблуках. Утворюється при диханні в циклі Кребса.

Щавлевоцтова кислота $\text{HOOC} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ - важливий проміжний продукт циклу Кребса, який зв'язує між собою перетворення вуглеводів і амінокислот. Відіграє важливу роль в біосинтезі аспарагінової кислоти, аланіна і аспарагіна. Знайдена в багатьох в рослинах.

Альфа-кетоглутарова кислота $\text{HOOC} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, як і щавлевоцтова кислота є проміжним продуктом циклу Кребса, приймає участь в утворенні глутамінової кислоти і глутаміна . Знайдена в багатьох рослинах.

Яблучна кислота (оксиянтарна) $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ Виявлена в багатьох рослинах. Вміст її переважає в плодах зерняткових культур, особливо її багато в горобині (до 3%), барбарисі (до 6%), кизилі. Практично відсутня вона в плодах цитрусових. Яблучна кислота добре розчиняється у воді, не шкідлива для організму людини. Дану кислоту виготовляють з горобини (вихід складає 10 кг на 1 т плодів) або синтезують з фумарової кислоти.

Винна кислота (диоксиянтарна) $\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ в значній кількості зустрічається у винограді (0,3-1,7%), в інших плодах її значно менше. Кислу калієва сіль винної кислоти називають винним каменем, з нього і одержують винну кислоту.

Лимонна кислота $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ в значній кількості присутня в багатьох плодах і ягодах, в лимонах її міститься 6-8%. Лимонна кислота зустрічається разом з яблучною, причому в ягодах її вміст переважає.

В плодах і овочах присутня група органічних кислот, до складу яких входять шестичленні цикли, тобто ці кислоти відносять до ароматичного ряду. Серед них саліцилова кислота, бензойна, кавова, хінна, хлорогенова та ін.

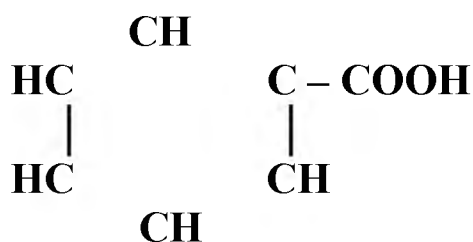
Саліцилова кислота

має одне бензойне



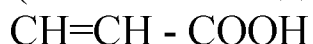
кілце. Її натрієва сіль – жарознижуюча речовина. Тому малина, в якій міститься саліцилова кислота здавна застосовується у народній медицині при лікуванні простудних захворювань як потогінний і жарознижуючий засіб. В незначній кількості ця кислота є в суниці і вишні.

Бензойна кислота знайдена в брусниці (0,03-0,2 %), журавлині (0,02 – 0,06%) у вільному стані і в поєднанні з глюкозою у вигляді глікозиду вакциніну. Співвідношення вільної і зв'язаної форм бензойної кислоти рівне. Вільна бензойна кислота використовується як антисептик (консервант).



Бензойна кислота

Кавова кислота знайдена у каві поряд з кофеїном. В яблуках, картоплі вона присутня в поєднанні з хінною кислотою у вигляді хлорогенової кислоти. Кавова кислота пригнічує розвиток фітофтори і фузаріозу бульб картоплі, і в той же час затримує формування перидерми. Подібні речовини відіграють певну роль в механізмах спокою картоплі і овочів та одночасно в стійкості їх до патогенних мікроорганізмів (являються ендogenousними інгібіторами росту).



Хінна кислота в незначній кількості міститься в сливах, яблуках, винограді, журавлині. Вона входить до складу багатьох дубильних речовин.

Хлорогенова кислота складається з двох бензольних кілець. Вона легко окислюється і відновлюється, тому відіграє важливу роль у дихальному газообміні плодів та овочів. Утворення і поява потемніння шкірочки (загар) і м'якуша яблук при зберіганні пов'язують з ферментативним окисленням цієї кислоти. Хлорогенова кислота, особливо її окислені форми – хінони – володіють фунгітоксичними властивостями. Доведено, що у більш стійких сортів у тканинах, які

прилягають до зони проходження патогенних мікроорганізмів, значно збільшується вміст хлорогенової кислоти, тобто вона виконує роль хімічного бар'єру на шляху до їх розповсюдження, завдяки чому формується активна захисна реакція рослин проти мікроорганізмів.

3. ВМІСТ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ В ПЛОДАХ І ОВОЧАХ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ.

Органічні кислоти відіграють важливу роль в розвитку плодових, ягідних та овочевих культур. Не випадково ці культури мають унікальну здатність – накопичувати кислоти. Цікаво, що в окремих культурах і сортах накопичуються лише певні кислоти, переважно одна - дві. Особливо поширені в плодових, овочевих та ягідних культурах такі кислоти як яблучна, лимонна, винна, хінна, хлорогенова, оцтова, щавлева, фумарова, янтарна, піровиноградна, гліцерінова, глютамінова, бензойна, α - кетоглутарова та інші.

Кожна з цих кислот відіграє певну роль у складних метаболічних процесах, які мають місце в рослинній клітині. З перетворенням органічних кислот пов'язані різні цикли реакцій, наприклад, цикл Кребса. Кислоти являють собою своєрідний „ метаболічний котел”, в якому перехрещуються шляхи обміну вуглеводів, білків, жирів. Органічні кислоти необхідні організму не тільки як матеріал для синтезу інших сполук та енергетичних потреб, вони також беруть участь у багатьох біохімічних реакціях, впливають на рН середовища, активність ферментів.

Слід звернути увагу на те, що біохімічний склад та метаболізм органічних кислот неоднаковий у різних культур. Це залежить від багатьох факторів росту і розвитку рослин, впливу зовнішнього середовища. Наприклад, в яблуках міститься багато яблучної та лимонної кислоти. В яблуках, вишнях, сливах, капусті, цибулі, моркві, буряку і в більшості ягід яблучна кислота переважає над лимонною. В цитрусових, смородині, агрусі, помідорах, картоплі лимонна кислота переважає на яблучною. Ці кислоти у великій кількості містяться в шпинаті, ревені, в щавлі багато щавлевої кислоти.

Встановлено також, що в різних частинах рослин акумулюється неоднакова кількість органічних кислот. Наприклад, в м'якоті молодих яблук переважають яблучна, лимонна, хінна кислоти, а в шкуринці та насінні яблук – більше жирних кислот, які входять до складу жирів та воскового нальоту.

Яблучна та лимонна кислоти накопичуються переважно в плодах та листі рослин, янтарна – в стеблах. Винна кислота знаходиться в ягодах і листі винограду, вона утворюється у листі і переміщується у плоди. В обмін речовин органічні кислоти вступають переважно в мітохондріях клітин, а акумулюються – в вакуолях, утворюючи фонди кислот.

Іноді кислоти перетворюються в цукри, які переміщуються в інші частини рослин. Кількість кислот в рослині змінюється в залежності від фази розвитку рослини, часу, пори року, факторів довкілля. Під час росту в плодах збільшується маса органічних кислот і вуглеводів, а під час досягання – зростає лише вміст вуглеводів і плоди стають солодкими за рахунок зменшення частки органічних кислот.

В лимонах та деяких інших плодах, багатих на лимонну кислоту, зберігається її високий вміст і після досягання плодів. Перехід лимонної кислоти в інші речовини відбувається дуже повільно.

Унікальна здатність плодів і овочів накопичувати органічні кислоти має велике біологічне значення. Кислоти, які попадають в організм людини з плодів та овочів, нормалізують травлення, засвоєння їжі, обмін речовин. Кислоти, більше ніж інші речовини, впливають на смакові, поживні та ароматичні якості плодів, навіть на забарвлення та консистенцію. Особливо важливим є вплив органічних кислот на споживчі, дієтичні та цілющі властивості плодів та овочів. Наприклад, зовнішній вигляд і консистенція деяких сортів яблук мало змінюється після тривалого зберігання, але плоди втрачають смак та цілющі властивості результати поступового збіднення на органічні кислоти, особливо – на аскорбінову.

З перетворенням органічних кислот пов'язані деякі хвороби плодів і овочів. Наприклад, побуріння яблук при їх зберіганні пов'язане з процесами декарбоксилювання органічних кислот.

ЛЕКЦІЯ 7.

ТЕМА: ЛІПІДИ І СПОРІДНЕНІ ЇМ СПОЛУКИ.

ПЛАН.

1. Загальна характеристика і класифікація ліпідів.
2. Будова і склад жирів.
3. Властивості жирів.
4. Фосфоліпіди і воски.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА І КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ.

Ліпіди (жири і жироподібні речовини) разом з білками і вуглеводами становлять основну масу органічних речовин організму. Вони є складовими частинами клітинних оболонок та мембранних систем клітини і беруть участь в їх проникності. Жири захищають внутрішні органи від механічних пошкоджень, є важливим джерелом енергії для організму та субстратом для синтезу цілого ряду біологічно важливих речовин.

Ліпіди об'єднують велику групу різних за хімічною природою органічних речовин, однак, вони мають деякі спільні фізико-хімічні властивості. Однією із таких спільних властивостей ліпідів є нерозчинність у воді і здатність добре розчинятися в органічних розчинниках – спирті, ефірі, хлороформі та деяких інших.

За хімічним складом та фізико-хімічними властивостями ліпіди поділяють на три групи: **прості, складні і похідні ліпідів.**

До **простих ліпідів** відносять ліпіди, які побудовані з залишків спиртів і вищих жирних кислот. Найпоширенішими представниками з цієї групи ліпідів є нейтральні жири (гліцериди), стерини і воски.

Група складних ліпідів характеризується наявністю в їхній молекулі, крім спиртів і вищих жирних кислот, фосфорної або сірчаної кислоти, азотистих речовин, вуглеводів та деяких інших компонентів. Основними представниками цієї групи є фосфоліпіди, гліколіпіди.

До групи **похідних ліпідів** відносять каротини, окремі жиророзчинні вітаміни, жирні кислоти, вищі спирти.

Жири і ліпіди, які знаходяться в рослинах, можуть знаходитися в них у вигляді запасного жиру або являтися структурними компонентами цитоплазми клітини.

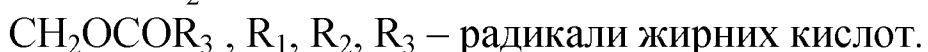
Запасні і цитоплазматичні жири виконують різні біохімічні функції. **Запасний жир** відкладається в відповідних органах рослин, найчастіше в насінні і використовується потім в ролі енергетичного матеріалу, а **цитоплазматичні ліпіди** являють собою основну частину клітин і містяться в них в постійних кількостях. Із ліпідів і їх сполук з білками, які називаються ліпопротеїдами, побудовані мембранні комплекси клітин і їх сполук з білками - мітохондрії, пластиди, ядро. Завдяки такій будові мембран регулюється проникність клітин.

Деякі ліпіди (воски), які знаходяться на поверхні листків і стебел рослин, виконують захисну функцію.

Кількість цитоплазматичних ліпідів в листках, стеблах і плодах складає 0,1-0,5% від маси сирої тканини. Вміст запасного жиру в насінні різних рослин характеризується різними величинами. Відкладання жиру в запас вигідно для рослин, оскільки при їх окисленні виділяється приблизно в 2 рази більше енергії, ніж при окисленні вуглеводів або білків. Встановлено, що при окисленні 1 г жиру виділяється біля 38 кДж енергії, а при окисленні 1 г вуглеводів або білків – приблизно 20 кДж. Тому жири являють собою найкращий з енергетичної сторони запасний поживний матеріал.

2. БУДОВА І СКЛАД ЖИРІВ.

Рослинні і тваринні жири різняться по ряду властивостей, які зв'язані з особливостями їх будови. Але по загальній будові всі вони – суміш складних ефірів гліцерина і високомолекулярних жирних кислот і тому вони мають загальну формулу:



Ефіри гліцерину і жирних кислот називають ацилгліцеридами. Але якщо всі три спиртові групи гліцерину сполучити ефірними зв'язками з залишками жирних кислот, то таку сполуку називають триацилгліцерином. Основна частина природних жирів представлена різними триацилгліцеридами, однак в жирах зустрічається також невелика кількість диацилгліцеринів і моноацилгліцеринів.

В склад жирів можуть входити декілька десятків жирних кислот з парним числом вуглецевих атомів. З непарним числом вуглецевих атомів жирні кислоти в рослинах зустрічаються дуже рідко. Найчастіше в складі рослинних жирів присутні ненасичені кислоти – олеїнова

($C_{18}H_{34}O_2$), ліолева ($C_{18}H_{32}O_2$), ліоленова ($C_{18}H_{30}O_2$); насичені кислоти – пальмітинова ($C_{16}H_{32}O_2$), стеаринова ($C_{18}H_{36}O_2$) і лауринова ($C_{12}H_{24}O_2$). Молекули всіх жирних кислот – це довгі вуглеводневі ланцюги з кінцевою карбоксильною групою. Дослідження показали, що олеїнова і ліолева кислоти в сумі складають більше 60% всіх жирних кислот, які входять в склад більшості рослинних масел.

Ліолева і ліоленова кислоти в великій кількості містяться в рослинних маслах. Оскільки в організмі людини і тварин вони синтезуватися не можуть, то вони повинні надходити з продуктами харчування. Для людини і тварин ці кислоти є незамінними, їх ще називають вітаміном F.

Природні жирні кислоти з довгим вуглеводневим ланцюгом майже не розчинні у воді, але їх натрієві або калієві солі, які називаються милами, у воді утворюють міцели, які стабілізуються за рахунок гідрофобних взаємодій.

Відомо біля 1500 видів жирів, які відрізняються по складу жирних кислот і утворенням ними триацилгліцеринів. В склад жирних кислот входить по 5-6 різних жирних кислот, які утворюють по декілька десятків різних триацилгліцеринів.

Рослинні олії, які одержують із насіння, не є чистими триацилгліцеринами, а завжди містять деяку кількість суміші. В олії зазвичай знаходиться 95-98% ацилгліцеринів, 1-2% вільних жирних кислот, до 1-2% фосфогліцеринів, 0,5% стероїдів, а також каротиноїди і вітаміни. Пігменти, які містяться в жирах, зумовлюють їх забарвлення. Більшість рослинних жирів має жовтий колір завдяки наявності в них каротиноїдів, але конопляне масло має зелене забарвлення, завдяки наявності в своєму складі хлорофілу.

Склад жирних кислот, які входять в олії є постійним для кожного виду рослин. Близькі між собою види мають подібний склад олій. Однак, вміст жирних кислот в оліях залежить також від умов вирощування рослин.

3. ВЛАСТИВОСТІ ЖИРІВ.

Основними константами, які характеризують властивості жирів є температура плавлення, кислотне число, число омилення і йодне число.

Температура плавлення залежить від наявності в жирі тих або інших жирних кислот, які переважають. Якщо в жирі більше насичених жирних кислот – пальмітинової, стеаринової, міристинової, що мають

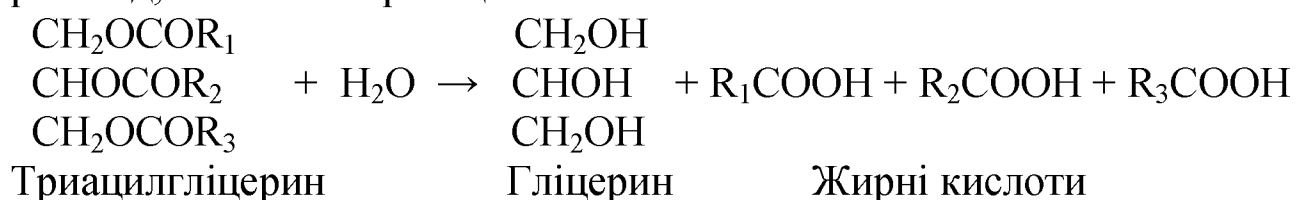
високу температуру плавлення, то вони будуть твердими при звичайній температурі. Якщо ж переважають ненасичені кислоти, особливо лінолева і ліноленова, то вони матимуть рідку консистенцію. Більшість рослинних жирів при звичайній температурі рідкі.

Кислотне число – це кількість міліграмів гідроксиду калію, необхідного для нейтралізації вільних жирних кислот, яка міститься в 1 г жиру. Зазвичай жирні кислоти містять незначну кількість вільних жирних кислот. Однак, при зберіганні і в процесі проростання насіння їх кількість може збільшуватися.

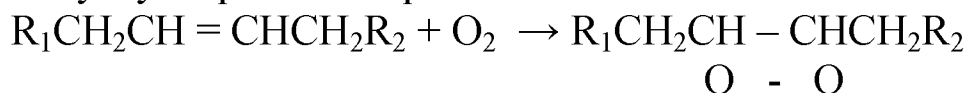
Число омилення – це кількість міліграмів гідроксиду калію, необхідного для нейтралізації вільних і зв'язаних у вигляді ацилгліцеринів жирних кислот, які знаходяться в 1 г жиру. Число омилення характеризує середню величину молекулярної маси ацилгліцеринів, які входять в склад жиру.

Йодне число - це кількість грамів галогену (в перерахунку на йод), яке може сполучитися з 100 г жиру. Чим більше йодне число, тим більш рідкіші жири і тим швидше вони можуть окислитися.

Жири під дією кисню і за участю цілого ряду ферментів набувають гіркуватого присмаку і специфічного запаху – тобто вони гіркнуть, псується. Якщо жири піддаються дії ферменту ліпази, то проходить їх розклад, аналогічно реакції омилення.



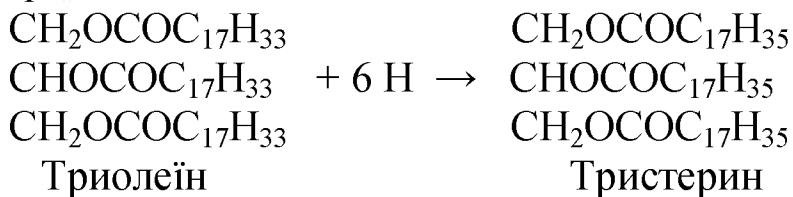
Деякі жирні кислоти, які виділяються при такому розкладанні жирів, надають їм неприємного смаку і запаху. Кислотне число жиру при цьому підвищується. Під дією кисню жири також гіркнуть, в цьому випадку процес починається з окислення жирів. Окислення проходить частіше всього в результаті сполучення кисню по місцю подвійного зв'язку з утворенням перекисей.



Ці перекисі розкладаються з утворенням альдегідів і кетонів, які надають неприємного смаку і запаху.

Під дією кисню проходить також висихання жирів, яке заключається в їх окисленні з утворенням води, вуглекислоти, альдегідів і низькомолекулярних кислот. Жир, який окислився поступово загустає і покривається тонкою еластичною плівкою.

Для виготовлення маргарину і кулінарних жирів жиропереробна промисловість проводить гідрогенізацію рідких рослинних жирів, завдяки чому вони переходять в твердий стан. Суть цього процесу заключається в тому, що триацилгліцерини ненасичених жирних кислот, які входять в склад рідких жирів, реагують з воднем в присутності каталізатора і переходять в триацилгліцерини насичених кислот. В результаті реакції до кожного подвійного зв'язку приєднується 2 атоми водню і жир із рідкого стану переходить в твердий.



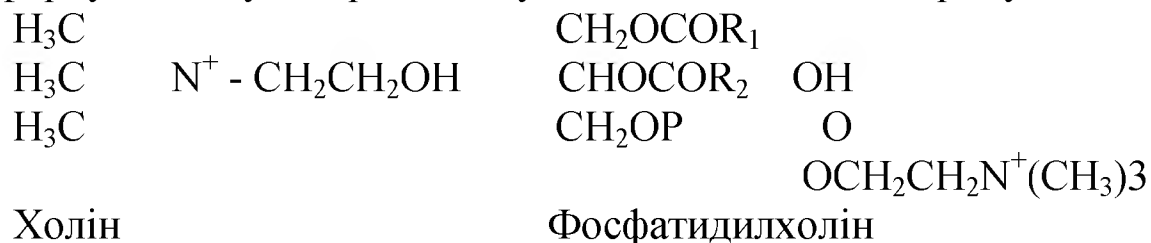
4. ФОСФОЛІПІДИ І ВОСКИ.

Складні ліпіди мають дуже важливе значення в життєдіяльності організму. Вони беруть безпосередню участь у побудові клітинних структур і в біохімічних процесах. В тканинах і органах складні ліпіди містяться в точно визначених кількостях, їх вміст в клітинах не змінюється навіть при голодуванні.

Складні ліпіди часто називають ліпоїдами, вони належать до цитоплазматичних ліпідів.

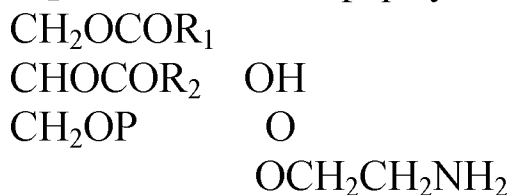
Фосфоліпіди або фосфатиди. Характерною особливістю цієї групи є наявність в їх молекулах залишків фосфорної кислоти. Важливим представником фосфоліпідів є фосфатидилхоліни, фосфатидилетаноламіни, фосфатидилсерини, фосфатидилінозити.

Фосфатидилхоліни. Ці фосфоліпіди містять холін – сильну основу, яка легко розчиняється в воді і спирті. Холін приєднується через фосфорну кислоту до третього вуглецевого атома гліцерину.



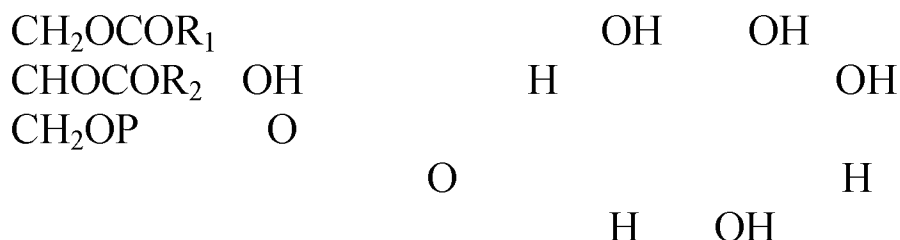
Найбільш часто в склад фосфатидилхолінів входить пальмітинова, лінолева і олеїнова кислоти. Ненасичені жирні кислоти приєднуються до другого вуглецевого атому гліцерину.

Фосфатидилетиноламіни. Це найбільш поширені фосфогліцерини рослин. Як додаткова сполука в них присутня етиноламіни $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ і загальна формула цієї речовини така:



Всі фосфатидилетаноламіни розрізняються між собою по залишкам жирних кислот. Найчастіше в їх склад входять пальмітинова, стеаринова, олеїнова і ліолева кислоти. Ненасичені кислоти приєднуються завжди до другого вуглецевого атому гліцерину.

Фосфатидилсерини. Це фосфогліцерини, в складі яких міститься шестиатомний циклічний спирт інозит. Загальна формула цієї сполуки така:



Фосфатидилінозит

Воски – це складні ефіри вищих спиртів і вищих жирних кислот. За фізико-хімічними властивостями воски близькі до жирів. Вони більш стійкіші проти дії світла, окислювачів, нагрівання, важче піддаються гідролізу. Природні воски, крім складних ефірів, містять певну кількість вільних вищих спиртів і вищих жирних кислот, а також невелику кількість вуглеводів, барвників та пахучих речовин. Загальна кількість цих домішок може досягати 50%. В склад ефірів, які утворюють воски найчастіше входить пальмітинова і церотинова кислот.

ЛЕКЦІЯ 8.

ТЕМА: Вітаміни, їх склад і властивості.

ПЛАН

1. Визначення, поняття і коротка історія.
2. Класифікація та номенклатура вітамінів.
3. Склад та властивості жиророзчинних вітамінів.
4. Склад та властивості водорозчинних вітамінів.
5. Динаміка аскорбінової кислоти в плодах і овочах.

1. ВИЗНАЧЕННЯ, ПОНЯТТЯ І КОРОТКА ІСТОРІЯ.

Вітаміни – це велика група низькомолекулярних сполук, досить різних за своїм складом і будовою, які синтезуються переважно в рослинних організмах і в невеликій кількості потрібні для забезпечення нормальної життєдіяльності людини і тварин.

Вчення про вітаміни виникло на початку ХХ ст. на основі тривалих спостережень і досліджень при виникненні ряду захворювань та вивченні ролі окремих факторів в забезпеченні повноцінного харчування. Ще в 80-х роках ХІХ ст. російський вчений лікар М.І.Лунін встановив, що для нормальної життєдіяльності організму, крім основних поживних речовин, потрібні ще й невідомі на той час речовини.

В 1912 р. учений Функ виділив з рисових висівок у кристалічному стані речовину, яка в мінімальній дозі запобігала розвитку поліневриту у піддослідних тварин. При визначенні хімічної природи цієї речовини виявилось, що вона містить у своєму складі аміногрупу. Враховуючи велике значення цієї речовини для життя, а також наявність аміногрупи Функ назвав їх вітамінами від лат. *Vita*, що означає життя.

Під терміном „вітаміни” об’єднано групу речовин різноманітної хімічної природи, які мають певні характерні особливості. Численними дослідженнями встановлено існування тісного зв’язку між вітамінами та біокатализаторами – ферментами. Більшість вітамінів входить до складу їх активних протетичних груп, коферментів. Тому захворювання, які спричинені відсутністю в їжі того або іншого вітаміну, є результатом того, що в організмі недостатньо активний відповідний фермент, що каталізує різні біохімічні перетворення в процесі обміну речовин.

Встановлено, що вітаміни є в основному екзогенними факторами. Ендогенний синтез деяких з них, що здійснюється мікрофлорою тонкої

кишки, не може повністю задовольнити потребу організму в вітамінах, тому потрібне постійне надходження їх з продуктами харчування.

При недостатньому надходженні вітамінів з продуктами харчування розвиваються захворювання, що мають назву гіпо- або авітамінозів, а при нестачі кількох вітамінів – поліавітамінозу. Розрізняють первинні (екзогенні) і вторинні (ендогенні) авітамінози. Причиною перших у більшості випадків є недостатнє надходження до організму вітамінів з продуктами харчування, а також незбалансованість раціону людини. Причиною ендогенних авітамінозів є порушення обміну речовин при різних захворюваннях, внаслідок чого навіть при достатньому надходженні в організм вітаміни не засвоюються. Найчастіше причиною авітамінозів є несприятлива дія одночасно кількох факторів як ендогенного, так і екзогенного характеру. Надмірне надходження вітамінів також негативно впливає на метаболічні процеси в організмі, внаслідок чого виникає захворювання гіпервітамінозу.

Вітаміни є нестійкими проти дії зовнішніх факторів – високої температури, іонізуючого випромінювання, рН середовища, дії кислот і лугів, що слід враховувати при зберіганні і переробці плодів та овочів.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА ВІТАМІНІВ.

На даний час відомо близько 30 вітамінів і вітаміноподібних речовин, серед яких близько 20 використовується для лікування і профілактики різних захворювань. Раніше усі вітаміни позначали латинськими буквами (А, В, С, Д). Але зараз, коли відомо їх хімічну будову і характер фізіологічної дії на організм застосовують їх раціональні хімічні назви. Наприклад, вітамін С – аскорбінова кислота; РР – нікотинамід або нікотинова кислота.

У переважній більшості фізіологічну дію, характерну для того чи іншого вітаміну має не одна, а кілька речовин, які відрізняються хімічною будовою і мають назву вітамерів.

Сучасна класифікація і номенклатура вітамінів ґрунтується на результатах хімічного аналізу, розчинності в певних розчинниках та симптомах вітамінної нестачі з урахуванням їх буквених позначень. Хімічна назва кожного вітаміну відображає їх хімічну природу і специфіку фізіологічної дії на організм. Для деяких вітамінів буквені позначення не використовують, оскільки досить швидко була встановлена їх хімічна природа і буквені позначення не стали загальноприйнятими.

Крім вітамінів, згідно з сучасною класифікацією і номенклатурою виділяють також групу вітаміноподібних речовин. Ці сполуки в організмі синтезуються або ж у недостатній кількості, або ж для них характерними є не лише регуляторні, а й пластичні і енергетичні функції.

За фізико-хімічними властивостями вітаміни поділяють на: жиророзчинні, водорозчинні та вітаміноподібні речовини.

3. СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ ЖИРОРОЗЧИННИХ ВІТАМІНІВ.

До цієї групи вітамінів належать вітаміни, які розчиняються в органічних розчинниках – спирті, ацетоні, бензолі, а також в жирах. Вони у значній кількості нагромаджуються у тканинах тваринних організмів, створюючи своєрідні депо. До цієї групи належать такі вітаміни – А, Д, К, Е, Ф. На відміну від водорозчинних вітамінів їх не виявлено у складі ферментних систем. Вони входять до складу білково-ліпідних мембран клітини і клітинних органел, забезпечуючи при цьому важливі метаболічні процеси, які значною мірою визначають життєдіяльність організму.

Вітамін А (ретинол). Ще в 1892 р. російський вчений Соловйов висловив припущення про наявність в жирах речовини, необхідної для нормального функціонування органів зору. У 1912 році з фракції жиру, яка не омиляється було виділено вітамін А. В 1930 р. було встановлено, що каротин є біологічним попередником вітаміну А, так званім провітаміном.

В продуктах тваринного походження вітамін А міститься в двох формах – вітамін А₁ (ретинол) і А₂ (дегідроретинол) . Вони відрізняються лише будовою β - іонового кільця – вітамін А₂ містить на один подвійний зв'язок більше , ніж вітамін А₁.

У чистому вигляді вітамін А являє собою блідо-жовті голчасті кристали, які не розчинні у воді і добре розчинні в жирах і органічних розчинниках. Вітамін А стійкий до дії високої температури в безкисневому середовищі. При наявності кисню даний вітамін швидко руйнується, навіть при звичайній температурі. Вітамін А необхідний для забезпечення процесів росту, розвитку організму, диференціації клітин і тканин. Він міститься в листовій зелені (салаті, шпинаті, зеленій цибулі), моркві, помідорах, а також в вершковому маслі і яєчному жовтку. Нестача даного вітаміну в їжі особливо небезпечна для дітей, оскільки він практично відсутній у новонароджених. У дорослих ретинол здатний накопичуватись у печінці в кількостях, що

забезпечують потребу організму протягом двох років. **Добова потреба дорослої людини становить – 0,75-1,5 мг.** Надмірне введення вітаміну А може викликати гіпервітаміноз, який виявляється, як гостре отруєння організму.

Вітамін Д (кальциферол). Відкриття вітаміну Д тісно пов'язане з вивченням такого захворювання як рахіт. Провітамінами вітаміну Д є ергостерол і холестерол.

На початку 30-х років ХХ ст. було здійснено хімічний синтез вітаміну Д і виділено його в чистому кристалічному стані. Це безбарвні, кристалічні речовини, добре розчинні в органічних розчинниках і не розчинні у воді, стійкі проти дії високих температур, кислот і лугів у без кисневому середовищі. Швидко руйнуються при наявності окислювачів, особливо при нагріванні вище 180⁰ С.

При недостатньому надходженні вітаміну Д з продуктами харчування і при порушенні ендogenous синтезу (світлове голодування) виникає захворювання, що дістало назву „рахіт”. Вітамін Д найчастіше зустрічається в продуктах тваринного походження, особливо багато цього вітаміну в печінці, ікрі, рибі, молочних продуктах, маслі, яйцях і дріжджах. **Добова потреба вітаміну Д залежить від віку, фізіологічного стану та умов оточуючого середовища.** Для дорослої людини 7-12 мкг, для дитячого віку – 12 -25 мкг.

При надмірній кількості виникає гіпервітаміноз, який проявляється ознаками втрати апетиту, слабкості, втрати маси тіла, підвищенні температури і тиску.

Вітамін Е (токоферол). Даний вітамін було відкрито у 20 – х роках ХХ ст., як фактор, що запобігав розвитку стерильності у тварин. У 1936 р. ученим Авансом і Емерсоном вітамін Е було виділено в кристалічному стані із масла зародків пшениці і насіння бавовнику.

Вітамін Е – безбарвна, в'язка, оліїста рідина, не розчинна у воді і добре розчинна в жирах і жирних розчинниках – спирті, ефірі. Він стійкий до нагрівання в кислому середовищі і менш стійкий в лужному. Швидко руйнується при наявності окислювачів і при дії ультрафіолетових променів.

При недостатньому надходженні вітаміну Е з продуктами харчування порушується обмін речовин, що негативно впливає на цілий ряд метаболічних процесів, а також структуру і функцію різних органів і тканин. Міститься виключно, в продуктах рослинного походження, головним чином у насінні та оліях, а також в зелених частинах рослин – салаті, шпинаті, петрушці, цибулі, зеленому

горошку, зародках злакових культур. **Добова потреба становить – 10-25 мг для дорослих та 5 мг для дітей.**

Вітамін К (філохінон). Було відкрито на початку 30-х років ХХ ст. Дамом, як фактор, що запобігав розвитку підшкірних крововиливів у тварин. В 1939 р. даний вітамін було виділено з листків люцерни і рибного порошку. Вітамін, виділений з першого джерела, дістав назву K_1 , а з другого – K_2 .

Вітамін K_1 – жовта олійста рідина, яка не розчинна у воді і розчинна у жирових розчинниках, стійка до нагрівання в нейтральному середовищі, легко руйнується під дією ультрафіолетового випромінювання та при нагріванні в лужному середовищі.

Вітамін K_2 – жовта кристалічна речовина, не розчинна у воді і розчинна в жирових розчинниках.

При первинних і вторинних К-авітамінозах спостерігається порушення процесів зсідання крові, зменшення міцності капілярних судин, що може призвести до тривалих кровотеч.

Філохінони містяться переважно в продуктах рослинного походження. Багато їх в зелених частинах рослин, особливо в листках капусти, шпинаті, зеленому горосі, ягодах шипшини, моркві, картоплі. **Добова потреба становить – 15 мг.**

Вітамін F (ненасичені жирні кислоти) об'єднує групу біологічно-активних, поліненасичених жирних кислот – ліолева, ліноленову і арахідонову.

Вітамін F підвищує еластичність і стійкість кровоносних судин, резистентність організму, позитивно впливає на обмін деяких водорозчинних вітамінів (С, B_1 , B_2). Ненасичені жирні кислоти містяться переважно в рослинних оліях – горіховій – 63-76%, маковій – 63-74%, соєвій – 62-64%, соняшниковій – 52-64%. Добрим джерелом є олія земляного горіха – арахісу, а також жир тюленя, олія з кукурудзи, обліпихи. **Добова потреба в вітаміні F становить 2-10 г.**

4. СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ ВОДРОЗЧИННИХ ВІТАМІНІВ.

До водорозчинних вітамінів належать вітаміни групи В, вітамін С і Р, а також вітаміноподібні сполуки – холін, ліпоева кислота та інші, які мають ряд схожих властивостей. Всі вони добре розчиняються у воді і не розчиняються в жирових розчинниках. В організмі людини і тварин ці вітаміни не депонуються, хоч частина їх синтезується мікрофлорою кишок. Основна біологічна роль їх полягає в тому, що

більшість із них входить до складу ферментних систем, виконуючи коферментні функції.

Вітамін В₁ (тіамін). Був відкритий в 1906 році, у кристалічному стані він був виділений в 1931 році із дріжджів, а в 1936 р. – було встановлено його хімічну будову. Назву „тіамін” дана речовина дістала у зв’язку з наявністю в її складі сірки і аміногрупи. Вітамінні властивості тіаміну залежать від його хімічної структури. Діючою в організмі формою вітаміну В₁ є його дифосфат, який називається кокарбоксілазою. Кокарбоксілаза – простетична група ферментів, біохімічна функція яких виявляється в декарбоксілюванні піровиноградної кислоти, розщепленні С-С зв’язків, внаслідок чого стає можливим біосинтез ацилпохідних коферменту А.

Хімічно чистий препарат вітаміну В₁ являє собою безбарвні кристали з запахом дріжджів, добре розчинні у воді і погано розчинні у жирних розчинниках. Вітамін В₁ стійкий проти дії різних факторів зовнішнього середовища – світла, кисню, повітря, стійкий у кислому середовищі і швидко руйнується у лужному, особливо при високій температурі.

При недостатньому надходженні з продуктами харчування з’являються симптоми гіпо – і авітамінозу. При нестачі вітаміну В₁ втрачається апетит, порушується секреторика функцій кишок. Вітамін В₁ міститься у продуктах рослинного і тваринного походження. Особливо багато його у висівках рису і пшениці, пекарських і пивних дріжджах, також у печінці, м’ясі, овочах і фруктах.

Потреба у даному вітаміні залежить від віку, фізіологічного стану організму і становить **2-3 мг на добу** для дорослих людей і **0,5-2 мг** – для дітей.

Вітамін В₂ (рибофлавін). Вперше був описаний в 1879 році, як жовтий пігмент коров’ячого молока і лише в 1932-1933 рр. Варбург і Христіан з дріжджів, а Кун з молока і яєць виділили кристалічну речовину, що давала жовто-зелену флуоресценцію, і назвали відповідно лакто і овофлавін.

Вітамін В₂ являє собою оранжево-жовту кристалічну речовину, гіркувату на смак, погано розчину у воді і не розчину у жирних розчинниках. Під впливом специфічних ферментів фосфорильована форма тіаміну В₂ перетворюється в моно- і динуклеотиди (ФМН і ФАД), які при сполученні з білками виконують важливу роль в метаболічних процесах організму. Досить стійкий до нагрівання в кислому середовищі і швидко руйнується в лужному середовищі під впливом тривалого освітлення.

Зовнішніми ознаками авітамінозу вітаміну В₂ у людини є запалення та пошкодження слизових оболонок, розвиваються захворювання шкіри (себорея, псоріаз), при його відсутності у людини спостерігається зупинка росту, порушення діяльності нервової системи. Вітамін В₂ синтезується тільки в рослинах і деяких мікроорганізмах. Більше всього цього вітаміну в молодих органах рослин, які активно розвиваються. Серед овочів і плодів досить високим вмістом цього вітаміну відзначаються зелені овочі, капуста, горошок, лісова суниця.

Вітамін В₂ досить поширений у продуктах рослинного і тваринного походження, дріжджах, яєчному жовтку, молочних продуктах, гов'ядині. **Добова потреба у вітаміні В₂ становить 2,5-3,5 мг на добу і 1-3 мг для дітей.**

Вітамін В₃ (пантотенова кислота). Відкриття пантотенової кислоти пов'язана з дослідженням фактора, що стимулював ріст дріжджів та запобігав виникненню дерматитів у тварин. У 1938 р. даний фактор було виділено з багатьох рослинних і тваринних джерел і названо пантотеновою кислотою (від грец. pantoten, що означає скрізь, повсюди). В наступному році цей вітамін було виділено в кристалічному стані, вивчено його структуру та здійснено синтез. У чистому вигляді пантотенова кислота - в'язка, оліїста речовина світло-жовтого кольору, добре розчинна у воді і оцтовій кислоті, не розчинна в жирових розчинниках.

Значний вплив пантотенової кислоти на обмінні процеси в організмі пояснюється тим, що вона є складовою частиною багатьох ферментів, які забезпечують численні метаболічні реакції проміжного обміну. У складі коензиму А ця кислота входить до складу ферментів, які каталізують реакції ацилювання і переацилювання, синтез і розпад жирів, цілий ряд реакцій три карбонового циклу.

Реакції ацилювання і переацилювання відіграють важливу роль у знешкодженні токсичних речовин, які потрапляють в організм (алкоголю, отруйних речовин, лікарських препаратів). Пантотенова кислота бере безпосередню участь в обміні пірвіноградної кислоти, поліпшує засвоєння глюкози, каталізує синтез пептидів і білків. Її застосовують для лікування дерматитів, екзем, токсикозів, опіків, при захворюванні нервової системи, дихальних шляхів. З харчових продуктів найважливішими за вмістом вітаміну В₃ є печінка, ікра, яйця, молоко, зернові, особливо гречка, горох, цвітна капуста, картопля, томати, фрукти. **Добова потреба становить 7-10 мг.**

Вітамін В₅ . (нікотинова кислота, нікотинамід, вітамін РР, ніацин). Вперше нікотинову кислоту було добуто Губером ще в 1867 р

окисленням нікотину. Це біла кристалічна речовина, слабо кисла на смак, без запаху, добре розчинна у воді. Нікотинова кислота в порівнянні з іншими вітамінами має найвищу стійкість проти дії зовнішніх факторів. Вона не руйнується при автоклавуванні, дії сонячного світла і лужних розчинів. Ці властивості нікотинової кислоти забезпечують збереження її при переробці та зберіганні продуктів харчування. Поза організмом нікотинова кислота може утворюватись при окисленні нікотину. В організмі людини і тварин відсутні ферментні системи, які б забезпечували дане перетворення. В живих організмах джерелом утворення нікотинової кислоти є амінокислота триптофан. Незначна кількість нікотинової кислоти синтезується мікрофлорою кишок. Нікотинова кислота перетворюється в нікотинамід.

При недостатньому надходженні в організм вітаміну В₅ або при білковому голодуванні виникає захворювання, яке дістало назву пелагри. Для пелагри характерними є три групи симптомів: дерматит, діарея і деменція (хвороба трьох „Д”).

В основі біологічної дії вітаміну В₅ лежить його участь в синтезі коферментних систем деяких ферментів, які каталізують різноманітні метаболічні реакції в багатьох ланках обміну речовин. Вітамін В₅ приймає участь в окислювально-відновних процесах, входить до складу багатьох ферментів дегідрогеназ у формі динуклеотиди. Це в першу чергу – нікотинамідаденіндинуклеотид (НАД) і нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат (НАДФ⁺). Значна кількість даного вітаміну міститься в печінці, нирках, м'ясних продуктах, молоці і молочних продуктах, зернобобових культур, особливо багато їх в висівках і дріжджах. В овочах і фруктах вміст їх не значний. **Добова потреба у вітаміні В₅ – 15-25 мг – для дорослої людини і 5-15 мг – для дітей.**

Вітамін В₆ (піридоксин). У 1936 р. з дріжджових екстрактів і рисових висівок було виділено речовину, що запобігала виникненню дерматитів у щурів. Назва піридоксин об'єднує групу близьких за складом і властивостями речовин – піридоксол, піридоксаль і піридоксамін, які є похідними піридину. У чистому вигляді – це безбарвні кристалічні речовини, гіркі на смак, добре розчинні у воді і спирті. Вітамін В₆ стійкий до нагрівання в кислому і лужному середовищі, швидко руйнується на світлі, при дії ультрафіолетових променів. Цей вітамін відіграє важливу роль в процесах обміну речовин, регулює білковий, ліпідний обміни. У вигляді фосфорильованого похідного – піридоксальфосфату він входить до

складу активних груп ферментів, які каталізують реакції переамінування і декарбоксилування амінокислот, а також десульфування, дезамінування і перетворення окремих амінокислот. При недостатній кількості вітаміну В₆ процеси обміну амінокислот і білків затримуються. При його нестачі спостерігається порушення кровотворення, розвиток дерматитів. Цей вітамін не стійкий до дії світла, в значній кількості міститься в зелених овочах, зеленому і овочевому горосі, а також в яєчному жовтку, м'ясі, рибі. **Добова потреба становить – 2-4 мг.** Наприклад, в моркві міститься 0,1 мг/100 г продукту, капусті – 0,2 мг/100 г, пшениці – 0,4-0,5 мг/ 100 г.

Вітамін В_с (фолієва кислота). Вперше був виділений 1941 році з листів шпинату як фактор росту курчат і був названий фолієвою кислотою, що впереводі з лат. Folium – лист. Досить високий вміст цього вітаміну міститься в листі зелених і капустяних овочів. При нестачі фолієвої кислоти спостерігається затримка росту, а також порушення кровотворення, що може призвести до анемії. Крім овочевих культур, даний вітамін знайдено в чорному хлібові, печінці тварин, пивних та пекарських дріжджах. **Добова потреба становить – 100-200 мкг.**

Вітамін U (метилметіонін). Назву цьому вітаміну дано за першою літерою латинського слова Ulcus, що означає виразка. Іншими слова його називають анти виразковий, бо він сприяє за живленню пошкоджень шлунково-кишкового тракту. Він є резервом метильних груп в біосинтетичних процесах. В багатьох овочах, в першу чергу в капусті білоголовій, вміст цього вітаміну досить високий, тому сік свіжої капусти і відвари з неї є лікувальним засобом при шлунково-кишкових захворюваннях.

Найбільше цього вітаміну міститься в капусті білокачанній – 16,4-20,7 мг/100 г, капусті кольрабі – 12,9 мг, капусті цвітній – 4-6,1 мг, зеленій петрушки – 6,4 мг, селери – 3,8 мг, томатах – 1,1-2,9 мг. Даний вітамін термолабільний, і під час теплової обробки втрачається досить значна його кількість.

Вітамін Р (цитрин). Свою назву цей вітамін отримав тому, що вперше був виділений у вигляді активного препарату із соку лимона. Більш пізніше було проведено дослідження, які показали, що цингу повністю не можна вилікувати за допомогою аскорбінової кислоти. Для повного вилікування необхідно, щоб в харчуванні були і інші компоненти, які називаються комплексом вітаміну Р. До них відносяться флавоноїдні сполуки, які містяться в рослинах в вільному стані, найбільшою Р-вітаміною активністю володіє катехін. Катехіни –

це речовини, які легко окислюються, вони присутні в значній кількості в яблуках, грушах, вишні, винограді, смородині і в інших плодах і ягодах, але більше всього їх до 30% в чайному листі. **Добова потреба людини в цьому вітаміні складає 50 мг.** Високий вміст цитрину присутній в лимоні, червоному перці, чаю, чорній смородині. Так, в чорній смородині його вміст становить 1000 мг, капусти – 40, буряку – 50, моркві -70, вишні – 280.

5. ДИНАМІКА АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ В ПЛОДАХ І ОВОЧАХ.

Вітамін С (аскорбінова кислота) – найбільш розповсюджений в плодах і овочах. При його нестачі спостерігається швидка втомлюваність, в'ялість, головні болі. При гострій нестачі розвивається захворювання цинга, порушується відновлення і утворення кісток, синтез колагену, порушуються і випадають зуби, кровоточать ясна. Авітаміноз вітаміну С відомий для людини, мавп і морських свинок. В організмах інших тварин, мікроорганізмів і рослин цей вітамін синтезується із гексоз через глюкоронову кислоту. Надлишок аскорбінової кислоти організмом не використовується, про запас не відкладається, а виділяється з сечею. Тому цей вітамін повинен щоденно надходити з продуктами харчування.

Аскорбінова кислота має фенольну групу, яка здатна легко окислюватись і відновлюватись, завдяки чому вона відіграє важливу роль у дихальному газообміні. Відновлювана форма – L – аскорбінова кислота і окислена її форма – дегідроаскорбінова кислота легко взаємо перетворюються. Обидві форми фізіологічно активні.

В деяких овочах виявлена зв'язана форма аскорбінової кислоти – аскорбіген. Це індольне похідне аскорбінової кислоти. Найбільше аскорбіген виявлено в молодих рослинах і ростучих її частинах. Наприклад, в бруньках і листі вміст аскорбіген значно вищий, ніж у бульбах, стеблах і коренях. Високим вмістом аскорбіген відзначаються представники родини хрестоцвітих, зокрема всі види капусти. Для останніх характерний і підвищений вміст сірки.

Аскорбінова кислота нерівномірно розподіляється в товщі плодів. У покривних тканинах її у 2-3 рази більше, ніж у м'якоті, що потрібно враховувати при їх споживанні та технологічній обробці. Аскорбінова кислота дуже не стійка і руйнується під впливом кисню повітря, ультрафіолетового опромінювання, лужного середовища, у присутності заліза та міді як каталізаторів і особливо під час термічної обробки. Кип'ятіння може зруйнувати 50-70% вітаміну. Значні втрати вітаміну

також під час зберігання продуктів. Через 2-3 міс. Руйнується 40-50% аскорбінової кислоти, саме тому взимку, особливо з нового року, на перше місце серед джерел вітаміну виходять квашені продукти, у разі правильного зберігання яких утрати вітаміну не перевищують 15-20%.

Вміст вітаміну С в плодах і овочах під час лежких сортів втрати невеликі, а у мало лежких вони значні, і цей процес проходить досить швидко. Динаміка вмісту вітаміну С в певній мірі може свідчити про лежкість продукції. У зелених овочах, не лежких за своєю природою (салат, шпинат, зелена цибуля) при високій t під час зберігання за кілька днів втрачається значна кількість аскорбінової кислоти, особливо при сонячному освітленні. В умовах повільного нагрівання кількість зруйнованого вітаміну С збільшується порівняно з короткочасною термічною обробкою. Тому при готуванні страв овочі бажано опускати в кип'ячу воду або варити на пару. Особливо високі втрати вітаміну С при сушінні – 70%. Щоб зменшити їх втрати сировину бланшують або обробляють сірчистою кислотою.

Вміст вітаміну С в деяких плодах і овочах на 100 г продукту:

Картопля – 10-20, капуста цвітна – 50-150, морква – 5-10, помідори – 20-40, цибуля – 5-20, яблука – 5-30, винограду – 5, черешня – 5-15, лимон – 40-60, чорна смородина – 100 - 400, шипшина – 1000 – 4000.

Фізіологічна потреба дорослої людини у вітаміні С становить 60-100 мг на добу.

Вітамін B_{12} тканинами тварин не утворюється. Його синтез у природі здійснюється тільки мікроорганізмами. Потреби людини й тварин у ньому забезпечуються мікрофлорою кишечника. Він є чинником росту, впливає на функції печінки й нервової системи, активує процеси згортання крові, обмін вуглеводів і ліпідів, бере участь у синтезі різних амінокислот.

Вітамін B_9 міститься у свіжих овочах, а також у печінці й нирках тварин. В організмі людини, крім того, утворюється мікрофлорою кишечника. У першу чергу вона каталізує перенесення одновуглецевих фрагментів у синтезі пуринів і піримідинів, а значить необхідна для утворення РНК і ДНК. Її дефіцит порушує мітотичний розподіл клітин, їх дозрівання й функціонування. Добова потреба – 100-200 мкг.

ЛЕКЦІЯ 9.

ТЕМА: ФЕРМЕНТИ.

1. Визначення та хімічна природа ферментів.
2. Будова ферментів.
3. Механізм дії ферментів.
4. Активність ферментів.
5. Класифікація ферментів:
 - а) оксидоредуктази;
 - б) трансферази;
 - в) гідролази;
 - г) ліази;
 - д) ізомерази;
 - е) лігази.
6. Значення ферментів.

Література додаткова: Диксон, Уэбб
Ферменты , 1-3 части, Кретович « Введение в
Энзимологию»

1. ВИЗНАЧЕННЯ ТА ХІМІЧНА ПРИРОДА ФЕРМЕНТІВ.

Ферменти або ензими – органічні речовини білкової природи, які утворюються в живих організмах і мають здатність прискорювати перебіг хімічних реакцій в організмі. Саме існування життя зумовлене наявністю білків з ферментативними функціями, а обмін речовин в кожній клітині визначається певним набором ферментів. Від інших каталізаторів ферменти відрізняються тим, що в природі вони зустрічаються лише в живих організмах, мають високу специфічність і каталітичну дію. Крім того, всі хімічні реакції, які відбуваються за участю ферментів, проходять при нормальному тиску, температурі, близькій до кімнатної, при слабо кислій, нейтральній або слабо лужній реакції середовища. Для ферментів характерним є і те, що синтез їх та каталітична активність контролюється на генетичному рівні, а також за участю цілого ряду низькомолекулярних сполук – субстратів або продуктів реакції.

Дослідження хімічного складу ферментів свідчать про те, що вони є білковими речовинами. Для ферментів, як і для білків, характерна висока молекулярна маса. Вона коливається від десятків тисяч до декількох мільйонів дальтон. Одним із доказів білкової природи

ферментів є те, що при розчиненні у воді вони утворюють колоїдні розчини і не проходять через напівпроникні мембрани. Подібно до білків ферменти є амфотерними електролітами, висолюються нейтральними солями та ін активуються при нагріванні. Доказом того, що ферменти мають білкову природу, було одержано їх у чистому вигляді і виділено у кристалічному стані. Так, у 1926 р. Самнер вперше виділив кристали уреазы. Пізніше у 1930-1931 рр. було виділено у кристалічному стані ферменти – пепсин і трипсин. На даний час отримано більше 400 ферментів у кристалічному стані.

За хімічною природою ферменти поділяють на дві групи: **протеїни (прості ферменти)**, що складаються тільки з білка і **протеїди (складні ферменти)**, які містять білок і активну групу небілкової природи.

Прості ферменти представлені одним або кількома поліпептидними ланцюгами і при гідролізі розщеплюються до амінокислот. Вони належать до таких класів білків, як альбуміни, глобуліни та інші групи простих білків. Більшість простих ферментів каталізують процеси гідролізу, наприклад пепсин, трипсин, рибонуклеаза.

2. БУДОВА ФЕРМЕНТІВ.

Більшість ферментів належать до групи складних білків. Такі ферменти, крім білкової частини містять групу небілкової природи – кофактор. Численні дослідження свідчать, що роль кофакторів у ферментах – протеїдах виконують деякі вітаміни та їх похідні, окремі фосфорні ефіри моносахаридів, нуклеотиди, металовмісні комплекси. Зараз усі кофактори ферментів поділяють на коферменти, простетичні групи і активатори.

Коферменти зв'язані з білковою частиною ферменту слабкими електростатичними силами. З'єднання коферменту з білковою частиною підвищує його стійкість до різних зовнішніх факторів. Коферменти у ферментах – протеїдах виконують роль переносників різних функціональних груп, атомів, електронів і протонів. Окремі коферменти беруть участь в активуванні молекул субстратів.

Нікотинамідні коферменти – це найбільш поширена і численна група коферментів. До складу нікотинамідних коферментів входить залишок аміду нікотинової кислоти (вітаміну РР), ці коферменти входять до складу ферментів класу оксидоредуктаз. Вони приймають

участь в окисленні субстратів і перенесенні протонів та електронів на інші ферменти або субстрати.

Ліпоєва кислота є коферментом окислювально-відновних ферментів, що приймають участь у процесах окислювального декарбоксілювання кетокислот. Вона легко окислюється і відновлюється, утворюючи дисульфідні зв'язки або сульфгідрильні групи.

Убіхінони – це група жиророзчинних речовин, які містяться в усіх клітинах організму.

Тетрагідрофолієва кислота є гомологом фолієвої кислоти. Входить до складу ферментних систем, які беруть участь у процесах перенесення одно вуглецевих залишків.

Кофермент А (коензим А). Для його позначення використовується скорочена форма – КоА – SH. Коензим А складається із 3-фосфоаденозин-5-дифосфату і пантотеїну, який утворюється внаслідок з'єднання вітаміну пантотенової кислоти з меркаптоетиламіном. Коензим А бере участь у процесах обміну речовин в організмі: в окисленні і синтезі жирних кислот, нейтральних жирів і фосфатидів, біосинтезі стероїдів, у біохімічних перетвореннях циклу три карбонових кислот і циклу гліоксилової кислоти.

Глутатіони. Цей кофермент є трипептидом. Він побудований із залишків L – глютамінової кислоти, L – цистеїну і гліцину. Глутатіон приймає участь в окислювально-відновних процесах організму. Крім того, відновлена форма глутатіону є коферментом деяких ферментів, що каталізують реакції ізомеризації.

Простетичні групи. З апоферментом простетичні групи зв'язані ковалентними зв'язками. Найбільш часто у ферментах – протеїдах зустрічаються такі простетичні групи:

Флавіннуклеотиди. До цієї групи належать флавінмононуклеотид (ФМН) і флавінаденіндинуклеотид (ФАД). Ферменти, які містять флавінові простетичні групи приймають участь в окислювально-відновних реакціях клітинного дихання. Вони переносять електрони і протони від відновних нікотинамідних коферментів до цитохромів, приймають участь в окисленні альдегідів, амінокислот, глюкози, дегідрованні похідних коферменту А.

Тіамінпірофосфат виконує функції простетичної групи у ферментах, які каталізують просте і окислювальне декарбоксілювання α – кетокислот, беруть участь в реакціях синтезу і розкладу α -оксикетонів і дикетонів. Значний вплив на каталітичну активність тіамінпірофосфату мають піридинове кільце і сірка, яка входить до

складу тіаміну. Вони значно посилюють функцію тіазолового кільця і позитивно впливають на зв'язування простетичної групи з апоферментом.

Піридоксальфосфат і піридоксамінфосфат є похідними вітаміну В₆. Ферменти, які містять дані сполуки, відіграють важливу роль в білковому обміні. Вони каталізують реакції переамінування амінокислот, їх декарбоксілювання, розщеплення і синтез.

Біотин входить до складу ферментів, які каталізують реакції карбоксілювання і перенесення карбоксильних груп.

Залізопорфінові комплекси є простетичною групою ферментів – каталази, пероксидази і цитохромів. Ферменти, які містять залізопорфінові комплекси відіграють важливу роль у процесах тканинного дихання як переносники електронів до кисню.

Активатори ферментів. До цієї групи належать такі кофактори, які прискорюють реакції, що каталізуються ферментами. Активаторами часто є іони металів – магнію, цинку, марганцю, кобальту.

Необхідно підкреслити, що поділ кофакторів на коферменти, простетичні групи і активатори до певної міри умовний. Наприклад, в окремих випадках у ферменту оксидази Д - амінокислот кофактор – ФАД з білковою частиною зв'язаний не міцно і виступає як кофермент. Це й же кофактор зв'язаний міцно (ковалентно) з ферментами тканинного дихання, виконує в них уже функцію простетичної групи.

Між іонами металів, які входять до складу ферменту та іонами, які активують каталітичний процес, чіткого поділу немає.

Розглядаючи хімічну природу ферментів-протеїдів, потрібно зауважити, що білкова і небілкова частини окремо ферментативної активності не виявляють. Така активність спостерігається тільки тоді, коли білкова частина з'єднана з небілковою. Вважають, що небілкова частина підвищує стійкість білкової частини, а остання зумовлює специфічність каталітичної дії ферменту. Небілкова частина приєднуючись до різних білків, може каталізувати зовсім інші процеси.

3. МЕХАНІЗМ ДІЇ ФЕРМЕНТІВ.

Вивчення механізму дії ферментів є однією з найбільш важливих і складних проблем ензимології.

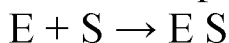
Більшість дослідників вважають, що механізм дії ферментів у процесах каталізу тих чи інших реакцій пов'язаний з утворенням фермент – субстратних комплексів. За цих умов фермент змінює

молекулу субстрату так, що енергія, яку необхідно прикласти для переведення в активний стан, значно зменшується.

При взаємодії ферменту з субстратом між ними можуть утворюватися різні типи зв'язків: **іонний, водневі і гідрофобні**.

Зв'язування ферменту з субстратом здійснюється в основному через активний центр. В ході ферментативної реакції фермент (E) взаємодіє з субстратом (S) утворюючи ферментно - субстратний комплекс (ES) в складі якого і відбувається активація субстрату. Процес включає кілька стадій:

- взаємодія ферменту з субстратом

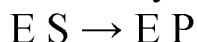


- активація субстрату у складі фермент - субстратного комплексу, ця активація $ES \rightarrow ES^*$ здійснюється 2 шляхами:

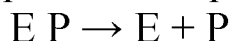
а) деформація зв'язків, в ході якої відбувається їх розтягування і зміна валентних кутів. Ці деформації зв'язків створюються в молекулах напруження, внаслідок чого роблять зв'язки дуже не міцними, що полегшує їх перетворення.

б) шляхом зміни в розподілі електронної густини, як в молекулі субстрату, так і в молекулі ферменту, що веде до зміни поляризації зв'язків і значної поляризації окремих з них. Ці два фактори відіграють вирішальну роль в процесі активації субстрату і зниження енергії активації.

- перетворення активованого субстрату на поверхні ферменту, внаслідок чого утворюється комплекс ферменту і продукти реакції:



- відокремлення продукту реакції із поверхні ферменту:



E – фермент, P – продукт реакції.

Необхідно відмітити, що найшвидше реакція відбувається на першому етапі. Низька енергія активації свідчить про те, що в первинному комплексі фермент і субстрат зв'язуються за рахунок слабких типів зв'язку. На другому етапі перетворення молекул субстрату відбувається з розривом і утворенням ковалентних зв'язків. На цьому етапі фермент змінює молекулу субстрату так, що міцність окремих хімічних зв'язків зменшується, в результаті чого знижується енергія активації і реакція відбувається з великою швидкістю. Основна роль в механізмі ферментативного каталізу належить фермент-субстратному комплексу.

4. АКТИВНІСТЬ ФЕРМЕНТІВ.

Характерною особливістю дії ферментів є їх висока каталітична активність. Вона значно вища, ніж неорганічних каталізаторів.

Активність ферментів характеризується швидкістю хімічних реакцій, які вони каталізують і виражається в одиницях, які називаються **каталами** (скорочено кат.). **Катал** – це каталітична активність, яка здійснює хімічне перетворення 1 моль субстрату за 1 сек.

Вплив температури на активність ферментів.

Ферменти – термолабільні речовини. Зміна t зумовлює зміну їх активності. Так, підвищення t на 10^0 C прискорює швидкість хімічних реакцій приблизно в 2 рази. Але ферменти є білками, і підвищення їх каталітичної активності відбувається до того часу, поки не почнеться денатурація білка. Денатурація ферменту викликає руйнування його нативної структури і зумовлює втрату ферментативної активності.

Стійкість ферментів до нагрівання часто залежить від того, в яких умовах воно проводиться, яка кислотність середовища, які солі і в якій кількості містяться в розчині, яка ступінь очистки ферменту. Багато також залежить і від хімічної природи самого ферменту. Проте є ряд ферментів, які визначаються високою термостійкістю. Вони мало ін активуються навіть при $60-80^0$ C. Інші ферменти, навпаки, руйнуються при короткочасному нагріванні їх до $40-50^0$ C.

Температура, при якій фермент має максимальну активність називається оптимальною температурою ферменту.

Вплив рН середовища на активність ферментів.

Активність ферментів досить чутлива до кислотності середовища. Для кожного ферменту характерний свій рН, при якому активність його максимальна. Зниження або підвищення рН відносно максимального зумовлює зниження активності ферменту.

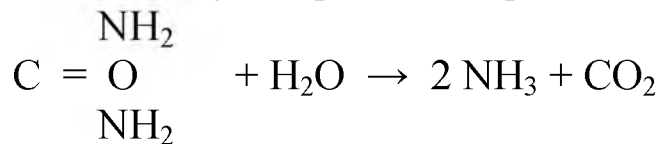
Вважають, що вплив концентрації водневих іонів на активність ферментів пов'язаний, в першу чергу, з їх дією на активні центри ферментів. Залежно від рН середовища активний центр ферменту може бути в різній мірі іонізований, що впливає на формування активного фермент - субстратного комплексу. Разом з тим концентрація водневих іонів у середовищі впливає на іонізацію субстрату і кофакторів, що також має значення для каталітичної дії ферменту.

Специфічність дії ферментів.

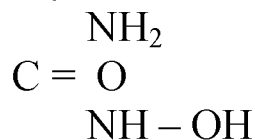
На відміну від каталізаторів небіологічного походження, для ферментів характерна їх висока специфічність. Під специфічністю дії

ферментів розуміють відповідну спрямованість їх впливу на певний субстрат, групу субстратів, близьких за своїми властивостями, або певний тип зв'язку. Залежно від цього розрізняють **абсолютну, відносну і просторову специфічність ферментів.**

Абсолютна специфічність. Ферменти, які каталізують лише одну реакцію і діють на один точно визначений субстрат, мають абсолютну специфічність. Прикладом абсолютної специфічності є дія ферменту уреазу, яка каталізує гідролітичне розщеплення сечовини на CO_2 і NH_3



Довгий час вважали, що сечовина є єдиним субстратом уреазу. Однак, зовсім недавно було доказано, що кристалічна уреазу може діяти також на окремі сполуки – похідні сечовини, зокрема на оксисечовину



Отже, ферменти, навіть із чітко вираженою специфічністю, діють не на один субстрат, а на 2-3 субстрати, які дуже близькі за своєю будовою.

Групова специфічність характерна для ферментів, які діють на різні субстрати, що мають однаковий тип зв'язку. Групова специфічність – це специфічність ферменту по відношенню до певного типу реакцій. До ферментів з груповою специфічністю належать естерази, пепсин, трипсин і ряд інших.

Стереοізомерна специфічність ферментів виявляється тоді, коли вони діють на оптично активні сполуки, або сполуки, для яких характерна цис - і транс – ізомерія. Це такі ферменти, які каталізують окислення тільки L – амінокислот або D - амінокислот. Їх так і називають: оксидази L – амінокислот і оксидази D - амінокислот.

Активність ферментів часто змінюється під дією різних хімічних сполук, що знаходяться в середовищі. Речовини, які підвищують активність ферментів називаються **активаторами**, а ті, що знижують їх активність – **інгібіторами**.

Активаторами є різні сполуки – мінеральні солі і кислоти, органічні речовини, ферменти, іони металів. Наприклад, соляна кислота активує дію пепсину. Роль активаторів часто виконують катіони металів та деякі аніони, наприклад хлору. Вплив катіонів металів на активність ферментів зумовлений тим, що вони можуть виступати як

складові компоненти активного центру ферментів, сприяти утворенню фермент - субстратних комплексів. Отже, цілий ряд катіонів металів є необхідною складовою частиною ферментів для нормального їх функціонування.

Інгібітори викликають гальмування ферментативних процесів. Гальмування може бути зворотним і не зворотним. При зворотному гальмуванні інгібітор утворює з ферментом слабкий комплекс, який має здатність розпадатися, в результаті чого фермент вивільняється і набуває знову каталітичної активності. Не зворотне гальмування характеризується тим, що інгібітор міцно зв'язується з ферментом, а комплекс, який утворюється за цих умов, не розкладається. Отже, відбувається поступове зв'язування ферменту і вилучення його з середовища.

Механізм дії інгібіторів досить різний, проте в більшості випадків він зводиться до двох типів гальмування – **конкурентного** і **неконкурентного**. При конкурентному гальмуванні інгібітор має структуру, подібну до субстрату. Тому між ними виникає конкуренція за взаємодію з ферментом. Оскільки інгібітор є структурним аналогом, то він зв'язується з активним центром ферменту і кількість утвореного фермент - субстратного комплексу зменшується, тобто знижується і ферментативна активність. Однак, дане гальмування є зворотним, так як при видаленні інгібітору здатність ферменту взаємодіяти з субстратом відновлюється.

Між субстратом і інгібітором існує певне кількісне співвідношення. Якщо концентрація інгібітору більша за концентрацію субстрату ($I > S$), то інгібітор, зв'язуючись з ферментом, виключає його з відповідної реакції, і субстрат не розщеплюється. Якщо має місце зворотне явище, тобто концентрація субстрату більша, ніж концентрація інгібітору ($S > I$), то з ферментом буде зв'язуватись субстрат, який буде розкладатися з утворенням продуктів реакції – P_1 і P_2 . Отже, дія конкурентних інгібіторів може бути послаблена або зовсім усунута при підвищенні концентрації субстрату в середовищі.

5. КЛАСИФІКАЦІЯ ФЕРМЕНТІВ.

Тривалий час для ферментів не було науково обґрунтованої номенклатури. Назву їм часто давали за випадковими ознаками: за назвою функції, які вони виконували, за назвою джерела, звідки їх одержували та за рядом інших ознак. Наприклад, назва пепсин

походить від грецьк. *Pepsis* – травлення, папаїну – від назви дерева *Caria paja*, з соку якого він був одержаний.

Наприкінці минулого століття (1898 р.) Дюкло запропонував давати назву ферментам відповідно до назви субстрату на який вони діють, з додаванням суфікса аза. Так, фермент, який каталізував гідролітичне розщеплення крохмалю, назвали амілазою, гідроліз жирів – ліпазою, гідроліз сечовини – уреазою. Відбувалося поступове формування тривіальної номенклатури ферментів. У зв'язку з швидким розвитком ензимології і значним збільшенням числа ферментів у 50-х роках виникла потреба у створенні науково - обґрунтованої номенклатури і систематизованої класифікації ферментів, за допомогою яких можна було б будь-який фермент точно ідентифікувати. Номенклатура якою користувалися на той час була недосконалою. Тому, у 1955 році Генеральна асамблея Міжнародної біохімічної спілки на III Міжнародному біохімічному конгресі в Брюсселі постановили створити міжнародну комісію по ферментах, до складу якої увійшли видатні радянські і зарубіжні біохіміки – ферментологи. Від нашої країни до складу комісії увійшли академіки Браунштейн і Енгельгард. Результати роботи комісії щодо номенклатури і класифікації ферментів було розглянуто і схвалено Генеральною асамблеєю Міжнародної біохімічної спілки, засідання якої відбулося в Москві в 1961 році.

За новою систематичною номенклатурою назву ферментів складаються з двох частин. Перша назва вказує на назву субстрату, на який діє фермент, а друга – на природу хімічної реакції, яку він каталізує, з додаванням суфікса аза. Перша частина назви ферменту з'єднується з другою частиною через дефіс. Наприклад, фермент, який каталізує гідролітичне розщеплення ацетил-КоА, дістав назву ацетил-КоА-гідролаза.

Систематична номенклатура точно ідентифікує фермент і по можливості точно визначає його дію. Однак, в ряді випадків вона значно складніша, ніж стара тривіальна номенклатура. Тому, крім нової систематичної номенклатури використовують також тривіальні (робочі) назви ферментів. Наприклад, фермент, який каталізує гідролітичне розщеплення сечовини, за систематичною номенклатурою називається карбамід – амідо - гідролазою, а за тривіальною - уреазою. У багатьох випадків тривіальні назви - це загально прийняті назви ферментів, зокрема такі як пепсин, трипсин, амілаза, лактаза, мальтоза та інші. На даний час відомо біля 2000 різних ферментів. Зараз у біологічній літературі використовують обидві назви ферментів систематична

(наукова) і тривіальна – (робоча). В основу класифікації ферментів покладено принцип розподілу їх за типами хімічних реакцій, які вони каталізують: на цій основі усі ферменти поділяють на шість класів:

1) оксидоредуктази – (окисно-відновні ферменти) – каталізують окислювально-відновні процеси.

2) трансферази (ферменти переносу)- прискорюють реакції перенесення окремих атомів і груп атомів від одних субстратів до інших.

3) гідролази – ферменти, які каталізують гідролітичні реакції.

4) ліази – каталізують процеси відщеплення яких-небудь груп не гідролітичним шляхом з утворенням подвійного зв'язку, або, навпаки, приєднання відповідних груп атомів по місцю подвійного зв'язку.

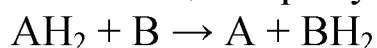
5) ізомерази – прискорюють процеси ізомеризації органічних сполук.

6) лігази (синтетази) – каталізують реакції синтезу, які пов'язані з використанням енергії АТФ та деяких інших три фосфатів.

Класи ферментів поділяються на підкласи, а ті в свою чергу на під підкласи. До під підкласів входять уже окремі представники ферментів.

а) КЛАС ОКСИДОРЕДУКТАЗИ.

До цього класу відносяться різноманітні ферменти, які каталізують окислювально-відновні процеси, що відбуваються в живих організмах. Із ферментів цього класу перш за все слід назвати дегідрогеназ, які каталізують реакції дегідрогенізації, тобто відняття водню від даної органічної сполуки. Схематично це зображується так:



Всі дегідрогеназ поділяються на 2 групи :

1) анаеробні дегідрогеназ, ті, що не можуть віддати водень кисню повітря, а передають його іншим акцепторам.

2) аеробні дегідрогеназ, які можуть передавати водень кисню повітря.

Для хімічних реакцій, в яких беруть участь оксидоредуктази характерне нагромадження в клітинах енергії у вигляді макроергічних сполук. Оксидоредуктази належать до складних ферментів, вони виявляють каталітичну активність лише при наявності коферментів або простетичних груп. Субстратну специфічність ферментів цього класу, як правило, визначає білкова частина ферменту.

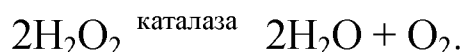
Характерною особливістю оксидоредуктаз є те, що вони становлять цілу систему окислювально-відновних ферментів, завдяки якій здійснюється перенесення електронів і протонів до кінцевих акцепторів.

За тривіальною номенклатурою оксидоредуктази, залежно від характеру їх каталітичної дії, поділяють на ряд груп. Якщо оксидоредуктази каталізують реакції відщеплення водню від субстрату і перенесення його на інші органічні субстрати, то їх називають дегідрогеназами. А якщо акцептором водню є кисень, то такі дегідрогенази називають оксидазами. Відомо, ще такі групи оксидоредуктаз, як оксигенази (коли молекула кисню входить до складу субстрату) і гідроксилази (якщо кисень входить до складу субстрату у вигляді гідроксильної групи).

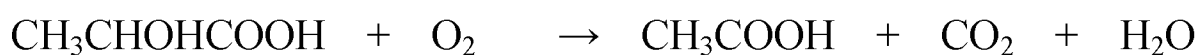
Найпростіша окислювально-відновна система складається із окислювального субстрату, оксидази і кисню. В ній водень субстрату за допомогою оксидази переноситься на кисень, тобто акцептором водню є кисень.



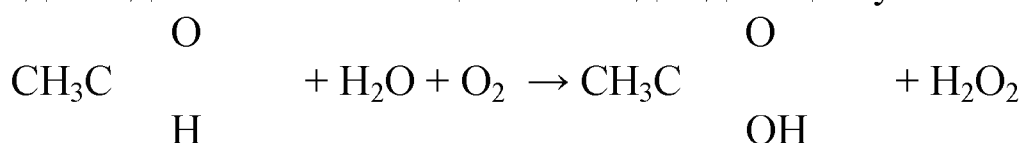
Пероксид водню розщеплюється потім за допомогою каталази:



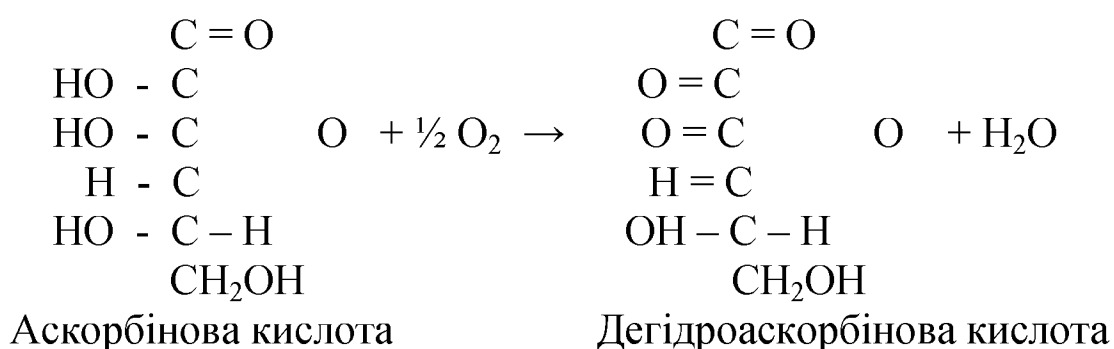
Але такий простий шлях окислення органічних сполук в рослинах, коли водень окисленого субстрату переноситься на кисень повітря, зустрічається дуже рідко. Як правило, в окислювально – відновних процесах приймають участь інші оксидази. Це такі ферменти, як лактатоксидаза, вона каталізує перетворення молочної кислоти в оцтову.



Альдегідоксидаза – окислює оцтовий альдегід в оцтову кислоту.

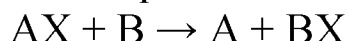


Аскорбінаоксидаза каталізує окислення аскорбінової кислоти



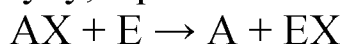
б) КЛАС ТРАНСФЕРАЗИ.

В реакціях обміну речовин велику роль відіграють ферменти, які каталізують перенесення окремих радикалів з одних сполук на інші. Таке перенесення прискорює і полегшує проходження біохімічних реакцій. Всі реакції такого типу каталізують ферменти перенесення або трансферази. Загальну схему реакцій, які каталізуються ферментами перенесення можна зобразити таким чином:

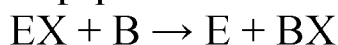


Ця реакція проходить в дві стадії:

На першій – фермент відщеплює атомну групування і утворює з нею комплексну сполуку, а речовина А вивільняється.



На другій стадії фермент каталізує приєднання групування X до речовини B, а сам фермент вивільняється в незмінному стані.

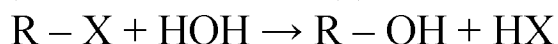


В залежності від того, які атомні групування або радикали переносять трансферази, всі ферменти цього класу поділяються на наступні підкласи:

1. Переносять одновуглецеві залишки;
2. Переносять альдегідні і кетонні залишки;
3. Переносять ацильні залишки;
4. Переносять глікозильні залишки;
5. Переносять алкільні залишки;
6. Переносять азотисті залишки;
7. Переносять групи, які містять фосфор;
8. Переносять групи, які містять сірку.

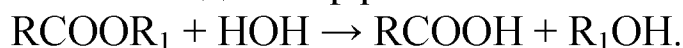
в) КЛАС ГІДРОЛАЗИ.

Гідролази – ці ферменти широко розповсюджені в природі. Вони беруть участь в обміні білків, жирів, вуглеводів та при синтезі інших сполук. Гідролази каталізують реакції розщеплення органічних сполук за участю води. Схематично їх дію можна зобразити так:

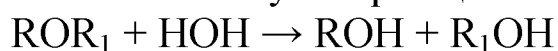


Гідролази поділяються на декілька підкласів:

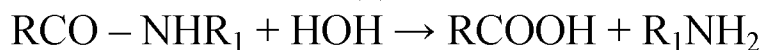
1) Естерази – гідролітичні ферменти цього підкласу каталізують реакції розщеплення складних ефірів



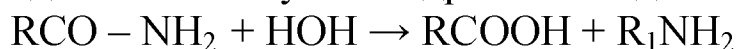
2) Гідролази – каталізують розщеплення глікозильних сполук.



3) Протеази – каталізують гідролітичне розщеплення пептидних зв'язків в білках або пептидах.



4) Дезамідази – каталізують гідролітичне дезамінування амідів.



5) Дезамінази – каталізують гідролітичне дезамінування азотистих основ і нуклеотидів.



г) КЛАС ЛІАЗИ.

Ліази - ці ферменти каталізують реакції не гідролітичного відщеплення певних груп від субстрату з утворенням подвійних зв'язків. Вони можуть каталізувати і реакції приєднання цих груп по місцю подвійних зв'язків. Під час реакцій ліази діють на такі зв'язки:



д) КЛАС ІЗОМЕРАЗИ.

Ізомерази або ферменти ізомеризації, каталізують перетворення органічних сполук в їх ізомери. Ізомеризація проходить в результаті внутрішньо молекулярних переміщень атомів, залишків фосфорної кислоти і різних радикалів.

Ізомерази поділяються на декілька підкласів. Найважливіші з них – рацемази і епіремази, внутрішньо молекулярні оксидоредуктази, внутрішньо молекулярні трансферази.

е) КЛАС ЛІГАЗИ або СИНТЕТАЗИ.

Лігази або синтетази – це велика група ферментів, які прискорюють синтез складних органічних сполук із більш простих. В зв'язку з тим, що реакції синтезу потребують затрат великої кількості енергії, активність лігаз проявляється лише в присутності АТФ або інших макроергічних сполук. Всі лігази поділяються на підкласи в залежності від того, які зв'язки утворюються за їх участю, тому розрізняють – C – O – лігази; C – S – лігази, C – N – лігази, C – C – лігази.

6. Значення ферментів.

При переробці плодів і овочів застосування ферментів або ферментних препаратів є особливо перспективним для збільшення виходу соку, полегшення процесів освітлення соку і покращення його якості. Підвищення виходу соку із рослинних тканин пов'язано з інтенсифікацією таких процесів, як гідроліз целюлози, геміцелюлози,

пектину, протопектину і інших речовин. Смак соків часто погіршується із - за присутності в плодах і овочах полі фенолів. Цей недолік можна усунути за допомогою різних оксидаз (поліфенолоксидази, пероксидази та ін.). Для того, щоб освітлити соки і при зберіганні вони не помутніли, то дуже важливим є повністю гідролізувати білки, які в них містяться. Це можливо зробити лише за допомогою ферменту уреазі. Велике значення відіграють ферменти при зберіганні плодів і овочів. Так, при зберіганні капусти з високою пероксидазною активністю розміри втрат на 30-40% зменшуються, ніж у рослин з низькою активністю цього ферменту. З активністю ферментів пов'язана також стійкість плодів і овочів до хвороб.

ЛЕКЦІЯ 10.

ТЕМА: РОСЛИННІ РЕЧОВИНИ ВТОРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ.

- 1. Гідроароматичні сполуки, їх будова та значення.**
- 2. Фенольні сполуки, їх склад, властивості і значення.**
- 3. Глікозиди, дубильні речовини, ефірні олії, пігменти.**
- 4. Алкалоїди.**

1. ГІДРОАРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ, ЇХ БУДОВА ТА ЗНАЧЕННЯ.

В рослинах, поряд з білками, нуклеїновими кислотами, вуглеводами, ліпідами і вітамінами містяться різні речовини, які зазвичай називаються речовинами вторинного походження. Вони часто відіграють важливу роль в обміні речовин у рослинах.

Більшість із цих речовини, наприклад, деякі органічні кислоти, утворюючись в рослинах, зразу ж використовуються рослинною клітиною для участі в різноманітних синтетичних процесах, вони в рослинах у великій кількості не накопичуються і являються проміжним продуктом обміну речовин.

Деякі з цих речовин, накопичуючись в рослинах в великій кількості (фенольні сполуки, ефірні олії, каучук) обумовлюють тим самим специфіку їх обміну.

В рослинах міститься велика кількість речовин вторинного походження, до них належать:

- гідроароматичні сполуки, які зустрічаються в рослинах у вільному вигляді, а також у вигляді ефірів;
- фенольні сполуки, це велика і широко розповсюджена група сполук, яка відіграє важливу роль в обміні речовин і має велике практичне значення;
- глікозиди - речовини, які визначають смак і аромат плодів і овочів;
- дубильні речовини – поліоксифенольні сполуки з молекулярною масою 500...3000.
- ефірні олії – жиророзчинні леткі речовини, які обумовлюють аромат плодів і овочів;
- пігменти – глікозиди фенольних сполук з двома ароматичними кільцями, тобто вони відносяться до флавоноїдів – водорозчинних пігментів.

Гідроароматичні сполуки – це група циклічних сполук, які широко представлені в рослинах. Джерелом утворення гідроароматичних сполук являються фосфорильовані цукри. В рослинному організмі може проходити циклізація молекули глюкози з утворенням інозиту – сполуки, яка має таку ж саму емпіричну формулу що і глюкоза $C_6H_{12}O_6$, але являє собою циклічний шестиатомний спирт – похідні гексагідробензолу. Інозит міститься у рослинах у вигляді ізомерів і їх метилірованих похідних, серед яких найбільш поширений міо-інозит. Міо-інозит утворюється в рослинах і у дріжджів із глюкозо-6-фосфату, легко проходить перетворення інозиту в глюкоронову і галактуранову кислоти.

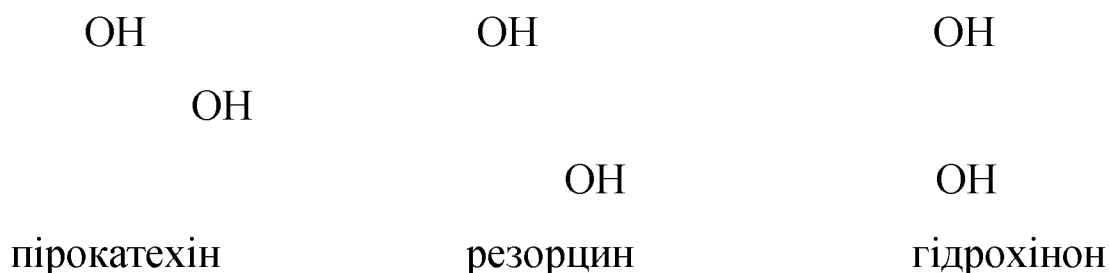
До гідроароматичних сполук відносяться речовини, які містять іонове кільце і являються основною частиною каротину.

Найбільш відомою природною гідроароматичною сполукою є хінна кислота, яка знайдена в багатьох рослинах. Хінна кислота знайдена в сливах, яблуках, винограді, журавлині, плодах айви, агруса. Вона з великою легкістю може використовуватися мікроорганізмами для утворення фенольних сполук. Вміст хінної кислоти в рослинах сильно залежить від пори року.

2. ФЕНОЛЬНІ СПОЛУКИ, ЇХ СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ І ЗНАЧЕННЯ.

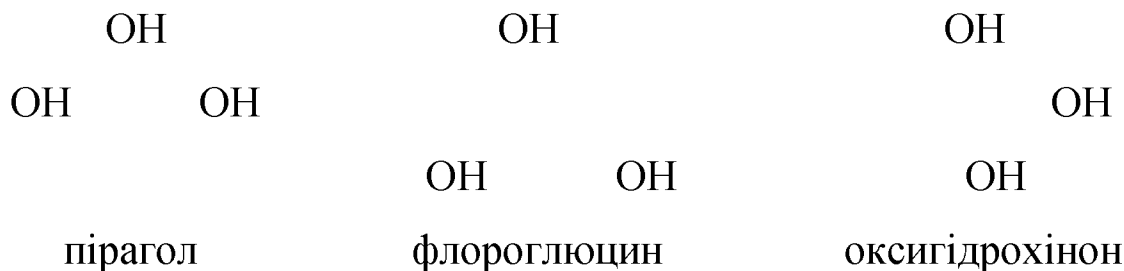
Утворення фенольних сполук одна із характерних особливостей рослинної клітини.

Фенольними сполуками називаються речовини, які містять в своїй молекулі ароматичне, бензольне кільце, яке несе одну, дві і більше гідроксильних груп. Найпростішими дифенолами є пірокатехін, резорцин і гідрохінон.



Найпростішими трифенолами є – пірагол, флороглюцин і оксигідрохінон.

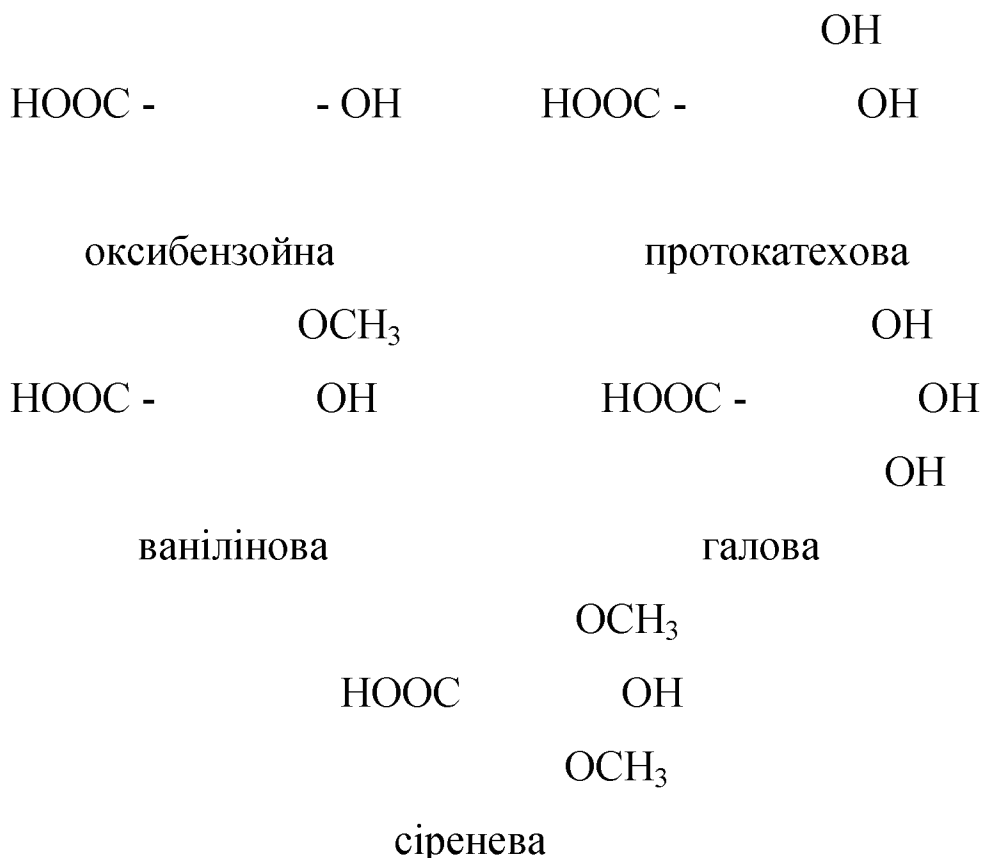
Гідрохінон міститься у вигляді глікозиду в листках і насінні груш.



Велика різноманітність природних фенольних сполук розділяє їх на три основні групи, виходячи із вуглецевого скелету:

- 1) $C_6 - C_1$ сполуки;
- 2) $C_6 - C_3$ сполуки;
- 3) $C_6 - C_3 - C_6$ сполуки.

Група $C_6 - C_1$ сполуки представлена оксибензойними кислотами, ваніліною, галовою, сіриневою, протокатеховою кислотами.



Оксибензойні кислоти дуже поширені в рослинах. Вони присутні в основному в зв'язаній формі і вивільняються при

гідролізі. Ванілінова і сіренева кислоти у вигляді ефірів входять в склад лігніну. Галова кислота знайдена в рослинах у вільному вигляді. Із групи С₆-С₁ сполук найбільш широко відомий ванілін, це альдегід ванілінової кислоти, який володіє характерним приємним запахом. У вигляді глікозиду він міститься в плодах ванілі. Має широке практичне застосування.

Група С₆ - С₃ сполук ділиться на підгрупи оксикорічних кислот і кумаринів.

Оксикорічні кислоти – кофейна, ферулова і сінапова присутні в рослинах як у вільному, так і у зв'язаному вигляді.



Оксикорічні кислота



Кофейна кислота



Ферулова кислота



Сінапова кислота

Група $C_6 - C_3 - C_6$ – сполуки дуже різноманітні. Фенольні сполуки, які належать до цієї групи називаються флавоноїдами. Молекула флавоноїда містить два бензойних ядра і одне гетероциклічне піранове кільце. Флавоноїди розглядають як похідні флавана.

О

Флаван

Флавоноїди поділяються на шість основних підгруп: катехіни, антоціану, лейкоантоціани, флавони, флавоноли, флаванони.

Катехіни являють собою безбарвні кристалічні речовини, які легко окисляються і здатні до полімеризації. Вони широко поширені в рослинах, містяться в багатьох плодах (яблуках, грушах, вишні, айві, персику, абрикосах) і ягодах (малині, смородині, винограду, суниці). Особливо багаті катехіном молоді пагони чайної рослини, яка використовується для виготовлення чаю, вона містить до 30% катехіну.

Окисні перетворення катехінів відіграють важливу роль в промисловості какао, виноробстві і особливо в чайній промисловості. Це пов'язано з тим, що продукти окислення катехінів володіють характерним приємним смаком і забарвленням.

3. ГЛІКОЗИДИ, ДУБИЛЬНІ РЕЧОВИНИ, ЕФІРНІ ОЛІЇ, ПІГМЕНТИ.

ГЛІКОЗИДИ – це група сполук похідних цукрів, частіше моносахаридів. Не вуглеводнева частина молекули глікозиду називається агліконом. Вона може складатися із залишків спирту, ароматичних сполук, стеридів, алкалоїдів, неорганічних кислот. Глікозиди присутні в багатьох рослинах і часто обумовлюють їх специфічний смак і аромат. Властивостями цих речовин пояснюється стійкість деяких культурних рослин до фітопатогенної мікрофлори.

Амигдалін – знаходиться в насінні плодів кісточкових і зерняткових культур. Кількість його в плодах може бути досить значна. Так, в насінні мигдалю його 2,5 - 3%, абрикосах – 0,37%, кісточках сливи – 0,9 - 2,5%, вишні – 1,3 - 2,4%. Під впливом ферменту емульсину, який входить до складу насіння мигдалю, а також при кислотному гідролізі, амигдалін розкладається на дві молекули глюкози, молекулу бензойного альдегіду і молекулу синильної кислоти. Ця кислота дуже сильна отрута, летальна доза якої близько 1 мг на 1 кг маси тіла, тому насінням гіркомого мигдалю можна отруїтися.

Вакцинін – глікозид, утворений молекулами глюкози і бензойної кислоти. Він знайдений у брусниці і журавлині і обумовлює, поряд з вільною бензойною кислотою, високу стійкість до мікроорганізмів, в тому числі до молочно – кислих бактерій і дріжджів.

Соланіни – знайдені в багатьох рослинах родини пасльонових. В значній кількості вони є в пасльоні, баклажанах, недозрілих помідорах. Глікозиди цієї групи є в картоплі, особливо, багато їх в

пагонах бульб. Із соланіном пов'язана стійкість до фітопатогенних мікроорганізмів. Озеленення їх на світлі призводить до значного збільшення вмісту глікозиду у корковій частині, завдяки чому картопля краще зберігається.

Синігрін – зустрічається в насінні чорної гірчиці і хрону, його аглікон містить сірку. Під дією ферментів від синігрину відщеплюється ефірна олія, яка пекуча на смак.

ДУБИЛЬНІ РЕЧОВИНИ – широко розповсюджені в плодах і ягодах, в овочах їх значно менше. Дубильні сполуки надають плодам характерного терпкого смаку. Вони володіють дублячи ми властивостями, осаджують білки, розчинні у воді. Дубильні речовини поділяються на гідролізовані і конденсовані.

Гідролізовані – танін – гало дубильна кислота, що міститься в багатьох рослинах, характеризується в'язучими властивостями.

Конденсовані дубильні речовини або катехіни, не гідролізуються, знайдені в невеликих кількостях в багатьох плодах і ягодах, найбільше їх міститься в чаї.

Не дивлячись на те, що дубильних речовин у плодах і ягодах не багато, вони значною мірою обумовлюють їх якість і технологічні особливості.

ЕФІРНІ ОЛІЇ - це жиророзчинні леткі речовини, які обумовлюють аромат плодів і овочів. Вміст ефірної олії зростає по мірі росту і дозрівання органів рослин. Ефірні олії містяться переважно у шкірці плодів і випаровуючись утворюють аромат. Вміст їх визначається сотими частками відсотків. Ефірні олії яблук, персиків та інших плодів складаються із спиртів, складних

ефірів, альдегідів та кетонів. Вони синтезуються тільки в рослинах. Ефірні олії деяких плодів та овочів володіють антибіотичними властивостями, наприклад, цибуля, часник, хрін. При пошкодженні цибулини часнику або цибулі утворюється аллицин – масляниста рідина специфічного запаху. Ця речовина – активний бактерицид, який викликає затримку росту і загибель багатьох видів мікроорганізмів.

До ефірних олій відносять фарнезен, накопичення якого спостерігається при старінні яблук. Окисленням цієї речовини пояснюють виникнення загару плодів при їх зберіганні.

Найбільш розповсюджені такі ефірні олії: в плодах цитрусових лимонен, цитраль, м'яти – ментол, кмину і кропу – карвон, аромат винограду обумовлений ефірами антранілової кислоти, яблук – ефірами мурашиної, оцтової, капронової і каприлової кислот.

В склад ефірних олій входять спирти, які можуть знаходитися як у вільному вигляді, так і у вигляді глікозидів. Найбільш важливими і найчастіше зустрічаються серед складових частин ефірних олій – терпени і їх кисневмісні похідні. Терпенами називаються вуглеводи, які належать до алифатичного або циклічного ряду. Наприклад, аромат персику зумовлений різними складними ефірами - мурашинокислим, оцтовокислим і валеріановокислим спиртом.

ПІГМЕНТИ – більшість пігментів плодів і овочів – це глікозиди фенольних сполук з двома ароматичними кільцями, тобто вони відносяться до флавоноїдів – водорозчинних пігментів.

Кверцетин – барвна речовина жовтого кольору, міститься в багатьох рослинах у вільному стані, але частіше зустрічається у формі глікозиду рутина. Багаті кверцетином зовнішні сухі луски цибулі, тому відвар з них використовують як жовтий барвник. Його виявлено також у квітках жовтої і червоної троянд, хмелю і чаю.

Антоціани – пігментні речовини клітинного соку, які в значній мірі обумовлюють забарвлення квітів, плодів, ягід та овочів. Аглікони антоціанів – антоціаніди – мають різний колір; пеларгонидін – яскраво червоний, ціанідін – малиновий, дельфінідін – рожево – синій. Колір антоціанів змінюється в залежності від рН середовища, наявності іонів металів та інших умов.

Існують також лейкоформи антоціанів, тобто безбарвні в звичайних умовах сполуки, які набувають кольору при певному впливу на продукт. Різноманітність забарвлення листя дерев восени також пов'язана з накопиченням і перетворенням флавонових глікозидів, антоціанів і каротиноїдів.

Жиророзчинні пігменти, поряд з антоціанами, обумовлюють зміну забарвлення плодів і овочів, особливо зовнішніх зон і покривних тканин. Найбільш поширені серед них – хлорофіл, каротин, ксантофіл, лікопін.

Хлорофіл знаходиться в хлоропластах, обумовлюючи їх зелений колір. Процеси фотосинтезу протікають в гранах хлоропластів.

При дозріванні плодів та при старінні листя вміст хлорофілу зменшується, одночасно в них зростає кількість каротиноїдів; проходить взаємоперетворення пігментів.

Каротиноїди. Поглинаючи синьо-фіолетові промені спектра, вони захищають хлорофіл від руйнування; енергій, яка була поглинута каротиноїдами, використовується у фотосинтезі при утворенні органічної речовини. Каротиноїди відіграють певну роль в механізмі явища фототропізму.

Каротин. Існує в трьох формах, з яких найбільш поширений β – каротин. Оранжеве забарвлення моркви, абрикосів, персиків в значній мірі обумовлене присутністю в них каротину, його виявлено також в листових овочах, де він маскується хлорофілом. Каротин є провітаміном А, із нього в присутності жирів в організмі людини чи тварин утворюється вітамін А.

Ксантофіл – продукт окислення каротину, жовтий пігмент листя. Його аналоги виявлені в шкірочці плодів цитрусових, жовтозерній кукурудзі, квітках троянд, в значній мірі обумовлюють їх забарвлення.

Лікопін - ізомер каротину, червоно-оранжевий пігмент плодів томатів, де його вміст досягає 5-8%. Біосинтез лікопін, який протікає по мірі дозрівання томатів, краще всього здійснюється при вільному доступі кисню і температурному оптимумі 22-24° С. При більш низьких і високих температурах біосинтез лікопін затримується.

Капсаїцин. Пігмент, який міститься в плодах перців.

4. АЛКАЛОЇДИ.

Алкалоїди – гетероциклічні азотовмісні речовини лужного характеру. Термін „алкалоїди” в переводі із арабського означає лужноподібні речовини. Ці речовини являють собою продукт життєдіяльності рослинних організмів.

В 1816 році російський вчений Гізе виділив із кори хінного дерева чистий хінін. В 1828 році був відкритий алкалоїд нікотин, а потім і ряд інших алкалоїдів. На початок 80-х років ХХ століття було відомо понад 10000 різноманітних алкалоїдів.

Більшість алкалоїдів містять від 8 до 50 атомів вуглецю. Класифікують їх найчастіше на основі будови гетероциклів, які входять в склад молекул цих речовин. Наприклад, виділяють групи похідних піролідину, піридину, хіноліну, ізохоліну, акридину, індолу і деяких інших.

До негетероциклічних алкалоїдів належить горденін. Це один із небагатьох алкалоїдів, який не має в своєму складі гетероциклів. В невеликій кількості горденін міститься в проростаючому насінні ячменю, звідки він вперше був виділений.

Похідні піридину. Рицинін, алкалоїд рицини, міститься в усіх частинах цієї рослини: в насінні його біля 0,15%, в молодих листках – 1%. Цей алкалоїд містить CN – групу, є токсичним.

Піперин – алкалоїд чорного перцю. Його вміст в насінні чорного перцю досягає 5-9%, загальною токсичністю цей алкалоїд не володіє, а викликає лише відчуття пекоти.

Алкалоїди тютюну. Вони являють собою біциклічні похідні, які складаються із неконденсуючих кілець. До них відносяться

алкалоїди тютюну. Відомо біля 10 алкалоїдів тютюну, із яких важливими є нікотин і анабазин.

Нікотин. Він побудований із піридинового і піролінового кілець. Цей алкалоїд є характерним для звичайного папіросного тютюну і махорки. Його вміст в листках різних видів тютюну коливається від 1 до 10%, а в середньому біля 4%. В насінні тютюну нікотину немає. Нікотин – це сильна отрута, яка діє на центральну і периферичну нервову систему. Під його дією проходить звуження кровоносних судин, внаслідок чого підвищується кров'яний тиск.

Анабазин. Складається із піридинового і піперидинового кілець. Міститься також в тютюну, був відкритий в 1929 році. Дія анабазину на організм людини аналогічна дії нікотину.

Алкалоїди групи тропану. Вони містяться в ряді сполук родини пасльонових. До них відносяться атропін, гіосціамін і скополамін. Гіосціамін - міститься в усіх частинах дурману звичайного і дурману індійського, причому головний алкалоїд дурману звичайного – гіосціамін, а дурману індійського – скополамін. В листках і квітках блекоти чорної в кількостях біля 0,05% міститься скополамін і гіосціамін. Атропін і близькі до нього алкалоїди являють собою сильну отруту, яка діє на нервову систему. Гіосціамін приблизно в 2 рази активніший, ніж атропін. Всі ці алкалоїди використовуються в медицині.

Кокаїн. Це найголовніший алкалоїд південноамериканської рослини кока. Вміст кокаїну в листках становить 1-2%. Він паралізує нервові закінчення і використовується в медицині як

анестезуючий засіб. Крім того, він діє на центральну нервову систему і викликає відчуття сп'яніння.

Похідні хіноліну. До них відноситься велике число алкалоїдів. Найбільш важливими представниками цієї групи є хінні алкалоїди, перш за все хінін. В корі хінного дерева знайдено біля 20 так званих хінних алкалоїдів, які мають подібну будову. Крім хініну найбільш важливими є цінхонін, хінамін, хінідин, цинхонідин та інші.

Фізіологічна дія хініну на організм людини дуже різноманітна. Він пригнічує нервову систему, знижує температуру тіла. Препарати хініну широко застосовуються в медицині як протималарійний засіб, а також для лікування серцевих захворювань.

До ізохілонових алкалоїдів відносяться алкалоїди опію. Опій – це висушений сік недозрілих головок снотворного маку. Вміст алкалоїдів в них зазвичай складає 15 – 20%, а інколи – 25%. Опій містить: морфін – 10%, наркотин – 5%, папаверин – 0,8%, тебаїн – 0,4%, кодеїн – 0,3%. Найбільше значення має морфін і його метиловий ефір – кодеїн.

Морфін – найкращий болезаспокійливий засіб, який діє на центральну і периферичну нервову систему.

Кодеїн. Майже не володіє наркотичними властивостями, в медицині його застосовують як засіб від кашлю. Папаверин застосовується як засіб для пониження кров'яного тиску.

Алкалоїди родини лілійних. **Колхіцин** – алкалоїд, який міститься в рослинах родини лілійних. Він дуже токсичний,

спочатку збуджує, а потім паралізує центральну нервову систему. Колхіцин викликає поліплоїдію у рослин і застосовується для цієї цілі генетиками і селекціонерами.

Близький до колхіцину алкалоїд колхамін, який володіє такою ж фізіологічною дією, але менш токсичний. Міститься в рослинах родини лілійних. Колхамін затримує розвиток злоякісних тканин, викликає розпад злоякісних клітин.

Похідні індолу. Важливу групу цих алкалоїдів становлять алкалоїди ріжок. Вона паразитує на житі і інших злакових, розвивається в колосі замість нормального зерна. При вживанні в їжу житньої муки, зараженої цим грибом спостерігається масове отруєння. Має практичне застосування в медицині для лікування гіпертонії.

Похідні пурину. Серед похідних пурину найбільше значення мають кофеїн, теобромін і теофілін.

Кофеїн. Він міститься в зернах кофе (1-3%), в листках чаю – (2-4%), а також в невеликій кількості в какао, горіхах кока і деяких інших рослинах.

Теобромін. В найбільшій кількості (8%) накопичується в бобах какао і в меншій кількості в листках чаю.

Теофілін. Він разом з кофеїном міститься в листках чаю, застосовується в медицині.

ЛЕКЦІЯ 11.

ТЕМА: МІНЕРАЛЬНІ РЕЧОВИНИ.

- 1. Роль мінеральних речовин у життєдіяльності рослин**
- 2. Фізіолого-біохімічне значення макроелементів.**
- 3. Фізіолого-біохімічне значення мікроелементів.**
- 4. Значення мінеральних речовин та їх вміст в плодах і овочах.**

1. Роль мінеральних речовин у життєдіяльності рослин.

Мінеральні речовини розподілені в рослинах нерівномірно. Найбільша кількість мінеральних речовин знаходиться в тканинах і органах, побудованих переважно з живих клітин: у листі – 10-15%, в коренях та стеблах – 4-5%, у насінні – 3% з розрахунку на суху масу. Для рослинних тканин у загальній масі золи характерний високий вміст калію (25-35%), багато фосфору (7-10%) та кальцію (3-30%).

Мінеральні речовини присутні в рослинному організмі в різних формах:

- у міцних сполуках з органічними речовинами (сірка – в складі білків, фосфор – у нуклеїнових кислотах, магній – у хлорофілі, мідь і цинк – у складі деяких ферментів);

- у розчинному стані в тканинних рідинах (катіони К, натрію, магнію, кальцію, аніони хлору).

Значення мінеральних речовин житті рослин велике і багатогранне. Функції, які виконують мінеральні речовини, поділяються на структурну, каталітичну і електрохімічну. Структурну функцію виконують ті елементи, які вбудовуються в хімічні структури біологічних молекул або використовуються для побудови полімерів. Взаємодіючи з молекулами найважливіших біополімерів – білків, нуклеїнових кислот, мінеральні речовини впливають на формування їхньої просторової будови. До елементів, у яких переважає структурна функція, відносяться вуглець, кисень, фосфор, кальцій та інші мікроелементи. Так, фосфор є компонентом ДНК, РНК, фосфоліпідів мембран. Кальцій, з'єднуючись із пектиновою кислотою, укріплює стінки клітин.

Каталітичну роль відіграють неорганічні іони, включені в активні центри ферментів, тобто ті іони, які активують або регулюють роботу ферментів. Так, залізо є частиною активних центрів ферментів, які беруть безпосередню участь в окисно-відновних реакціях фотосинтезу і дихання. Калій впливає на активність більше ніж 60 ферментів і регулює просторову будову деяких із них. До елементів, які активують багато ферментативних реакцій, відносяться Fe, Cu, Mo, Zn, Mn, Ca, K та інші.

Електрохімічна роль елементів включає зрівноваження концентрацій іонів, стабілізацію макромолекул і колоїдів, нейтралізацію зарядів, участь у процесах проникності мембран і у створенні осмотичного потенціалу клітин та інше. В електрохімічних процесах беруть участь K, натрій, кальцій, магній, H^+ , OH^+ , Cl^- та інші.

Більшість елементів виконують в живому організмі декілька функцій. Наприклад, магній є необхідним структурним компонентом молекули хлорофілу та кофактором багатьох ферментів, магній істотно впливає на функціонування клітинних органелів хромосом.

Більшості елементів притаманна певна локалізація і концентрація в клітині. Елементи взаємодіють між собою в біохімічних процесах, забезпечуючи нормальне функціонування рослинного організму.

Мінеральні речовини-неметали - фосфор, сірка, хлор, кремній, бор надходять у рослини в вигляді аніонів, а метали – у вигляді катіонів (калій, натрій, кальцій, магній) або металохелатів (залізо, мідь та ін) Винятком є молібден, який поглинається у вигляді MoO_4 .

Азот рослини поглинають як у вигляді катіона NH_4 , так і у вигляді NO_3 .

В плодах і овочах мінеральні речовини знаходяться найчастіше в легкодоступній для організму формі, а також вони містять такі мікроелементи, які рідко зустрічаються в інших продуктах харчування.

В залежності від кількісного вмісту в організмі їх потреби всі мінеральні речовини поділяються на три групи:

Ті елементи, які необхідні у найбільшій кількості належать до макроелементів, добова потреба макроелементів вираховується у грамах. Крім органогенів (C, O, H, N) у цю групу входять фосфор, сірка, хлор, кремній, калій, натрій, магній, кальцій.

Елементи, які містяться в рослинах у значно меншій кількості складають групу мікроелементів. Добова потреба мікроелементів вираховується в міліграмах. Серед них – залізо, мідь, бор, марганець, цинк, молібден, кобальт та деякі інші.

Третю групу складають ультрамікроелементи – свинець, срібло, літій, ртуть, миш'як та інші.

2. ФІЗІОЛОГО-БІОХІМІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ МАКРОЕЛЕМЕНТІВ.

АЗОТ. Фізіологічне значення азоту визначається насамперед тим, що він є складовою частиною амінокислот, білків, нуклеїнових кислот і багатьох життєво важливих органічних сполук, які становлять основу протоплазми. Висока реакційна здатність білків є основним фактором рухомості й еластичності структур протоплазми, їх здатності змінюватися відповідно до змін умов існування. Азот входить до складу найважливіших сполук хлорофілу, без якого неможливий фотосинтез. Він є складовою частиною вітамінів групи В і ферментів. Якщо в рослині нестача азоту, то відбувається уповільнення росту, змінюється забарвлення листків, послаблюється цвітіння і плодоношення.

ФОСФОР. Роль фосфору, як і азоту, для рослинного організму надзвичайно важлива. Він належить до елементів – органогенів. У вигляді залишку фосфорної кислоти фосфор входить до складу таких конституційних речовин, як нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди, фосфатиди, до складу окремих запасних речовин, проміжних продуктів обміну, високо енергетичних сполук –

рибулозодифосфату, фосфогліцеринової кислоти, фосфогліцеринового альдегіду, аденозинфосфатів. Фосфор є складовою частиною коферментів, які беруть участь в процесах фотосинтезу і дихання (НАД, ФАД, НАДФ, КоА). Конституційні сполуки фосфору відіграють особливу роль при побудові ядер (входять до складу ДНК), біологічних мембран. Сполуки фосфору беруть безпосередню участь в енергообміні при таких фізіологічних процесах, як поглинання і транспорт елементів мінерального живлення, перетворення і переміщення запасних органічних сполук. Фосфорному живленню належить велике значення в початковий період росту і розвитку, оскільки він прискорює ці процеси, які накопичуються у клітинному сокові, беруть участь в утворенні буферних розчинів, які регулюють величину рН клітини. Специфічною властивістю фосфору є здатність прискорювати репродуктивний розвиток рослин, скорочувати вегетаційний період. Нестача фосфору викликає порушення найрізноманітніших процесів метаболізму, веде до затримки росту, порушення репродуктивних процесів. Листя голодуючих на фосфор рослин стають темнозеленими з фіолетово-пурпуровим або бронзовим відтінком, пізніше такого зафарбування набувають стебла.

СІРКА. Сірка необхідна рослинам майже в такій кількості , як і фосфор. Фізіологічна роль сірки зумовлена тим, що у формі сульфгідрильної і дисульфідної груп вона входить до складу важливих сполук окремих білків, ферментів, вітамінів і деяких фізіологічно-активних речовин. Сірка надходить до рослин

здебільшого в мінеральній формі – у вигляді сульфатних іонів, але може надходити і у складі окремих амінокислот. Особливе значення сірки полягає в тому, що вона входить до складу коензиму А, зумовлюючи його різнобічну високу активність завдяки тіоефірному зв'язку. Сірка входить до складу незамінної амінокислоти метіоніну, яка в свою чергу є складовою частиною активного центру багатьох ферментів. Саме метіонінові залишки у складі молекули білка зумовлюють його гідрофобні властивості.

При недостатньому забезпеченні рослин сіркою пригнічується багато метаболічних процесів і в першу чергу синтез сірковмісних амінокислот (цистеїну, метіоніну) та білків, порушується формування хлоропластів. Спостерігається загальний хлороз, ріст стебла пригнічується значно більше, ніж ріст кореня. Рослини нагромаджують антоціани, листя набуває червонуватого кольору, потім весь листок відмирає.

Ознаки дефіциту сірки подібні до ознак дефіциту азоту, і це зрозуміло, бо обидва ці елементи використовуються для побудови білків. Але відміна полягає у тому, що при дефіциті азоту першими страждають старі листки, а при S-дефіциті – молоді, адже сірка із старих листків практично не реутилізується. Особливо чітко S-дефіцит виявляється у родини карустяних.

КАЛІЙ. Підвищує гідратацію колоїдів цитоплазми, її водозатримуючу здатність і сприяє стабілізації структури органоїдів і протопласта в цілому. Маючи вплив на гідрофільність колоїдів цитоплазми, калій регулює водопоглинаючу здатність клітини, має певний вплив на регуляцію стану продихів. Калій є

коф актором більше ніж 60 ферментів із різних груп і з їх допомогою істотно впливає на процеси метаболізму. Позитивний вплив калійних добрив на утворення вуглеводів при фотосинтезі і їх перетворення пов'язують із впливом калію на ферменти вуглеводного обміну. Калій тісно пов'язаний з амінокислотним і білковим обміном. Нестача калію уповільнює синтез білка; при цьому аміак, який надходить у рослину, не включається в обмін, що може бути причиною амонійного отруєння рослин. При дефіциті калію в рослині синтезуються токсичні аміни.

Найбільша потреба рослин у калію припадає на період інтенсивного росту, коли він використовується для побудови нових клітин, для фотосинтезу і транспорту органічних сполук. Його дія на ріст пов'язана також із тим, що калій є синергістам фітогормонів (індолілоцтової (ауксини) та гіберелової кислот, (цитокініну), які впливають на ріст меристематичних тканин. Потреба рослини у калію тим вища, чим краще вона забезпечена водою і азотом.

Необхідною умовою підвищення стійкості рослин до різних несприятливих факторів – низької температури, посухи, різних грибкових захворювань і пошкодження комахами є наявність калію.

Дефіцит калію порушує водний режим і ріст рослин. Наприклад, на старих листках, які віддають калій ростучим молодим органам, з'являються хлороз, некроз. Хлороз і некроз починаються з верхівки і країв листків, які мають вигляд обпалених. Рослини втрачають при цьому тургор і в'януть.

КАЛЬЦІЙ. Цей елемент належить до важливих елементів мінерального живлення. Однією з основних його властивостей є здатність впливати на такі фізико-хімічні показники цитоплазми, як густина і проникність. Він входить до складу хітину і пектинів. Кальцій активує діяльність окремих ферментів, наприклад, ферментів переносників електронів в електронно транспортному ланцюгу при фотосинтезі.

Кальцій необхідний для регуляції дозрівання плодів, від нього залежить активність ферментів, які беруть участь у цьому процесі: α -амілази, дегідрогенази. Як посередник кальцію втручається і дію гормонів, він необхідний для підвищення стійкості рослин до різних стресів: високої і низької температури, низького рН.

Дефіцит кальцію веде до пригнічення росту меристематичних тканин. У зв'язку з малою рухливістю кальцію симптоми його дефіциту першими з'являються на молодих ростучих органах і тканинах. Абсолютний дефіцит кальцію зустрічається рідко. У водних культурах при дефіциті кальцію пошкоджуються меристеми: кінчики коренів і молодих листків, корені погано ростуть, ослизнюються і стають коричневими. При нестачі кальцію у плодів і овочів з'являються невеличкі некротичні плями.

МАГНІЙ. Входить до складу молекули хлорофілу, без його участі не може відбутися процес фотосинтезу. Разом з фосфором бере участь у енергетичному обміні клітин, входить також до складу пектинових речовин. Він відіграє важливу роль у вуглеводневому обміні, активує ферменти фосфатази, які беруть участь в синтезі і гідролізі сполук глюкози з фосфорною кислотою,

є кофактором багатьох ферментів, зокрема, ферментів циклу Кальвіна. Магній пов'язує велику і малу субодиниці рибосоми і підтримує її функціональну групу.

При магнієвому голодуванні пригнічується утворення пластид, різко зменшується вміст хлорофілу, значно пригнічується фотохімічна активність пластид, знижується вміст білка і нуклеїнових кислот, блокується перетворення вуглеводів, уповільнюється утворення клітковини. Магній в рослині дуже мобільний, тому ознаки дефіциту магнію спочатку виявляються на старому листі як міжжилковий хлороз, а потім спостерігається і на молодих листках. При дефіциті магнію, як і калію, рослини виглядають зів'ялими, листя передчасно опадає.

ХЛОР. Хлор дуже поширений у природі і легко доступний рослинам. Необхідність його для рослин була доведена після того, як при вирощуванні рослин у водних культурах всі реактиви і повітря очистили від слідів цього елемента. Надходження хлоридів пригнічують нітрати і навпаки. Хлорид дуже рухливий іон. Відомо, що він є одним із головних чинників осмотичних процесів у вакуолях. Хлор бере участь в реакції виділення кисню при фотосинтезі, а також у нейтралізації зарядів на мембранах. У цибулі хлорид-іон бере участь у регуляції відкриття і закриття продихових щілин листя. У цих реакціях хлорид слугує протипологом калію. Іон хлору необхідний при поділі клітин листя і стебел.

Надлишок хлоридів швидко пригнічує картоплю, томати, огірки, квасолю, виноград, деякі бобові, тютюн, плодові дерева.

При надлишку хлоридів в рослин уповільнюється ріст, спостерігається загальний хлороз, верхівки листя бронзовіють і скручуються.

3. ФІЗІОЛОГО-БІОХІМІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ.

Мікроелементи характеризуються високою специфічністю і незамінністю. Завдяки участі у ферментативних реакціях вони впливають на обмін речовин, прискоренню розвитку рослин, підвищення стійкості до грибкових і бактеріальних хвороб, а також до несприятливих зовнішніх факторів.

Мікроелементи входять до складу простетичних груп ферментів і контролюють такі життєво важливі процеси, як фотосинтез, дихання, перетворення речовин. Мікроелементи є активаторами ферментів. Але незважаючи на близькість функцій мікроелементів, кожний з них характеризується специфічністю дії.

ЗАЛІЗО. З усіх мікроелементів рослини потребують заліза в найбільшій кількості, його вміст у рослинах складає соті долі відсотка, але в певних умовах може підвищуватись більше ніж на порядок. По ксилемі догори залізо пересувається в молоді органи. Розчинного заліза в рослині небагато, 80-90% його зв'язано з органічними сполуками. Перерозподіл заліза із старих органів у молоді майже не відбувається, тому ознаки дефіциту заліза виявляються лише в молодих листках. Залізо в рослині виконує дуже важливі функції. Воно є важливою складовою частиною таких ферментів як каталаза, пероксидаза, цитохромних систем, необхідних усім живим організмам. Залізо знаходиться у складі

ферментів універсального значення, зокрема, рибонуклеотидредуктази, яка бере участь у відновленні рибонуклеотидфосфатів до дезоксирибонуклеотидів – вихідних сполук для синтезу ДНК. Без заліза неможливе утворення генів, ріст ядер. Залізо є у складі багатьох непорфіринових ферментів, наприклад, альдолази.

Дуже важливою функцією заліза в рослинах є його участь у синтезі хлорофілу. Залізо необхідне для утворення попередника порфіринів, а також для синтезу хлорофілвмісних білків хлоропластів.

Дефіцит заліза в рослині викликає хлороз – швидку втрату хлорофілу і дегенерацію структур хлоропластів. Хлороз проявляється як посвітління між жилками на молодих листках, потім світлішають жилки, і весь листок біліє.

БОР. Цей елемент у складі ферментів не знайдено, але він приймає участь в багатьох ферментативних процесах. Він позитивно впливає на процеси поділу клітин, вуглеводний і білковий обмін, сприяє нуклеїновому обміну. Бор впливає на диференціацію і поділ тканини та елементи ксилеми і флоєми, він необхідний також для утворення бульбочок. Бор впливає на формування репродуктивних органів, підсилює проростання пилку, збільшує кількість квітів і плодів. Дефіцит цього мікроелемента призводить до відмирання вегетативних пагонів у всіх дводольних і багатьох однодольних рослин. Перед відмиранням верхівки пагонів і точки росту буріють внаслідок інтоксикації хінонами. При нестачі бору рослини набувають

вигляду розеток або кущів. У коренях цукрового буряка внаслідок відмирання клітин, що діляться в зоні росту, утворюються порожнини – хвороба «гниль сердечка». Зовні отруєння бором у рослин виявляється у вигляді хлорозу і некрозу на листках вздовж жилок.

Мідь. Мідь надходить у корені рослин як катіон, який потім зосереджується в коренях, хлоропластах і мало рухається. Концентрація міді в рослинному організмі мала. Головна роль міді в рослинному організмі полягає в тому, що вона є кофактором окислювальних ферментів, де мідь змінює валентність. Ферменти цитохромоксидаза і оксидаза аскорбінової кислоти також містять мідь. Мідь входить до складу ферментів амінооксидаз, які каталізують окислювальне дезамінування, мідь через ферменти впливає на вуглеводневий і азотний метаболізм. Завдяки впливу на інгібітори росту – феноли, мідь підвищує стійкість рослин до вилягання, посухи, морозів і високих температур. Мідь малорухома, і ознаки її дефіциту видно на молодому листі. Відсутність доступного Си у хлібних злаків викликає побіління і висихання кінчиків листя. У плодкових дерев на краях листків виникає хлороз, потім некроз, пошкоджуються генеративні органи. Надлишок міді в ґрунті токсичний, але рослини здатні зв'язувати мідь за допомогою невеликих білків з багатьма SH-групами. Після реакції міді з подібними білками утворюються нетоксичні сполуки – металотіонеїни.

Марганець. Біохімічні функції марганцю багато в чому подібні до функцій магнію. Обидва вони допомагають утворювати

зв'язки між АТФ і ферментами (фосфокіназами і фосфотрансферазами). Марганець як коф-актор необхідний багатьом ферментам, особливо декарбоксилазам і дегідрогеназам циклу три карбонових кислот. У складі білкового комплексу разом із фото системою II марганець бере участь у фотолізі води при фотосинтезі. Марганець активує РНК-полімеразу. У відсутності марганцю або при його надлишку пошкоджуються ферменти ауксиноксидаза і пероксидаза, які регулюють роботу фітогормони ауксину. У відсутності марганцю у рослин спостерігається ряд хвороб – сіра плямистість листя злаків, хлороз молодих листків плодових дерев. У бобових виникає хлороз між жилками молодих листків, обезбарвлення і деформація насіння. Ознаки дефіциту марганцю подібні до симптомів дефіциту магнію, але різниця полягає в тому, що дефіцит марганцю помітний спершу на молодих листках, а при дефіциті магнію – на старих.

Цинк. Цинку належить важлива роль у метаболізмі рослин, адже він є компонентом більше ніж 300 ферментів. Без цинку не відбувається синтез нуклеїнових кислот, бо він активує РНК- та ДНК-полімерази, порушується також загальний синтез білків. Цинк, як і магній, необхідний для стабільності рибосом. Цинк входить до складу ферментів протеаз, амінопептидази, які каталізують розпад білків. У деяких рослин цинк потрібен для синтезу хлорофілу. Нестача цинку призводить до різкого уповільнення росту рослин: гальмується поділ клітин, у дерев утворюються скорочені міжвузля, листя дрібне, часто у вигляді розеток. При дефіциті цинку порушується метаболізм,

нагромаджуються вільні амінокислоти, аміди, редуруючі цукри, порушується фосфорний обмін.

Молібден. Потреба в молібдені у рослин найменша в порівнянні з іншими мікроелементами. Молібден у рослині є компонентом ряду ферментів редуктаз. Він тісно пов'язаний з метаболізмом азоту. Найважливіші ферменти, які містять молібден, це нітрогеназа і нітратредуктаза. Відносно багато молібдену необхідно рослинам із родини капустяних, наприклад, різним видам капусти. Недостатнє забезпечення молібденом бобових рослин, яким притаманна здатність фіксувати атмосферний азот, має такі ж ознаки, як і дефіцит азоту: затримка росту, світле листя, затримка розвитку квітів. У рослин, оптимально забезпечених азотом, дефіцит молібдену виявляється як хлороз і некроз між жилками старого листя.

Нікель. Нікель є складовою частиною ферментів – уреазі і гідрогенази. Уреаза дуже поширена і каталізує розклад сечовини в рослинах на аміак і вуглекислий газ. Гідрогеназа є важливим ферментом, який повертає водень у процес азотфіксації. За відсутності нікелю в бульбочках бобових рослин пригнічується гідроген аза, що веде до зниження ефективності азотфіксації.

ЛЕКЦІЯ 12

ТЕМА: СИНТЕЗ І ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГЛЕВОДІВ У РОСЛИНАХ.

- 1. Загальні уявлення про синтез вуглеводів.**
- 2. Перетворення моносахаридів і дисахаридів:**
 - а) взаємоперетворення моноцукрів;**
 - б) синтез аскорбінової кислоти;**
 - в) синтез сахарози.**
- 3. Синтез і розпад полісахаридів**
 - а) синтез крохмалю;**
 - б) розпад крохмалю;**
 - в) синтез і розпад целюлози.**
- 4. Динаміка вуглеводів при дозріванні і зберіганні плодів і овочів.**

1. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО СИНТЕЗ ВУГЛЕВОДІВ.

В рослинах в результаті фіксації вуглекислого газу досить швидко утворюються не тільки фосфорні ефіри цукрів або прості цукри, але і більш складні форми вуглеводів – сахароза, крохмаль, клітковина. Розпад складних форм вуглеводів до більш простих проходить досить інтенсивно. Це можна спостерігати, наприклад, при проростанні насіння, в якого основною запасною речовиною є крохмаль.

Інтенсивний розпад складних форм вуглеводів спостерігається при старінні вегетативних органів рослин, коли в листках переважають не синтетичні, а гідролітичні процеси. Утворенні при розпаді прості цукри або їх фосфорні ефіри відтікають в репродуктивні органи, де з них знову синтезуються більш складні вуглеводи, які відкладаються про запас. В рослинах досить легко проходять процеси взаємоперетворення вуглеводів.

Якщо, наприклад, в рослину ввести глюкозу, то вона досить швидко перетворюється в фруктозу, сахарозу, крохмаль і інші вуглеводи, і навіть використовується для побудови амінокислот, органічних кислот, жирів. Також легко піддаються взаємним перетворенням в рослинах і інші цукри – сахароза, фруктоза, галактоза, мальтоза. Все це є свідченням того, що вуглеводи – дуже рухомі речовини, а в тканинах рослин є багато численні системи, які здатні каталізувати синтез, розпад і взаємне перетворення вуглеводів.

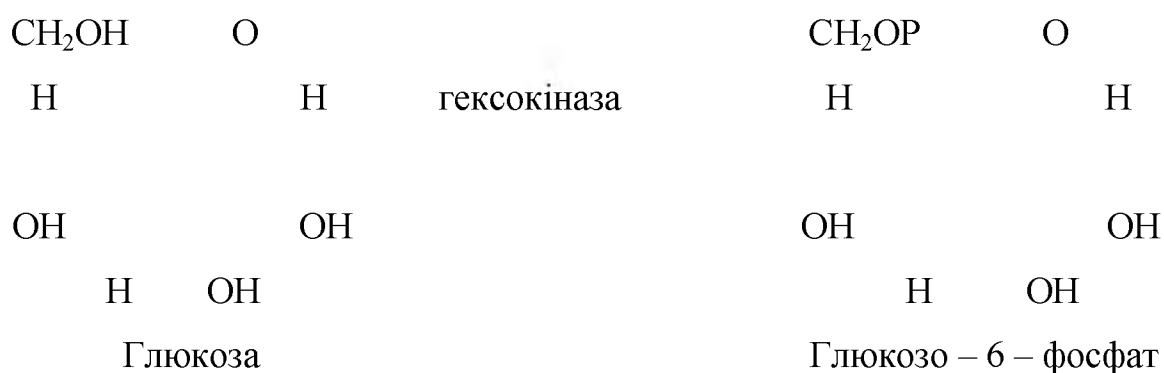
2. ПЕРЕТВОРЕННЯ МОНОСАХАРИДІВ І ДИСАХАРИДІВ.

а) взаємне перетворення моноцукрів.

Ці процеси проходять в рослинах дуже легко і швидко завдяки фосфорним ефірам цукрів або їх уридиндифосфат похідних (УДФ). УДФ – похідні цукрів являють собою цукор, який сполучений через два залишки фосфорної кислоти з уридином. Розглянемо деякі перетворення моноцукрів.

Перетворення глюкози в фруктозу і манозу.

Глюкоза перетворюється в фруктозу через фосфорні ефіри цих цукрів – глюкозо – 6 – фосфат і фруктозо – 6 – фосфат. Спочатку проходить фосфорилування глюкози за участю АТФ, в результаті чого синтезується глюкозо – 6 – фосфат, який потім ізомеризується в фруктозо – 6 – фосфат, від нього відщеплюється залишок фосфорної кислоти з утворенням вільної фруктози.



Фруктозо – 6 – фосфат

Фруктоза

Глюкоза також легко може перетворюватися і в манозу. В цьому випадку на фруктозо – 6 – фосфат діє фермент манозофосфатізомераза, завдяки чому фруктозо – 6 – фосфат перетворюється в манозу – 6 – фосфат, а потім відщеплюється фосфорна кислота і утворюється вільна маноза.

Фруктозо – 6 – фосфат

Манозо – 6 – фосфат

Маноза

При утворенні пентоз і гексоз проміжним продуктом являється глюкононова кислота. На першій стадії цього процесу глюкозо – 1 – фосфат сполучається з УТФ (уридинтрифосфат) з утворенням уридиндифосфат УДФ – глюкози, яка потім під дією ферменту дегідрогенази окисляється і утворюється уридиндифосфатглюкононова кислота. Потім вона піддається декарбоксилуванню і перетворюється на уридиндифосфатксилозу від якої відщеплюється уридиндифосфат і утворюється вільна ксилоза.

б) синтез аскорбінової кислоти

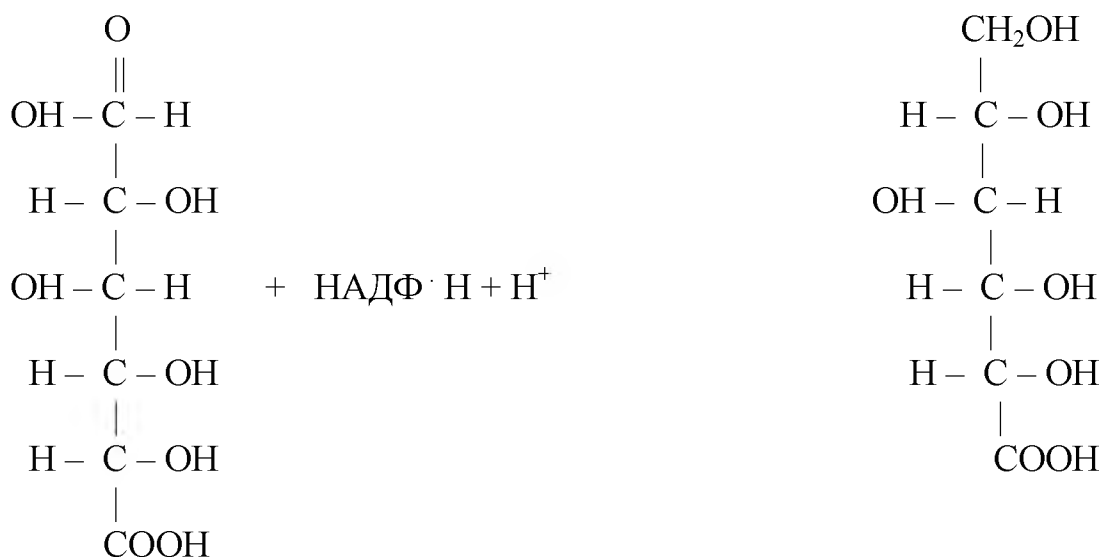
Аскорбінова кислота (вітамін С) дуже близька по своїй будові до моноцукрів і утворюється із гексоз. Проміжним продуктом при її синтезі являється уридиндифосфатглюкононова кислота. УДФ –

глюкоронова кислота гідролізується до вільної глюкоронової кислоти.

УДФ – глюкоронова кислота

Глюкоронова кислота

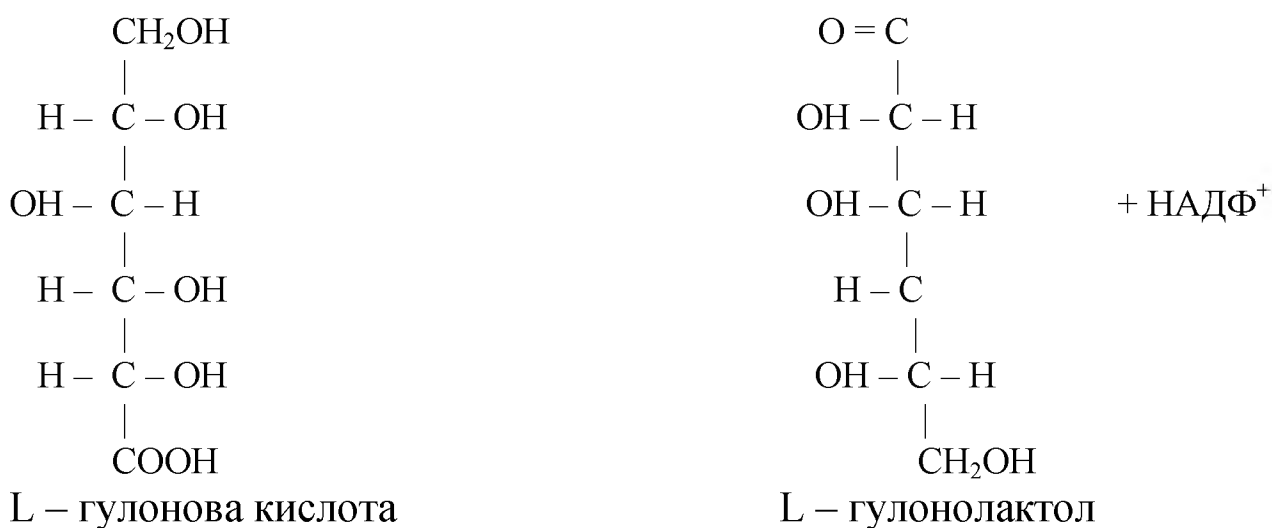
Потім глюкоронова кислота під дією фермента глюкоронатредуктази відновлюється і дає L – гулонову кислоту.

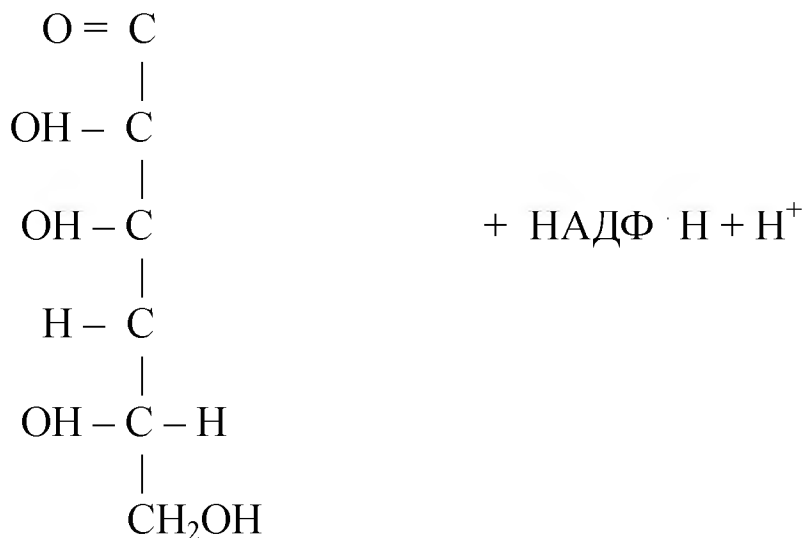


Глюкоронова кислота

L – гулонова кислота

Потім від L – гулонової кислоти відщеплюється молекула води і вона перетворюється в L – гулонолактол. Цю реакцію каталізує фермент альдонолактон.



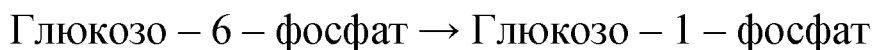


Вітамін С

Після окислення гулонолактону утворюється аскорбінова кислота.

в) синтез сахарози

Сахароза – найбільш поширений дисахарид. В рослинах вона утворюється із глюкози і фруктози. На першому етапі йде фосфорилування глюкози: глюкоза перетворюється спочатку в глюкозо – 6 фосфат, а потім ізомеризується в глюкозо – 1 – фосфат.



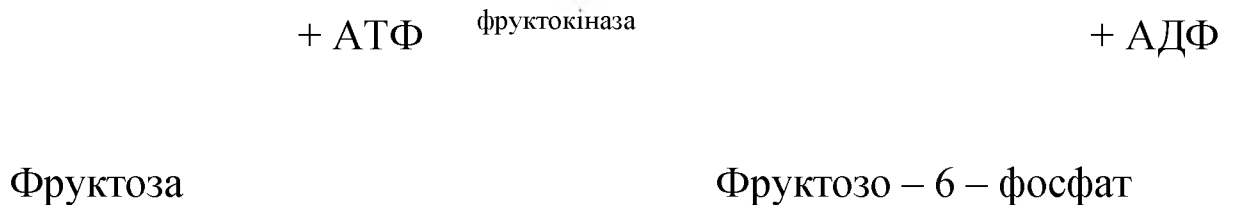
На наступному етапі глюкозо – 1 – фосфат з'єднується з УТФ, в результаті чого відщеплюється піровиноградна кислота і утворюється сполука глюкози з уридиндифосфорною кислотою (УДФ) – уридинфосфатглюкоза.



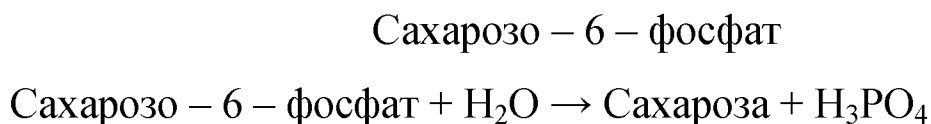
Глюкозо – 1 - фосфат

УДФ – глюкоза

Одночасно йде фосфорилування фруктози під дією фермента фруктокінази за участю АТФ.



Після цього проходить взаємодія УДФ – глюкози і фруктозо – 6 – фосфату і утворюється сахарозо – 6 – фосфат, який під дією фосфатази гідролізується з утворенням вільної сахарози.



В нефотосинтезуючих тканинах деяких рослин, наприклад в коренеплодах цукрового буряка, бульбах картоплі сахароза може утворюватись не із фруктозо – 6 – фосфат, а із вільної фруктози.



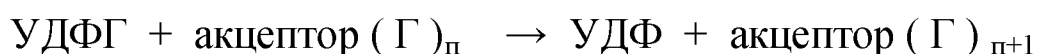
Ця реакція каталізується ферментом сахарозо – УДФ – глюкозилтрансферазою і залежно від умов може проходити як в сторону синтезу, так і в сторону розпаду сахарози.

3. СИНТЕЗ І РОЗПАД ПОЛІСАХАРИДІВ.

Крохмаль складається з амілози, яка являє собою нерозгалужений ланцюг залишків α - глюкози, які сполучені α (1→4) зв'язками і амілопектину, розгалуженої молекули, яка крім α (1→4) зв'язків має α (1→6) зв'язки.

В будові цих двох компонентів крохмалю є суттєва різниця, тому механізми їх біосинтезу різні.

Для синтезу амілози необхідна наявність в реакційному середовищі невеликої кількості затравки, в якості якої виступають полісахариди, які побудовані із 3-4 залишків глюкози, і які сполучені α (1→4) – зв'язками. Залишки глюкози при біосинтезі амілози переносяться на акцептор (затравку), проходить утворення α (1→4) – зв'язків і ланцюг амілози подовжується. Реакція йде по такій схемі:



Синтез розгалуженої молекули амілопектину, який має α (1→6) – зв'язок, проходить за допомогою α – глюкантрансфери, яка каталізує перетворення амілози в амілопектин. Вперше цей фермент було виділено із бульб картоплі.

б) розпад крохмалю

Цей процес може проходити за допомогою реакцій двох типів – гідролізу і фосфоролізу. Гідролітичне розщеплення крохмалю здійснюється під дією чотирьох ферментів класу гідролаз.

Фермент α – **амілаза** каталізує гідролітичне розщеплення α (1→4)- зв'язків в молекулі. Під дією α – амілази утворюється мальтоза, а також деяка кількість глюкози і порівняно низькомолекулярні полісахариди – декстрини.

Під дією ферменту β – **амілази** також проходить гідроліз α (1→4) – зв'язків в молекулі, але на відміну від α – амілази β – амілаза поступово відщеплює від молекули крохмалю залишки мальтози.

Фермент **глюкоамілаза** каталізує поступове відщеплення залишків глюкози від молекул крохмалю. Цей фермент також каталізує гідролітичне розщеплення α (1→4) – зв'язків.

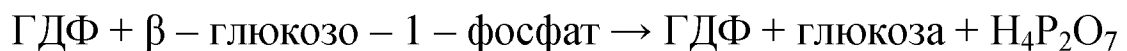
Амілопектин – 1,6 – глюкозидаза або R – фермент каталізує гідролітичне розщеплення α (1→6) – зв'язків в молекулі амілопектину.

За допомогою усіх цих ферментів молекули крохмалю повністю розкладаються до глюкози і мальтози. Мальтоза потім під дією α – глюкозидази, за допомогою води дає дві молекули глюкози.

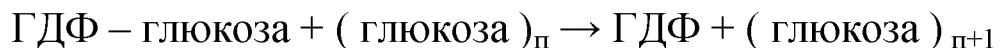
Розпад крохмалю можна здійснити за допомогою фосфоролізу. Якщо цю реакцію виразити у вигляді сумарного рівняння, то воно зводиться до приєднання фосфорної кислоти по місцю розриву глікозидного зв'язку між залишками полісахаридів в ланцюгу полісахариду. При цьому проходить перенесення одного глікозидного залишку молекули крохмалю на фосфорну кислоту з утворенням фосфорного ефіру глюкози – глюкозо – 1 – фосфату. Ця реакція каталізується ферментом α – глюканфосфорилазою, яка відноситься до класу трансфераз.

в) синтез і розщеплення целюлози

Целюлоза – це найбільш поширена органічна речовина, її біосинтез проходить дуже інтенсивно. Целюлоза побудована із залишків β – глюкози. В біосинтезі молекули целюлози приймає участь не вільна глюкоза, а її ГДФ - похідні (гуанозиндифосфатглюкоза), в складі якої глюкоза знаходиться в β – формі.



Синтез довгого нерозгалуженого ланцюга целюлози за участю ГДФ – глюкози проходить під дією ферменту целюлозосинтетази за схемою:



Розщеплення целюлози йде безпосередньо гідролітичним шляхом під дією фермента целюлози до дисахариду целобіози.

4. ДИНАМІКА ВУГЛЕВОДІВ ПРИ ДОЗРІВАННІ І ЗБЕРІГАННІ ПЛОДІВ І ОВОЧІВ.

Окремі види плодів та овочів дуже відрізняються по вмісту вуглеводів. Так, більшу частину вуглеводів картоплі становить крохмаль. В зеленому овочевому горосі основна маса вуглеводів складається із крохмалю і цукрів. В дозрілих яблуках майже відсутній крохмаль, а вуглеводи представлені глюкозою, фруктозою і сахарозою.

Різноманітній вміст вуглеводів і в окремих тканинах плодів і овочів. Наприклад, в шкірці плодів, вуглеводи в значній мірі представлені клітковиною і пектиновими речовинами, при чому в

шкірці більшу частину пектинових речовин займає протопектин, а в м'якоті — розчинний пектин.

З вмістом і перетворенням вуглеводів пов'язані важливі властивості плодів і овочів — смак, консистенція, стійкість до зберігання в свіжому вигляді, а також переробка.

В період дозрівання на материнській рослині і при подальшому зберіганні у більшості плодів і овочів вміст крохмалю зменшується, а вміст цукрів збільшується. Досягнувши відповідного максимуму, рівень цукрів починає знижуватися. Прикладом є банани. Зелені банани містять біля 20% крохмалю і менше 1% цукру, у дозрілих плодах рівень крохмалю знижується до 1%, а рівень цукрів збільшується до 18%.

Більшу частину цукрів становить сахароза, але в оптимальній зрілості плодів цукри представлені рівними частинами сахарози, фруктози і глюкози.

Якщо при дозріванні плодів на материнській рослині збільшується вміст моноз і сахарози, то при наступному їх зберіганні збільшення рівня цукрів проходить за рахунок моноз. Кількість сахарози зменшується, оскільки частина дицукрів під дією ферментів і кислот, які містяться в плодах і овочах розпадаються до моноз, в результаті чого і збільшується кількість моноцукрів.

Є велика група плодів та овочів, в яких відсутній крохмаль і в їх тканинах спостерігається збільшення вмісту цукрів під час зберігання. Особливу групу рослин по характеру вуглеводного обміну становить овочевих горох і квасоля. При їх дозріванні і зберіганні проходить не перетворення крохмалю в цукор, а навпаки, цукру в крохмаль. Так, за 12 днів зберігання при $t 8^{\circ} \text{C}$ рівень цукрів

знижується від 4,5 до 1,2%, а крохмалю збільшується з 1,8 до 7,1%.

При зниженні t до 0°C перехід цукру в крохмаль проходить повільніше.

По іншому змінюється вміст крохмалю і цукрів в бульбах картоплі. Якщо в більшості плодів і овочів в процесі дозрівання і при зберіганні крохмаль перетворюється в цукор, а в овочевому горосі навпаки, цукор переходить в крохмаль, то в бульбах картоплі проходить те і інше.

Інтенсивність цих процесів залежить перш за все від температури і в значній мірі від сортових особливостей картоплі.

При температурі, близькій до 0 , бульби картоплі набувають солодкого смаку. Якщо ці бульби деякий час потримати в теплі, то солодкий смак зникне. Повне зникнення в бульбах цукрів можна досягти лише при 10°C . Але при такій температурі знижуються можливі строки зберігання. Для забезпечення більш або менш узгодженого проходження в бульбах основних ланок вуглеводного обміну необхідно зберігати картоплю при температурі біля 4°C . При цій температурі, якщо і проходить незначне накопичення цукрів, то від них легко можна звільнитися.

Основна споживча цінність овочів та фруктів визначається головним чином наявністю в них вуглеводів і вітамінів. Вміст цукрів в овочах і фруктах підвищується в сухі і жаркі роки. Підвищують цукристість фосфорні і калійні добрива, а азотні знижують. В овочах вміст цукрів не досить значний: капуста, томати, перець містять 3-5% цукрів. У цибулі цукрів може бути до 10-15%.

У плодово-ягідних культур спочатку накопичуються олігосахариди і полісахариди, моно- і дисахариди утворюються

переважно в період дозрівання плодів. Так, у яблуках при дозріванні гідролізується весь крохмаль, і клітини зрілого плоду містять тільки глюкозу, фруктозу і сахарозу. У цей період відбувається також перетворення органічних кислот у цукри, що робить зрілі плоди менш кислими, ніж незрілі.

У плодах та овочах неоднаковий вміст полісахаридів, зокрема, пектинових речовин та клітковини. Наприклад, у свіжих томатах вміст целюлози становить 0,2%, у капусті білокачанній – 0,8%, в салаті – 1%, у цвітній капусті – 1,2%, а у цибулі – 1,5%. При більш високому вмісту клітковини якість овочів і засвоєність інших поживних речовин знижується, при старінні рослин кількість клітковини збільшується. У більшості плодів кількість целюлоза може змінюватися від 0,5 до 2%, але у деяких видах її значно більше, наприклад, у малини – 6%, а у шипшини – до 20%.

Пектинові речовини містяться у всіх плодах, їх кількість різниця від 0,3 до 1,5%. В залежності від вмісту цих речовин вони володіють більшою чи меншою здатністю утворювати желе. Для овочів значення пектинових речовин теж велике. Так, наприклад, у помідор їх вміст визначає щільність плодів і консистенцію, хоча їх кількість незначна – лише 0,1 – 0,2%. Значно більше пектинових речовин у різних видах капусти, де на їх долю припадає 0,3 – 2% сирової маси. Як бачимо, поживна цінність більшості плодів і овочів визначається головним чином вмістом в них вуглеводів.

ЛЕКЦІЯ 13.

ТЕМА: БІОХІМІЯ ФОТОСИНТЕЗУ

План

1. Загальні уявлення про фотосинтез.
2. Фотосинтетичні пігменти.
3. Світлова фаза фотосинтезу.
 - а) циклічне фосфорилування;
 - б) нециклічне фосфорилування;
3. Метаболізм вуглецю за Кальвіном (C_3 – шлях фотосинтезу).
4. Цикл Хетча – Слека (C_4 – шлях фотосинтезу).
5. Взаємозв'язок дихання і фотосинтезу.

1. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ФОТОСИНТЕЗ.

Фотосинтез – це основний процес, який призводить до утворення органічних сполук, під час якого проходить біологічне перетворення сонячної енергії в хімічну. Ця хімічна енергія в кінцевому результаті використовується для синтезу органічних сполук, завдяки чому можливе життя всіх рослин на планеті. Фотосинтез – це джерело вільного кисню на нашій планеті.

Слово фотосинтез походить від грецького photo – світло і syntesis – сполучення. Тобто, фотосинтез – це процес утворення зеленими рослинами органічної речовини з CO_2 і H_2O за допомогою енергії світла. Для фото синтезуючих організмів характерна наявність хлорофілу або хлорофілоподібних пігментів, які поглинають світлову енергію сонця і перетворюють її в хімічну енергію.

Схематично фотосинтез можна уявити, як окислювально – відновний процес взаємодії вуглекислого газу і води, який іде при допомозі хлорофілу. Сумарне рівняння реакції таке:



Початком експериментального відкриття фотосинтезу прийнято вважати 1771 р. і пов'язувати його з іменем англійського вченого Дж. Пристлі, який провів велику кількість дослідів з метою визначення умов, за яких повітря, «зіпсоване» горінням, відновлює свої початкові властивості. Успіх був досягнутий після вирощування під скляним ковпаком зеленої рослини.

У 1779 р. англійський лікар Я.Інгенхауз встановив зв'язок між світлом і здатністю рослин відновлювати повітря, а у 1782 р. відбулося нове відкриття швейцарця Ж.Сенеб'є, який констатував виділення кисню рослиною тільки при поглинанні нею вуглекислого газу. Він же вперше висловив думку про те, що одночасно із засвоєнням рослиною вуглекислого газу, відбувається і засвоєння сонячної енергії. Інший швейцарець Н.Соссюр істотно доповнив роботи по вивченню фотосинтезу уточненням, що джерелом вуглекислого газу для рослин є оточуюче повітря, і довів участь води у цьому процесі повітряного живлення.

Сам термін "фотосинтез" у 1877 р. запропонував німецький вчений В. Пфєффер.

Великий внесок у теорію фотосинтезу зробив у 1875 р. К.А. Тімірязєв, який вперше показав, що для фотосинтезу характерним є закон збереження і перетворення енергії. І всі фотосинтетичні реакції

проходять в хлоропластах. Хлоропласти вищих рослин мають шаровидну або дископодібну форму, розмір їх від 1 до 10 мкм. Зовні вони оточені білково-ліпідною оболонкою, яка складається з зовнішньої і внутрішньої елементарної мембран. Коли зробити тонкий зріз хлоропластів, то під електронним мікроскопом видно більш менш паралельні ламели, які занурені в безкольорову строму або матриксу. Більша частина цих ламел щільно упакована в окремі грани, кожна грана виглядить як стопка дисків. Диски в гранах називають тилакоїдами, їх міститься від 10 до 30. Тилакоїди мають мембрану структуру. В гранах концентрується основна маса хлорофілу, яка проглядається в хлоропластах як зелені ділянки. Крім того в гранах знаходяться всі пігменти фотосинтезу, а також ферменти, які необхідні для світлових реакцій.

2. ФОТОСИНТЕТИЧНІ ПІГМЕНТИ.

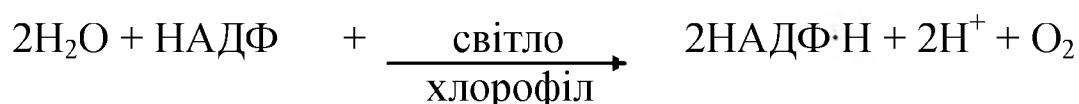
Основними пігментами фотосинтезуючих клітин вищих рослин є хлорофіли і каротиноїди. Вищі рослини містять дві форми хлорофілу – хлорофіл а ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) і хлорофіл в ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$). Хлорофіли являються складними ефірами дикарбонової хлорофілінової кислоти з 2 спиртами - фітолом і ментолом. В молекулах хлорофілу є 4 пірольних кільця у якого 4 центральних атоми азоту зв'язані з іоном Mg. Бічний ланцюг представлений залишком спирту фітолу. Хлорофіл в відрізняється від хлорофілу а тим, що у нього до другого із кілець приєднана не метильна група – CH_3 , а альдегідна COH .

Крім хлорофілів, в хлоропластах містяться оранжево – жовті пігменти – каротиноїди, серед яких переважає β – каротин ($C_{40}H_{56}$) і

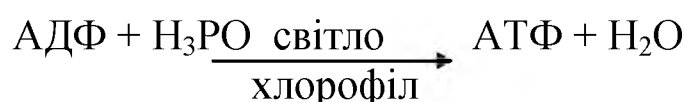
його кисневі похідні – лютеїн, зеаксантин, віолоксантин. Ці пігменти являються додатковими і використовують ту частину спектру, яка не поглинається хлорофілом. Крім того, вони виконують захисну функцію – попереджують розпад хлорофілу, який може проходити під дією кисню. Фотосинтез складається із процесів двох різних типів – світлової реакції, яка безпосередньо зв'язана з використанням світла і темної, при якій фотосинтез може йти без світла. Пігменти хлорофілу поглинають червоний колір різної довжини, зокрема хлорофіл а – 700 нм, а хлорофіл в – 680 нм.

В 1918 р було доведено, що фотосинтез не потребує неперервного освітлення, а складається із реакцій двох типів – світлової і темної.

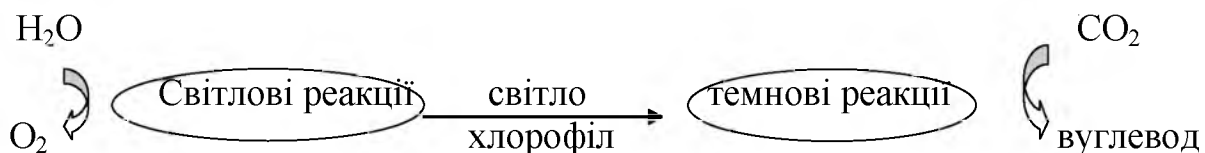
В якості окислювачів використовують велику кількість речовин, але жодна з них не може відновити CO_2 до рівня вуглеводів. І тільки в 1956 році доказано, що такими властивостями володіє відновлений НАДФ·Н, який утворюється на світлі в хлоропластах.



Було доказано, що одним із кінцевих продуктів світлових реакцій є НАДФ·Н, який під час темнових реакцій може здійснити відновлення CO_2 . Також було встановлено, що хлоропласти на світлі можуть каталізувати реакцію фосфорилування АДФ з утворенням АТФ.



В результаті цих досліджень сформувався уява про світлові і темнові реакції фотосинтезу, яку можна зобразити такою схемою:



В процесі світлових реакцій проходить фотоліз води і виділення молекулярного кисню. Крім того, світлова енергія витрачається на відновлення НАДФ⁺ і на фосфорилування АДФ, а утворені при цьому НАДФ·Н і АТФ використовуються потім в темнових реакціях для відновлення CO₂ до рівня вуглеводів.

3. СВІТЛОВА ФАЗА ФОТОСИНТЕЗУ.

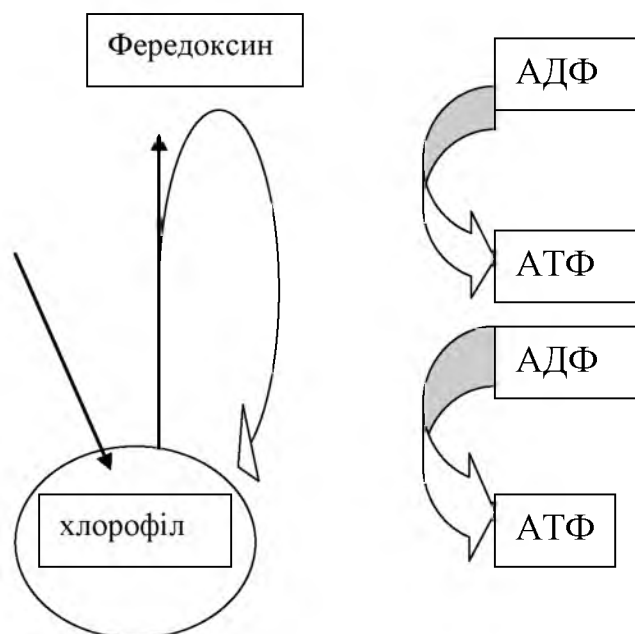
Фотосинтез складається із 2 типів реакцій. В процесі світлової фази фотосинтезу відбувається світлової енергії в хімічну, яка накопичується у вигляді АТФ і відновленого НАДФ·Н₂. Ця енергія нагромаджується у вигляді макроергічних зв'язків, при розриві вивільняється 10 -14 ккал, а при розриві звичайного – 2 ккал.

В зв'язку з тим, що в рослині є 2 фотосистеми перетворення світлової енергії або фотофосфорилування або ж синтез АТФ відбувається шляхом циклічного і нециклічного фотофосфорилування, яке було відкрите американським ученим Арноном.

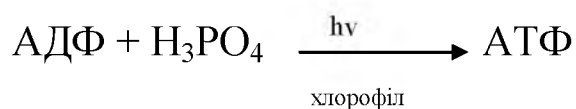
а) циклічне фосфорилування

В циклічному фотофосфорилування приймає участь фотосистема I, яка складається з хлорофілу а, який засвоює промені 700 нм. Є молекула хлорофілу, або фотосистема I на яку потрапляє світлова енергія (молекула складається з ядра, навколо якого рухаються

електрони), один електрон піднімається на вищий енергетичний рівень і фіксується ферредоксином (це залізовміщуючий білок) залізо може мати різну валентність $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ перенос електронів змінює валентність заліза. Система цитохромів повертається до першоначального рівня і забезпечує утворення двох молекул АТФ. Перетворення світлової енергії в хімічну здійснюється за допомогою транспорту електрона, що відбувається в мембранах тилакоїду. Оскільки даний цикл може повторюватися, то дане фосфорилування називається циклічним.



Реакція циклічного фотофосфорилування:

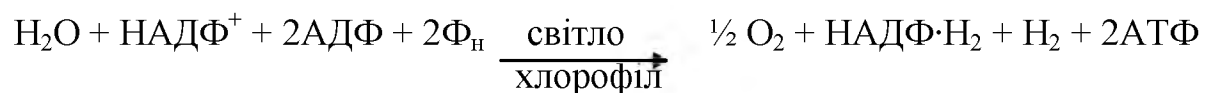


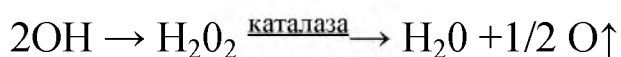
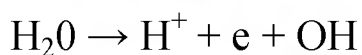
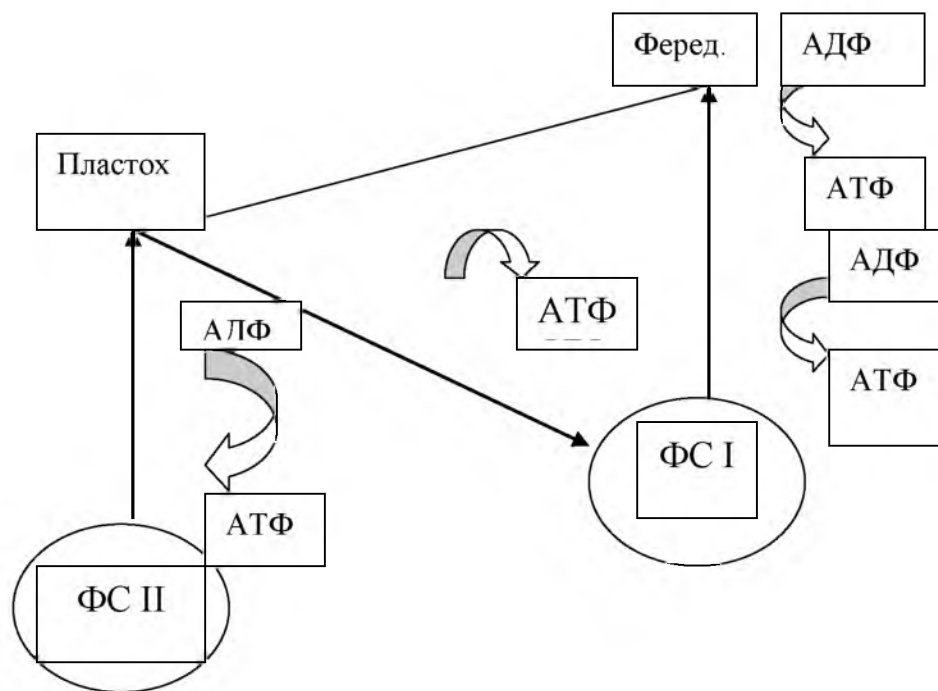
б) Нециклічне фосфорилування

Світло одночасно попадає на 2 фотосистеми (хлорофіл а - ФС I і хлорофіл в - ФС II), в обох випадках відбувається збудження електронів. У фотосистеми II електрон фіксується пластохіноном, потім за допомогою цитохромів електрон транспортується на ФС I. Частина світлової енергії, яка поглинається ФС II витрачається на фотоліз води, утворюється протон водню, іон OH і електрон, саме цей електрон направляється на місце втраченого у ФС II. В результаті конденсації із двох OH утворюється пероксид водню H_2O_2 , який є шкідливим. Але завдяки ферменту каталази пероксид водню розщеплюється на воду і кисень.

Під час нециклічного фосфорилування утворюється два види сполук – АТФ і НАДФ • H_2 . Перша - при русі електрона від ФС II до ФС I, а друга – від ФС I до зовнішнього боку тилакоїдів. У зв'язку з тим, що при нециклічному фосфорилування працюють одночасно обидві фотосистеми, за один прохід електронів утворюється 4 молекули АТФ і 2 молекули НАДФ • H_2 . АТФ слугує джерелом енергії, а НАДФ • H_2 – джерелом енергії і водню для відновлення CO_2 до рівня вуглеводів у реакціях темної стадії фотосинтезу.

Нециклічне фосфорилування зображується сумарним рівнянням:





Утворенні в процесі фотосинтетичного фосфорилування АТФ і НАДФ·Н₂ можуть використовуватися для різноманітних реакцій, які проходять в клітині. Основні реакції, для яких витрачається енергія цих сполук – це асиміляція вуглекислоти і її відновлення до вуглеводів.

Після світлової фази її продукти – АТФ і НАДФ·Н₂ використовуються у реакціях темної фази фотосинтезу для перетворення СО₂ у вуглеводи. Назва „темнова фаза” не відповідає дійсності і має більш історичний характер, оскільки світло і в цій фазі використовується для активізації ряду ферментів. Цю фазу називають також „біохімічною” або „ферментативною”, бо темнові реакції контролюються ферментами. Основний процес фіксації вуглецю – це цикл Кальвіна, який названий на честь вченого, який відкрив цей

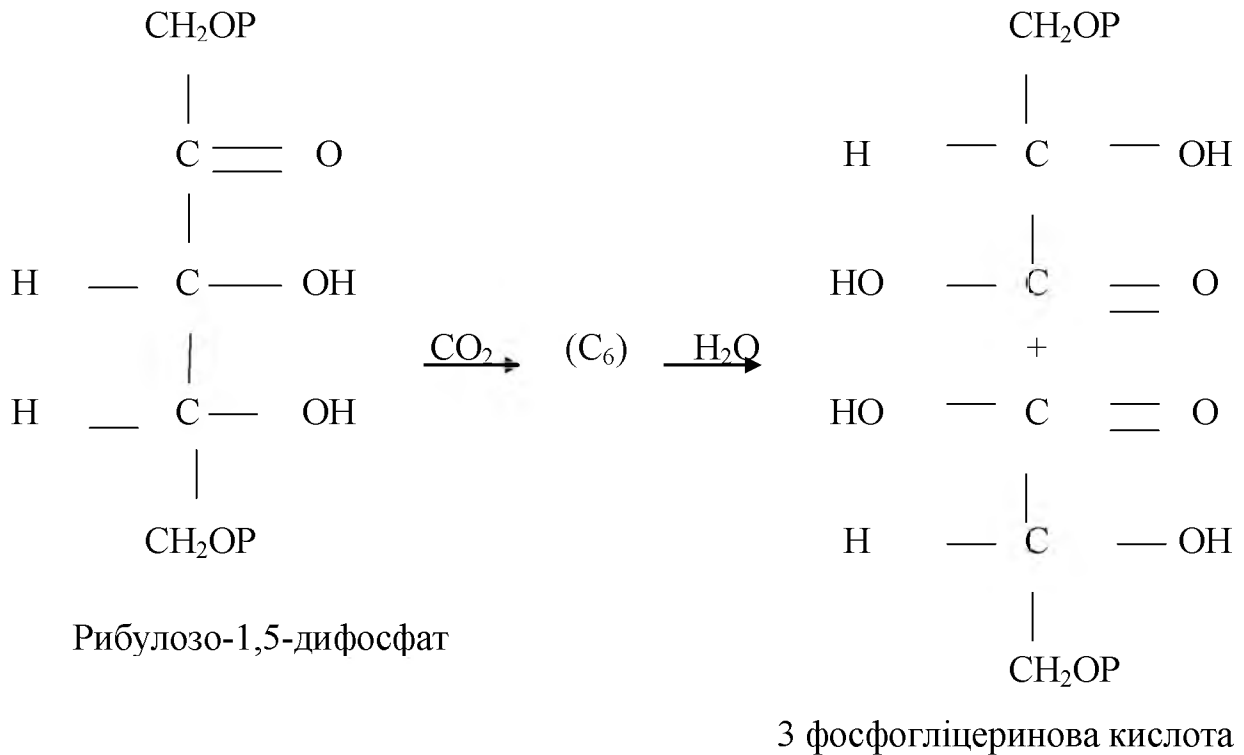
цикл. Інакше цей процес ще називають „шлях C_3 ”. Рослини, у яких відбуваються тільки реакції цього циклу називають „ C_3 - рослинами”. Ці рослини поширені у країнах помірному клімату, оптимальна денна температура для фіксації CO_2 у них становить від 15 до 25°C. Інші варіанти цього процесу – це C_4 -шлях і цей процес ще називають метаболізмом органічних кислот за типом товстянкових. Рослини, що здійснюють C_4 -фотосинтез також приймають участь в циклі Кальвіна, але процес перетворення CO_2 у вуглеводи у таких рослин включає також інші реакції, які специфічні для кожного типу рослин.

4. ЦИКЛ КАЛЬВІНА

Послідовність реакцій шляху C_3 визначена Кальвіном і співробітниками у 1946 – 1953 рр. У своїх дослідженнях Кальвін використовував радіоактивний ізотоп вуглецю ^{14}C і паперову хроматографію. Через 5 секунд було виявлено перший продукт фотосинтезу, ним виявилася фосфогліцерінова кислота з трьома вуглецевими атомами. Звідси друга назва циклу Кальвіна – шлях C_3 . Кальвін з'ясував увесь ланцюг і послідовність ферментативних перетворень цих сполук і виділив при цьому три етапи: *карбоксилювання, відновлення і регенерація*, які відбуваються у стромі хлоропластів. Енергія, яка забезпечує цикл Кальвіна, постачається у формі АТФ і НАДФ- H_2 , утворених у світлових реакціях.

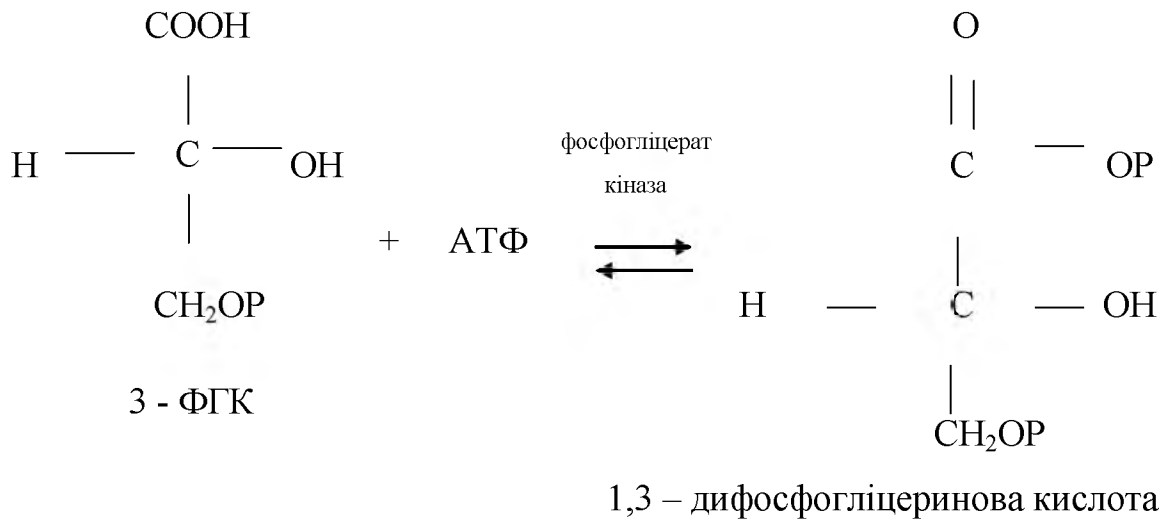
Основна реакція циклу Кальвіна та, в якій бере участь CO_2 . вихідна сполука циклу Кальвіна – п'ятивуглецевий цукор з двома фосфатними групами – рибулозо-1,5-дифосфат.

Процес карбоксилування починається тоді, коли CO_2 входить у цикл і фіксується на рибулозо-1,5-дифосфаті. В результаті утворюється нестійкий проміжний продукт – цукор з шістьма атомами вуглецю, який відразу розкладається на дві молекули 3-фосфогліцеринової кислоти (ФГК). ФГК є першим продуктом фотосинтезу.



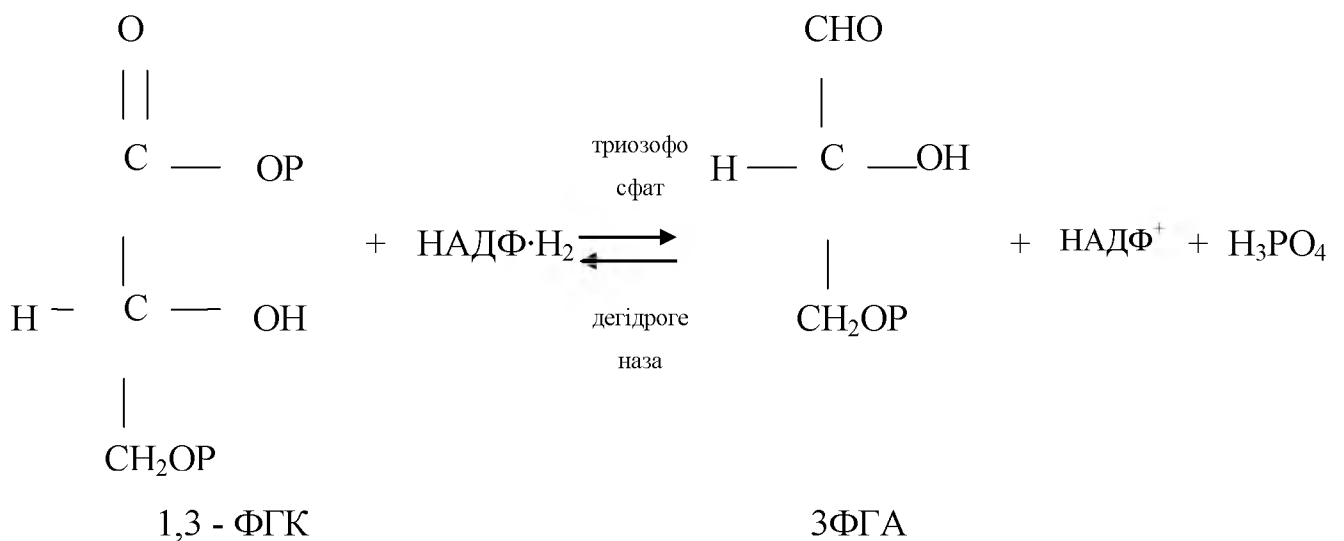
Цей найважливіший етап карбоксилування каталізує фермент рибулозо-1,5-дифосфат-карбоксилаза-оксигеназа (РБФ-карбоксилаза). Вона знаходиться в стромі хлоропластів, її кількість становить 15% загальної кількості білка хлоропласту. Для здійснення каталітичної дії РБФ-карбоксилаза потребує присутності іонів Mg^{2+} . Фермент складається з 8 великих і 8 малих субодиниць, які організовані в єдину структуру. Крім карбоксилазної активності фермент володіє також оксигеназною активністю, яку і проявляє у процесі фотодихання. Цей процес регулюється концентрацією кисню в повітрі.

Далі 3 - фосфогліцерина кислота фосфорилується з утворенням 1,3 - дифосфогліцерина кислоти. Фосфорилування відбувається за рахунок АТФ, синтезованого у світловій фазі фотосинтезу, за участю фермента фосфогліцераткінази.



+ АДФ

Наступний етап відновлення 1,3 - ДФГК за участю НАДФ·Н₂ - продукту світлової фази фотосинтезу, відновлюється до 3 - фосфогліцерина альдегіду.



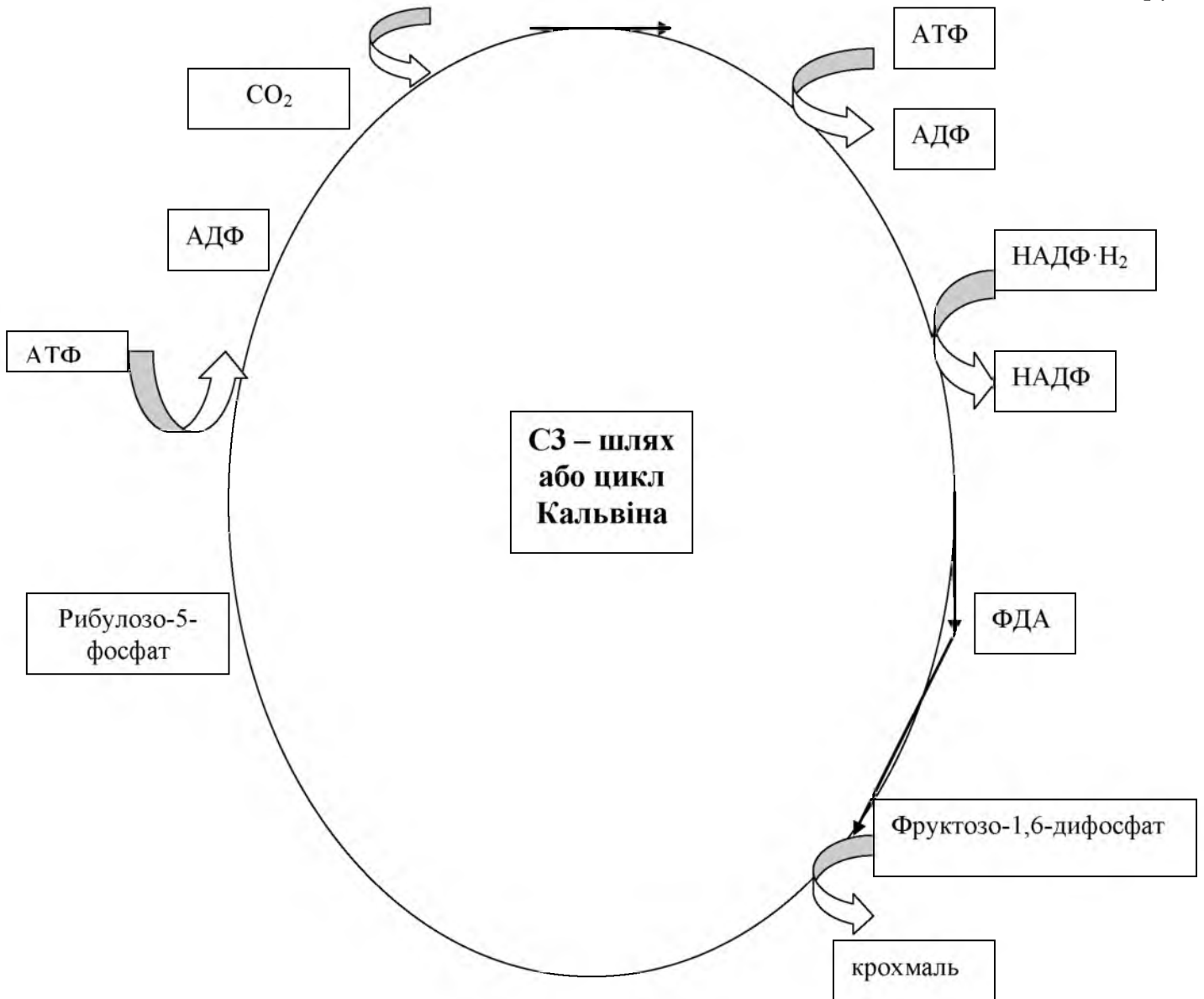
Карбоксильна група COOH відновлюється до альдегідної групи CHO . Цю реакцію каталізує фермент гліцеральдегід-3-фосфат-дегідрогеназа. 3-фосфогліцеринів альдегід – це перший цукор, який утворюється при фотосинтезі. Як тільки утворився 3 – фосфогліцеринів альдегід, фотосинтез закінчується, бо усі подальші реакції відбуваються і в нефотосинтезуючих організмах. Утворені молекули 3-ФГА у циклі Кальвіна використовуються різними способами. $1/6$ частина їх витрачається на синтез вуглеводів, серед яких переважають крохмаль і сахароза, $5/6$ – йде на регенерацію рибулозодифосфату – первинного акцептора CO_2 . При використанні для синтезу вуглеводів молекула 3-ФГА ізомеризується в фосфодіоксиацетон. Цю реакцію каталізує фермент триозофосфатізомераза. Потім 2 триози-3-фосфогліцеринів альдегіду і фосфодіоксиацетону об'єднуються і утворюється цукор, яким є фруктозо-1,6-дифосфат, каталізує цю реакцію фермент фруктозодифосфатальдолаза. Утворений фруктозо-1,6-дифосфат дефосфорилується і з'являється фруктозо-6-фосфат. Фосфатну групу відщеплює фермент фруктозодифосфат, а за допомогою ферменту глюкозофосфатізомерази із фруктозо-6-фосфату утворюється глюкозофосфат. Таким чином з'являються моно фосфати глюкози і фруктози, з яких потім утворюється 2 основних вуглеводи – сахароза і крохмаль.

Для безперебійної фіксації CO_2 необхідна постійна регенерація акцептора CO_2 – рибулозодифосфату. Тому цикл Кальвіна замикає фаза регенерації. Регенерація – це складний цикл, в якому беруть

участь цукрофосфати з 3,4,5,6,7 атомами вуглецю. У результаті багатьох реакцій утворюється рибулозо – 5 – фосфат. На його фосфорилування витрачається решта АТФ, яке було синтезоване при фотофосфорилуванні у світловій фазі фотосинтезу. Регенерується вихідна сполука циклу Кальвіна рибулозо-1,5-дифосфат. По суті, рибулозо-1,5-дифосфат знову зазнає карбоксилювання і пройшовши ряд перетворень знову регенерується. У кожному оберті цього циклу 1 молекула CO_2 відновлюється, а молекула рибулозодифосфату регенерується. Для утворення глюкози необхідно 6 обертів циклу з поглинанням 6 атомів вуглецю. Сумарне рівняння синтезу глюкози у циклі Кальвіна записується так:



Дослідження показали, що у циклі Кальвіна світло також необхідне, бо воно активізує ряд ферментів, серед них: рибулозо-дифосфаткарбоксилазу, гліцеральдегід-3-фосфатдегідрогеназу, фруктозодифосфатазу. Включення і виключення світла викликає переміщення протонів та іонів Mg^{2+} з внутрішнього простору тилакоїду у строму і навпаки. Ці зміни концентрації іонів у стромі допомагають активізувати вищезгадані ферменти. Цей шлях характерний для більшості рослин, у першу чергу дводольних.

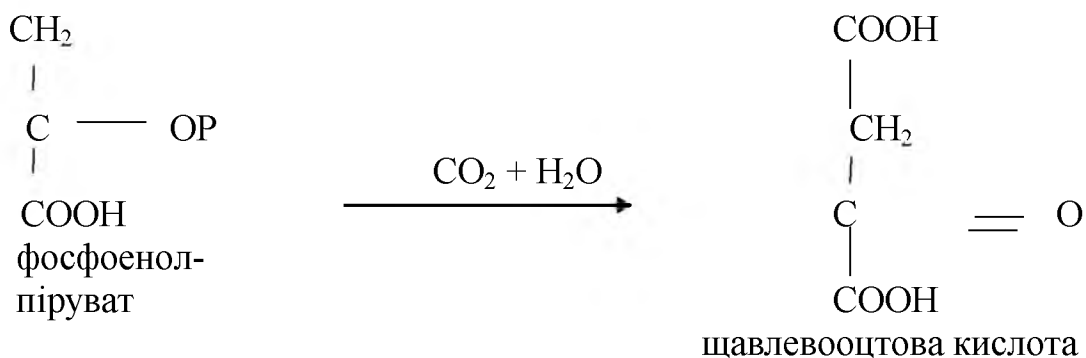


5. ЦИКЛ ХЕТЧА - СЛЕКА АБО C₄-ШЛЯХ ФОТОСИНТЕЗУ

C₄ – шлях фотосинтезу у 50-60 роках в рослин жаркого клімату. Спочатку у кукурудзи помітили, що на відміну від рослин C₃ при короткочасному освітленні в дослідах з міченими ¹⁴C він виявляється в складі незвичних продуктів фотосинтезу – 4 вуглецевих органічних кислот – яблучної та аспарагінової. Вирішальне значення у відкритті шляху C₄ мали дослідження австралійських вчених Хетча та Слека, на честь яких C₄ – тип фотосинтезу називають також циклом Хетча – Слека.

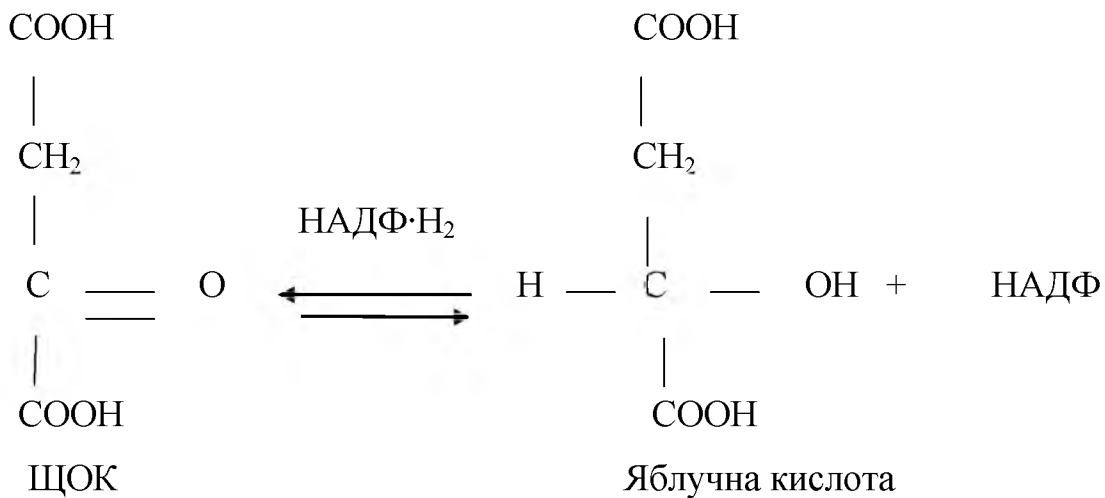
Вони встановили, що шлях C_4 включає в себе 2 реакції карбоксилювання і, що ці реакції просторово з'єднані. Специфічність механізму C_4 – шляху фотосинтезу зумовлені особливостями анатомічної будови листків C_4 – рослин.

У протилежність циклу Кальвіна у клітинах мезофілу C_4 – рослин акцептором CO_2 виступає три вуглецева сполука – фосфоенолпіровиноградна кислота (фосфоенолпіруват). Тому першим продуктом асиміляції є щавлевооцтова кислота, яка має чотири вуглецевих атоми. Звідси і друга назва циклу – C_4 . Цю реакцію каталізує фермент фосфоенолпіруват – карбоксилаза, яка міститься не у хлоропластах, як рибулозодифосфаткарбоксилаза, а в цитоплазмі клітини мезофілу. Фосфоенолпіруват – карбоксилаза має високу спорідненість до CO_2 , тому фотосинтез може відбуватися при майже закритих продихах, що характерно для рослин жаркого клімату.



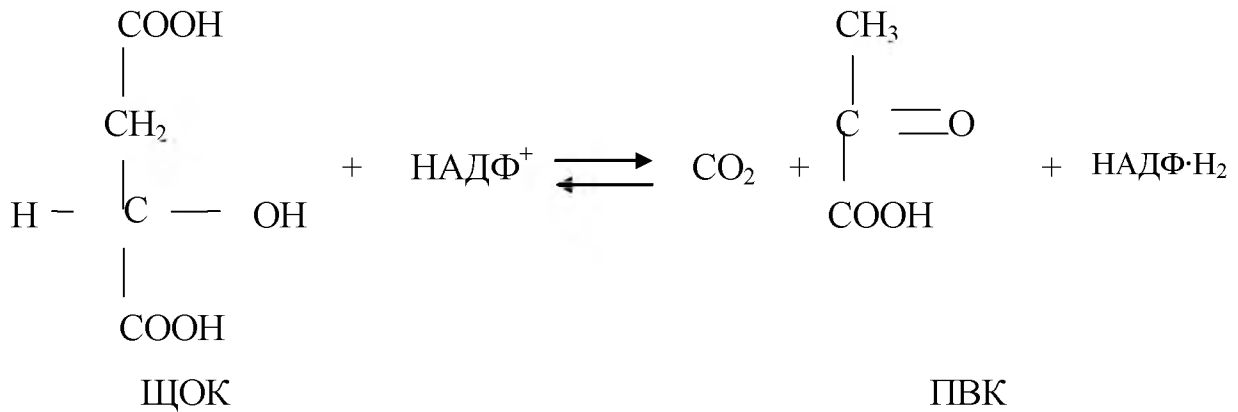
Утворена щавлевооцтова кислота проникає в хлоропласти клітин, де відновлюється в яблучну кислоту (малат) за рахунок НАДФ·Н₂,

утвореного в світловій фазі фотосинтезу. Каталізує реакцію фермент малатдегідрогеназа, яка активується світлом.

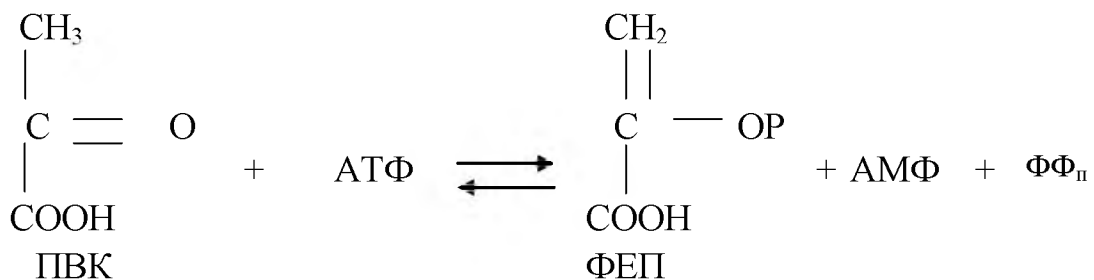


В присутності NH_4^+ щавлевоцтова кислота може перетворюватися в аспарагінову амінокислоту. На утворенні яблучної та аспарагінової кислоти закінчується стадія першого карбоксилювання.

Наступна стадія декарбоксилювання є дуже важливою: яблучна кислота (або аспарагінова, залежно від виду рослин) з хлоропластів клітин мезофілу проникає крізь плазмодесми у хлоропласти клітин обкладинки судинного пучка. Саме тут яблучна кислота розкладається на пірвіноградну кислоту і CO_2 – відбувається декарбоксилювання, а потім утворена CO_2 знов вступає в карбоксилювання, але вже у циклі Кальвіна. Аспарагінова кислота у хлоропластах клітин спочатку дезамінується до щавелевоцтової кислоти, яка потім також декарбоксилюється з утворенням пірвіноградної кислоти.



Піровиноградна кислота по плазмодесмах проникає у хлоропласти клітин мезофілу, де реагує з АТФ з утворенням фосфоенолпіровиноградної кислоти. У свою чергу ФЕП карбоксилується з утворенням ЩОК і цикл замикається:



Оскільки кожна молекула CO_2 у C_4 -рослин повинна зв'язуватися двічі, затрати енергії при C_4 -фотосинтезі вдвічі більші, ніж при фотосинтезі C_3 .

Рослини C_4 більш врожайні в посушливих умовах тропічної зони, бо у них вища максимальна швидкість фіксації CO_2 , вони ефективніше використовують високу інтенсивність освітлення, мають сприятливіше відношення випаруваної води до продукції сухої речовини, краще переносять посуху. Однак в прохолодних і більш вологих районах помірної зони рослини C_3 успішно конкурують з рослинами C_4 , бо їм не потрібна додаткова енергія для дворазової

фіксації CO_2 , що дає їм деяку перевагу в умовах меншого освітлення. За продуктивністю рослин C_3 і C_4 рівні в умовах, де багато CO_2 і води.

До рослин C_3 належать – пшениця, жито, овес, ячмінь, рис, цукрові буряки, картопля, бобові. До групи C_4 -рослин належать багато видів з родини айстрових, деякі види осокових, лободових, молочайних, кукурудза, різні види проса, багато злісних бур'янів – щириця, куряче просо.

5. Фотодихання.

Фотодихання – це катаболічний процес, який відбувається лише на світлі, при цьому поглинається кисень і виділяється вуглекислий газ. Відкриття фотодихання пов'язане з дослідженням видатного німецького вченого О. Варбурга, він встановив, що кисень повітря, який є продуктом фотосинтезу пригнічує фотосинтез. Із збільшенням концентрації кисню в повітрі зменшується асиміляція вуглекислого газу і виділення кисню (ефект Варбурга). Це явище спостерігається в усіх C_3 -рослин. Відомо, що це явище пов'язане з подвійною функцією основного ферменту циклу Кальвіна – РБФ-карбоксилазою, яка в хлоропластах може функціонувати також як оксигеназа. Оксигеназна функція РБФ-карбоксилази зростає при низькому вмісті вуглекислого газу і високих концентраціях кисню в повітрі. Фотодихання значно відрізняється від темного дихання мітохондрій, бо не супроводжується утворенням АТФ. Цей фермент залежить від світла, бо РБФ-карбоксилаза утворюється лише тоді, коли відбувається фотосинтез. Фотодихання здійснюється в

результаті взаємодії трьох органел – хлоропластів, пероксисом і мітохондрій.

У хлоропластах при низькій концентрації CO_2 РБФ-карбоксилаза взаємодіє з киснем, внаслідок чого рибулозодифосфат розкладається на фосфогліколеву і фосфогліцеринову кислоти. Далі від фосфоглікової кислоти відщеплюється фосфатна група і вона перетворюється в гліколеву кислоту (гліколат). Гліколат з хлоропластів проникає в пероксисоми. У пероксисомах гліколат окислюється ферментом гліколатоксидазою до гліоксилату. Фермент гліколатоксидаза використовує одну молекулу O_2 і утворює одну молекулу H_2O_2 на кожну молекулу окисленого гліколату. У пероксисомах H_2O_2 під дією фермента каталази розпадається на кисень і воду. Гліоксилат амінується з утворенням амінокислоти гліцину.

Потім гліцин транспотрується в мітохондрії, де з двох його молекул утворюється одна молекула амінокислоти серину, аміаку і CO_2 . Аміак проникає в хлоропласт, де використовується для синтезу амінокислот. Вуглекислий газ виділяється назовні як кінцевий продукт фотодихання, або, найчастіше використовується в процесі фотосинтезу. Серин проникає в пероксисоми, де після ряду перетворень утворюється гліцеринова кислота, яка переходить в хлоропласти, де фосфорилується з утворенням 3-фосфогліцеринової кислоти, завершуючи цикл реакцій фотодихання, а 3-ФГК залучається у цикл Кальвіна.

6. Екологія фотосинтезу.

Екологія фотосинтезу – залежність його продуктивності від факторів навколишнього середовища: інтенсивності та якісного складу світла, концентрації CO_2 й кисню, температури, водного режиму та тиску листка і мінерального живлення.

Залежність фотосинтезу від світла. Листя рослин поглинає в середньому 80-86% енергії ФАР і 25% енергії інфрачервоних променів. Це становить близько 55% енергії радіації, яка досягає зеленої енергії. На фотосинтез же витрачається від 1 до 3% поглинутої енергії. Причому коефіцієнт використання рослиною розсіяного сонячного світла значно вищий, ніж прямого. Світлове насичення фотосинтезу, тобто освітленість, при якій його інтенсивність досягає максимальної величини, у світлолюбних рослин дорівнює приблизно половині повного сонячного повного сонячного освітлення. У рослин, що здійснюють фотосинтез за C_3 - шляхом, насичення відбувається при нижчій інтенсивності світла, ніж у рослин з C_4 - шляхом перетворення вуглецю. Освітлення, при якому інтенсивність фотосинтезу і дихання однакові, називаються світловим компенсаційним пунктом. У світлолюбних рослин величина цього показника становить 3-5%, а в затінкових – близько 1% повного сонячного освітлення. Надмірно високе освітлення різко порушує процес біосинтезу пігментів, фотосинтетичні реакції й ростові процеси, що призводить до значного зниження загальної продуктивності рослин.

Залежність від мінерального живлення. Азот необхідний для утворення амінокислот як продуктів фотосинтезу, для синтезу

пігментів і білка як елементів структури злоропласта, а також для синтезу ферментів, що каталізують реакції фотосинтезу.

Фосфор використовується на синтез АТФ. Надлишок фосфору гальмує фотосинтез, внаслідок зміни проникності мембран.

Калій. При його нестачі проростки слабо відкриваються при світлі і недостатньо закриваються в темряві, руйнується структура гран хлоропластів, знижується інтенсивність фотосинтезу.

Сірка- необхідний компонент білків, входить до складу ферментів, які каталізують окислювально-відновні процеси і реакції засвоєння вуглекислоти.

Залізо необхідне для нормального протікання процесів біосинтезу хлорофілу. Іони **марганцю** можуть бути донорами електронів в електронно-транспортному ланцюгу. **Цинк** підвищує активність ферменту, який сприяє активації вуглекислоти. **Бор, молібден і кобальт** зменшують денну депресію фотосинтезу. Бор, молібден і цинк запобігають також зниженню інтенсивності фотосинтезу.

7. Фотосинтез і урожай.

Суха маса рослин на 90-95% складається із органічних речовин джерелом яких є фотосинтез. Зв'язок між фотосинтезом і урожаєм дуже складний і разом з тим мінливий. Загальна кількість нагромадженої органічної речовини залежить від співвідношення між процесами їх синтезу і розкладання. Найвищі врожаї рослин забезпечують такі умови: збільшення листової поверхні в посівах, подовження часу активної роботи фотосинтетичного апарату протягом кожної доби і всього вегетаційного періоду;

висока інтенсивність і продуктивність фотосинтезу і максимальні добові прирости сухої речовини, максимальний приток продуктів фотосинтезу із усіх фотосинтезуючих органів.

6. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ДИХАННЯ І ФОТОСИНТЕЗУ.

Процес фотосинтезу є першим етапом циклу обміну енергій й обміну речовин клітини. Утворені в світлових реакціях багаті енергією активні метаболіти – АТФ, НАДФ·Н₂ в темнових реакціях перетворюються в багаті на енергію, але в малоактивній формі запасні сполуки – вуглеводи, жири, білки. Щоб клітина могла використати нагромаджену у вуглецевих сполуках енергію для біохімічної роботи, необхідно цю енергію транспортувати в макроергічні фосфатні зв'язки АТФ. Саме таке перетворення відбувається під час процесу дихання, яке є другим етапом енергетичного циклу рослин. У реакціях дихання водень органічних сполук активується при участі спеціальних ферментів, концентрується у високо енергічних відновлених коферментах – НАД·Н₂, ФАД·Н₂ у вигляді яких атоми водню переносяться у електротранспортний ланцюг.

Тому обидва процеси – фотосинтез і дихання, пов'язані з перетворенням енергії і утворюють єдиний енергетичний цикл. Процеси фотосинтезу і дихання на перший погляд здаються протилежними. Процес фотосинтезу відбувається на світлі у хлоропластах, при фотосинтезі нагромаджується енергія, відбувається поглинання СО₂ і його відновлення з утворенням органічних речовин і виділенням кисню.

Дихання не залежить від світла, відбувається в мітохондріях. При диханні органічні речовини окислюються при поглинанні кисню з виділенням енергії, СО₂ і води.

Однак, ці процеси мають багато спільного. Обов'язковий учасник обох процесів є вода: при фотосинтезі вона є донором водню для відновлення НАДФ, а при диханні окислення речовин відбувається за рахунок кисню води.

Фотосинтез і дихання мають однакові проміжні продукти – фосфогліцеринову кислоту, 3-фосфогліцериновий альдегід, фосфодіоксиацетон, рибулозу, фруктозо – 1,6 дифосфат, спорідненим є також цілий ряд ферментів.

Між цими процесами існує також істотна різниця. Дихання і фотосинтез постачають клітині АТФ. Але у процесі фотосинтезу джерелом енергії для синтезу АТФ є енергія сонячних променів, а в процесі дихання – енергія окислення органічних речовин. Фотосинтез властивий лише організмам, які мають спеціалізовані органи – хлоропласти, тобто це унікальний процес. Дихання, навпаки, є універсальним процесом, притаманний тій або іншій формі кожному окремому органу і живому організму.

ЛЕКЦІЯ 14.

ТЕМА: БІОХІМІЯ ДИХАННЯ

1. Загальна характеристика дихання і його значення в житті рослин.
2. Гліколіз, його сутність.
3. Цикл трикарбонових кислот (цикл Кребса).
4. Гліоксилатний цикл.
5. Пентозофосфатний шлях дихання.
6. Інтенсивність дихання і його залежність від зовнішніх і внутрішніх факторів.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДИХАННЯ І ЙОГО ЗНАЧЕННЯ В ЖИТТІ РОСЛИН.

У живому організмі поряд із процесами асиміляції відбуваються процеси дисиміляції, тобто розщеплення речовин, яке супроводжується вивільненням зв'язаної енергії. Первинна органічна речовина, синтезована у процесі фотосинтезу, стає потенційним джерелом енергії, за допомогою якої здійснюються всі життєво-важливі функції рослинного організму.

Дихання – це система окислювально-відновних процесів, у яких складні молекули (у більшості вуглеводи і жири) розщеплюються на дрібніші й простіші, а значна кількість енергії, яка вивільняється передається на АТФ – універсальні молекули, що несуть енергію і таким чином вона може бути використана для усіх життєвих потреб

організму. Енергія надходить у всі різні ділянки клітини і може перетворюватися з однієї форми в іншу.

У більшості випадків основним джерелом енергії і відновлюючої сили для метаболічної активності рослин є вуглеводи. Проміжні продукти, які утворюються під час окислення, використовуються як вихідний матеріал для ряду синтетичних реакцій. Відщепленні у процесі окислення органічної речовини електрони використовуються для відновлення НАД, а потім надходять до електронно транспортного ланцюга, поступово передаються по системі цитохромів а, в і с, де на кожному новому етапі переходять на все більш низький енергетичний рівень і нарешті приєднуються до кисню. При цьому утворюється вода. Субстратами дихання можуть бути білки, амінокислоти і ліпіди.

Виділена енергія використовується рослиною для утворення складних органічних речовин у процесах метаболізму. Саме дихання є джерелом енергії для росту рослин, різних синтетичних реакцій, поглинання елементів мінерального живлення, транспорту асимілятів. Значення дихання полягає в тому, що цей складний окислювально-відновний процес є джерелом лабільних сполук, необхідних для процесів життєдіяльності рослинного організму. Тобто, завдяки диханню відбувається перетворення синтезованих у процесі фотосинтезу органічних сполук і використання їх для побудови тіла рослин.

2. ГЛІКОЛІЗ, ЙОГО СУТНІСТЬ.

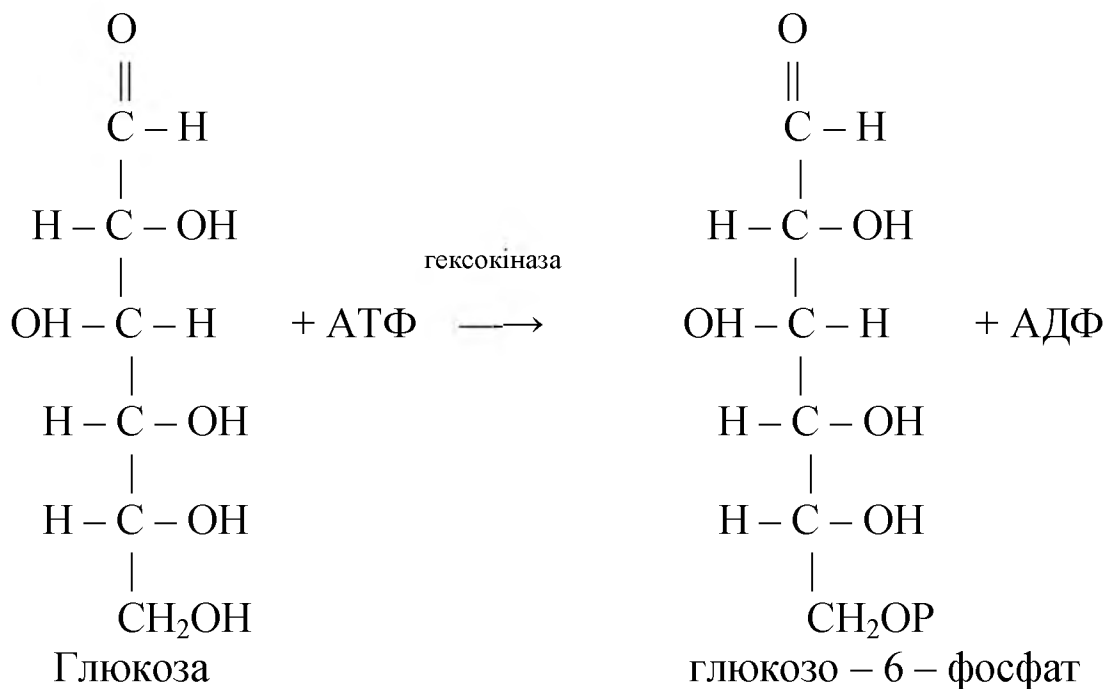
Дихання – процес складний і його можна поділити на кілька стадій: гліколіз, цикл трикарбонових кислот (цикл Кребса) та електронно транспортний ланцюг.

Гліколіз (від *glycys* – цукор, *lysis* – розщеплення) ферментативний анаеробний процес не гідролітичного розкладання вуглеводів (глюкози) до піровиноградної кислоти. Ці реакції відбуваються у цитоплазмі клітини і для них не потрібен кисень. Однак, гліколіз може відбуватися і в присутності кисню. У клітинах, де відбувається фотосинтез, гліколіз – основний шлях утворення АТФ.

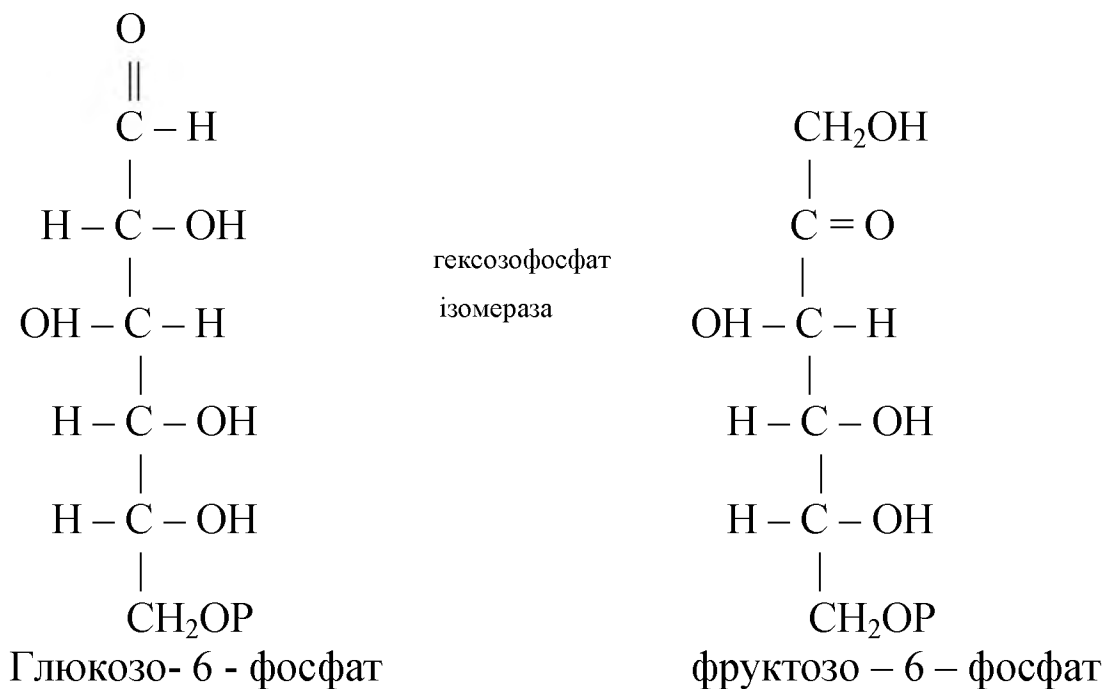
У клітинах рослин головні субстрати гліколізу – моносахариди: Д - глюкоза та Д – фруктоза. Перша утворюється з крохмалю або із сахарози, Д – фруктоза – лише із сахарози. Крохмаль при цьому витрачається той, що відкладається в насінні або тимчасово зберігається в хлоропластах рослин. Сахароза надходить у клітини через флоему з фотосинтезуючих або із запасних тканин. Кожна з реакцій гліколізу каталізується специфічним ферментом.

Хоча призначення гліколізу, як частини дихального процесу генерувати АТФ, початкові підготовчі стадії відбуваються з використанням АТФ. Спочатку кінцева фосфатна група АТФ переноситься на глюкозу з утворенням глюкозо – 6 – фосфату. Частина енергії, яка утворюється при розкладанні АТФ запасється у формі хімічного зв'язку фосфату з глюкозою. Це перетворення каталізується ферментом гексокіназою, яка використовує АТФ як

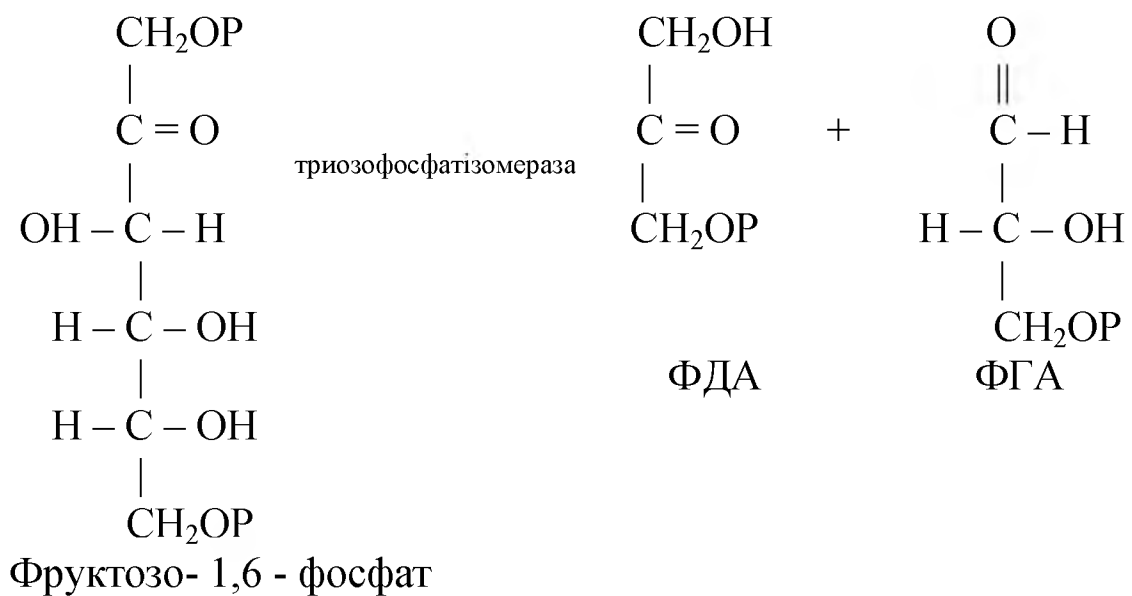
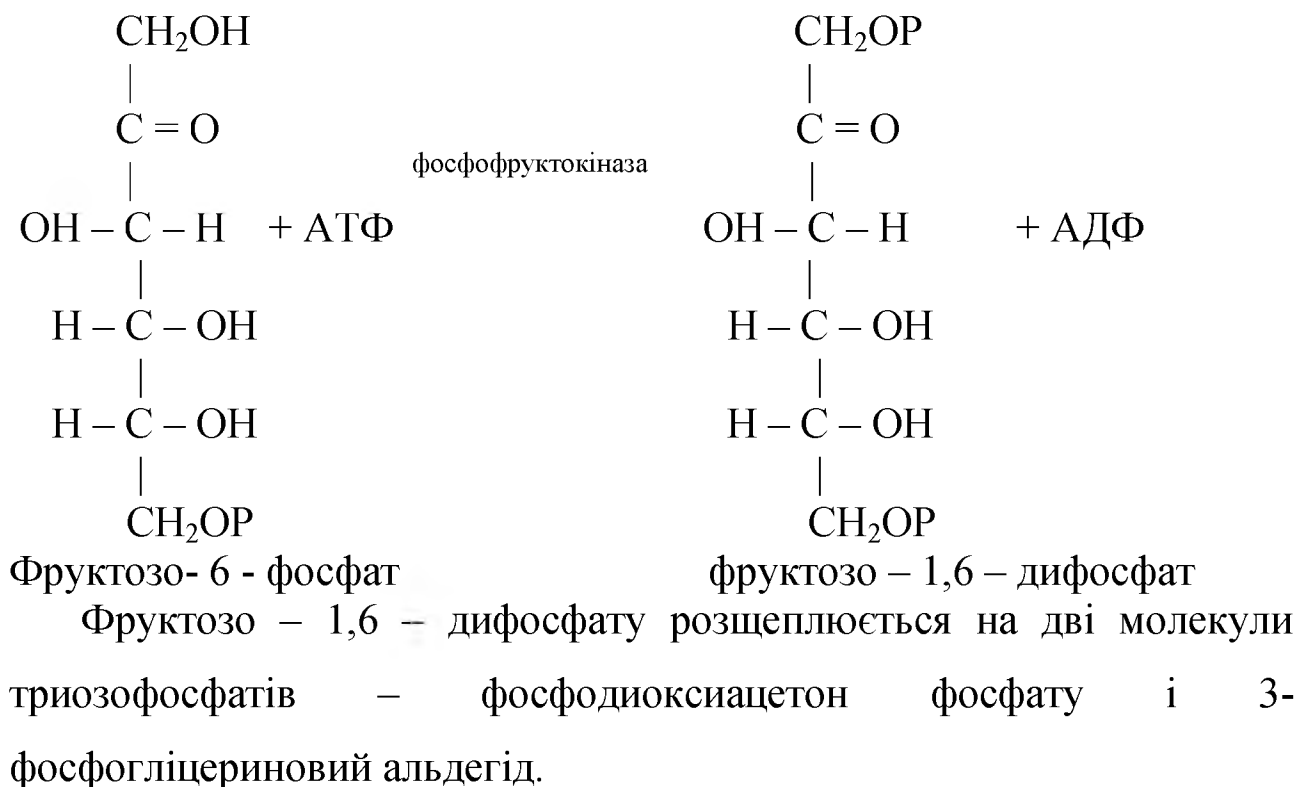
фосфорилуючий агент і потребує присутності іонів магнію або марганцю.



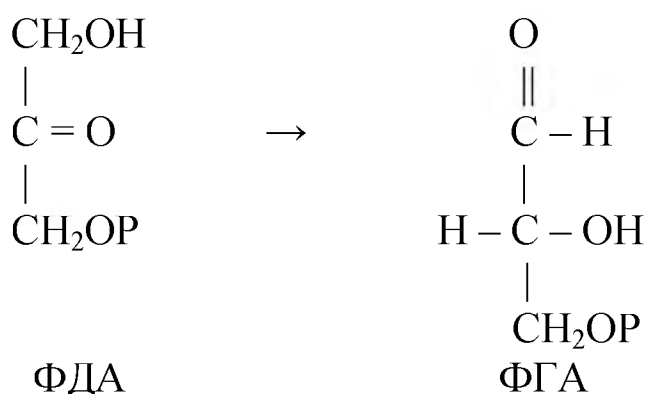
Потім глюкозо – 6 – фосфат ізомеризується у фруктозо – 6 – фосфат при участі ферменту глюкозо-фосфат-ізомерази.



У наступній реакції АТФ використовується для перетворення фруктозо – 6 – фосфату у фруктозо-1,6- дифосфату. Фермент фосфор-фрукто-кіназа у присутності іонів магнію переносить фосфатну групу АТФ на молекулу фруктозо – 6 – фосфату з утворенням фруктозо – 1,6 – дифосфату. Таким чином, утворення високо енергетичної сполуки фруктозо – 1,6 – дифосфату супроводжується використанням двох молекул АТФ.

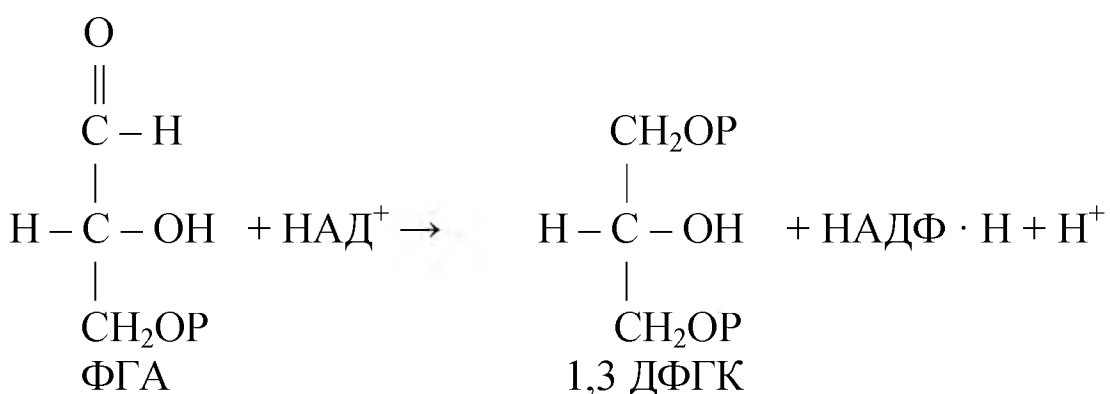


Утворений фосфодиоксиацетон відразу перетворюється у 3-фосфогліцеринний альдегід під дією ферменту триозо-фосфат-ізомерази. На цьому завершується підготовча стадія гліколізу, на яку витрачається енергія двох молекул АТФ. Отже, з кожної молекули глюкози утворюється дві молекули 3-фосфогліцеринного альдегіду.



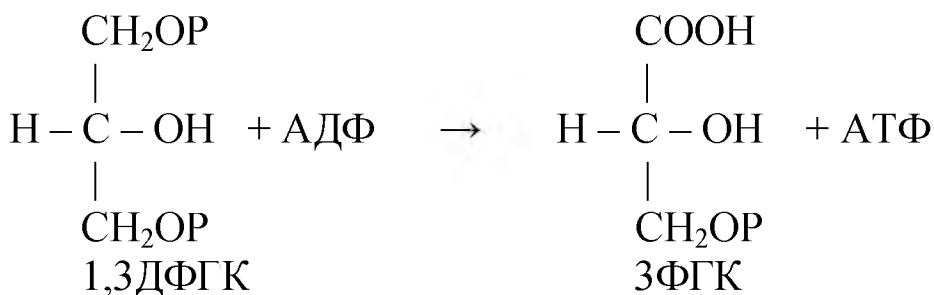
Наступна центральна реакція гліколізу є окислювально-відновним процесом, у результаті якої відбувається нагромадження енергії.

Дві молекули 3-фосфогліцеринного альдегіду окислюються до утворення 2 молекули 1,3-дифосфогліцеринної кислоти. Цю реакцію каталізує фермент триозо-фосфат-дегідрогеназа.

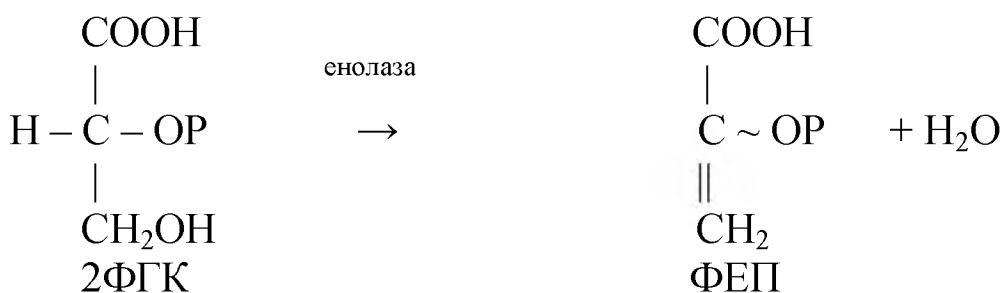
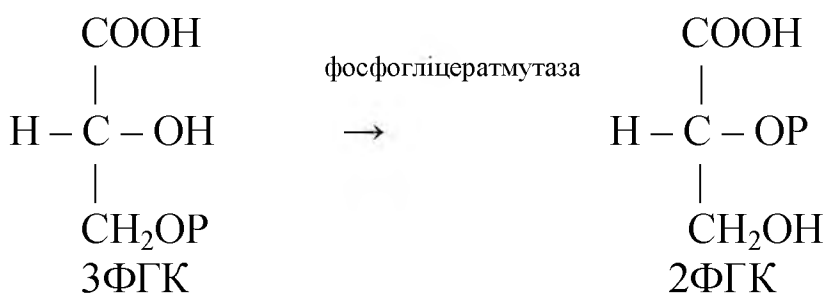


У наступній реакції 1,3-дифосфогліцеринна кислота використовується для утворення АТФ. Каталізує цю реакцію фосфогліцераткіназа. Високо енергетичний фосфат від 1,3-

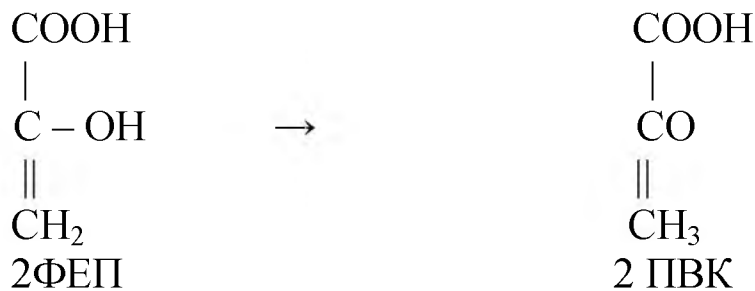
дифосфогліцеринової кислоти переміщується на АДФ, що призводить до утворення АТФ та 3-фосфогліцеринової кислоти.



Потім 3-фосфогліцеринова кислота ізомеризується у 2-фосфогліцеринову кислоту, від якої потім відщеплюється вода під дією ферменту енолази. Внаслідок цього утворюється високо енергетичний фосфатний зв'язок у фосфоенолпіровиноградної кислоти.



Фосфоенолпіруват використовується для утворення АТФ. Його фосфатна група переноситься на АДФ з утворенням АТФ і енолпіровиноградної кислоти. Енолпіровиноградна кислота спонтанно перетворюється у піровиноградна кислоту. Ця реакція завершує етап гліколізу.



Таким чином, в результаті гліколізу з кожної молекули глюкози утворюється дві молекули піровиноградної кислоти, дві молекули НАД·Н₂ та дві молекули АТФ.

Кінцевий продукт гліколітичного розщеплення глюкози – піровиноградна кислота в анаеробних умовах зазнає подальших перетворень і окислюється до вуглекислого газу і води в дихальному циклі Кребса. Безпосереднього окислення зазнає не сама піровиноградна кислота, а її похідна – ацетил - коензим А, який утворюється шляхом окислювального декарбоксілювання піровиноградної кислоти при участі коензиму А. Подальше окислення ацетил – СоА відбувається у циклічному процесі.

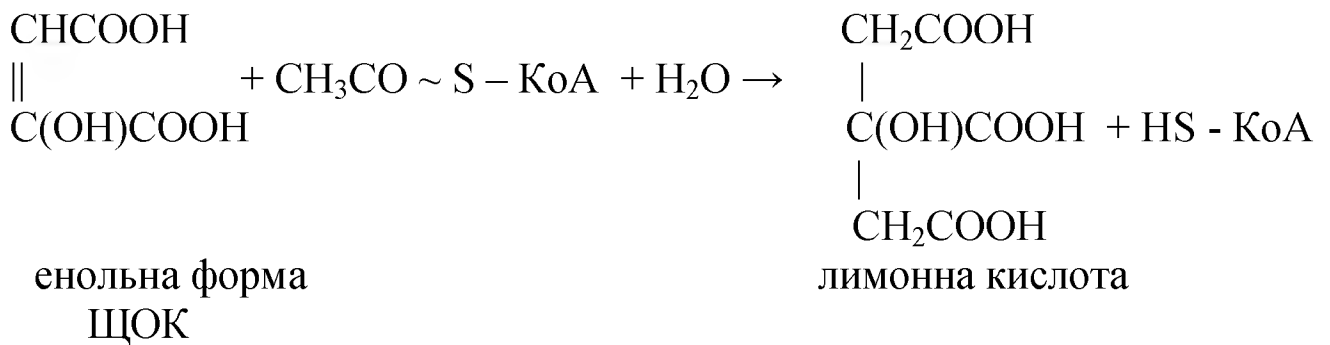
3. ЦИКЛ ТРИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ (ЦИКЛ КРЕБСА).

Дослідження процесу аеробного розпаду піровиноградної кислоти, які були проведені Кребсом і іншими біохіміками, дозволили встановити, яку важливу роль відіграють дикарбоніві і трикарбоніві кислоти в цьому процесі. Аеробне окислення піровиноградної кислоти проходить через ацетилкофермент А, носить циклічний характер і одержало назву циклу Кребса, або циклу ди - і трикарбонівих кислот. У циклі Кребса піровиноградна кислота вступає в ряд циклічних перетворень, в ході яких утворюється незначна кількість трикарбонівих кислот. В окисно-відновних реакціях циклу Кребса бере участь кисень, тому він є аеробним.

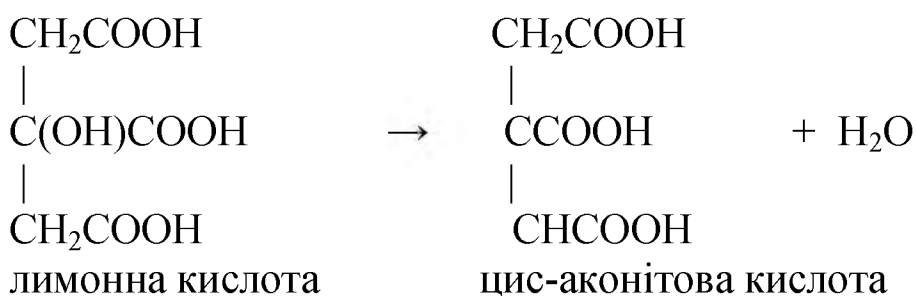
Біохімічне значення циклу Кребса полягає в послідовному поетапному декарбоксилуванні і дегідруванні піровиноградної кислоти. Унаслідок цих реакцій утворюються молекули АТФ, виділяється вуглекислий газ і вода як кінцевий продукт переносу водню – відновника на молекули кисню. Крім того, всі реакції цього циклу відіграють вирішальну роль в біосинтезі багатьох важливих речовин, починаючи від органічних кислот і амінокислот і закінчуючи жирними кислотами, пуринами і піримідинами.

Цикл ди - і трикарбонівих кислот можна поділити на 11 основних реакцій. Всі вони достатньо вивчені, включаючи ферменти, які каталізують зміни хімічних перетворень.

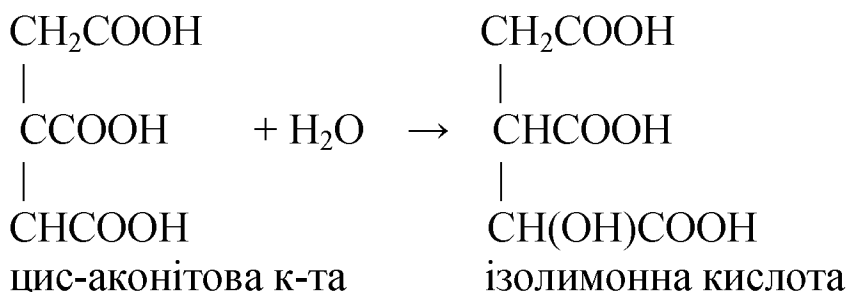
На першому етапі ацетил кофермент А реагує з щавлевооцтовою кислотою і в результаті реакції ацитильний залишок коферменту А переноситься на щавлевооцтову кислоту і синтезується лимонна кислота. Цю реакцію каталізує фермент цитратсинтаза.



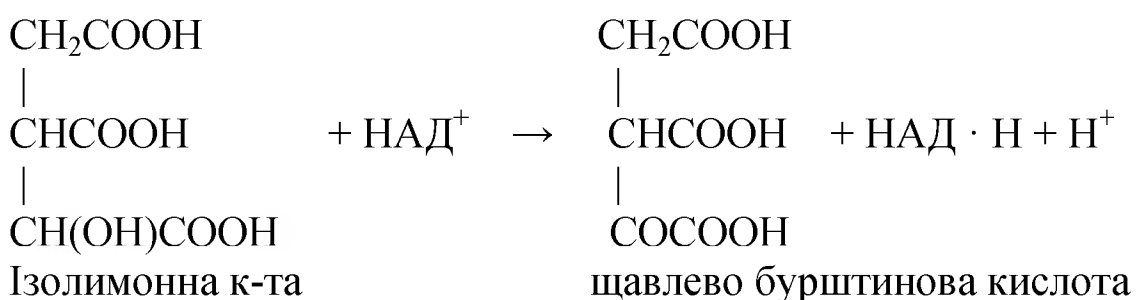
В другій реакції, яка каталізується аконітазою, лимонна кислота перетворюється в цис-аконітову кислоту.



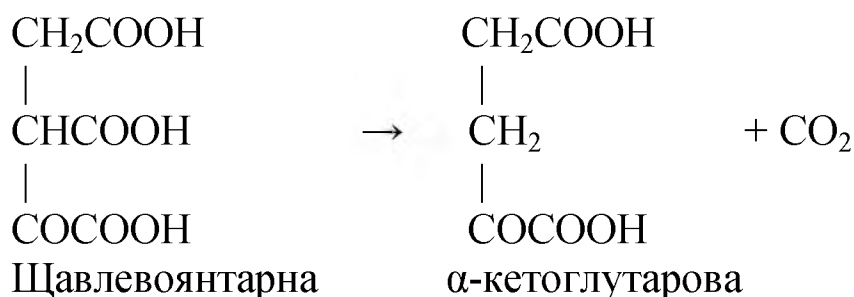
Цей же фермент каталізує реакцію перетворення цис-аконітової кислоти в ізолимонну кислоту.



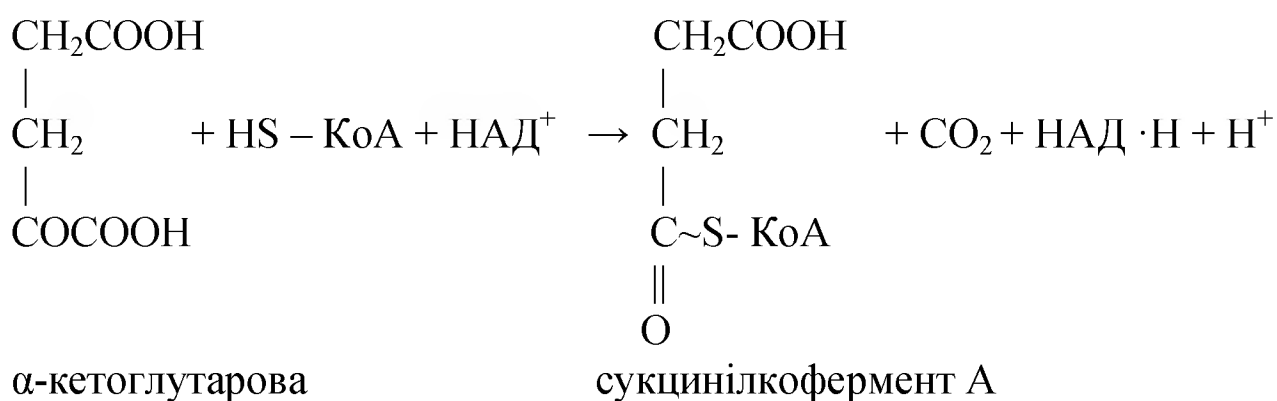
Потім проходить дегідрування ізолимонної кислоти, ця реакція каталізується ферментом ізоцитратдегідрогеназою, в результаті чого утворюється щавлевобурштинова кислота.



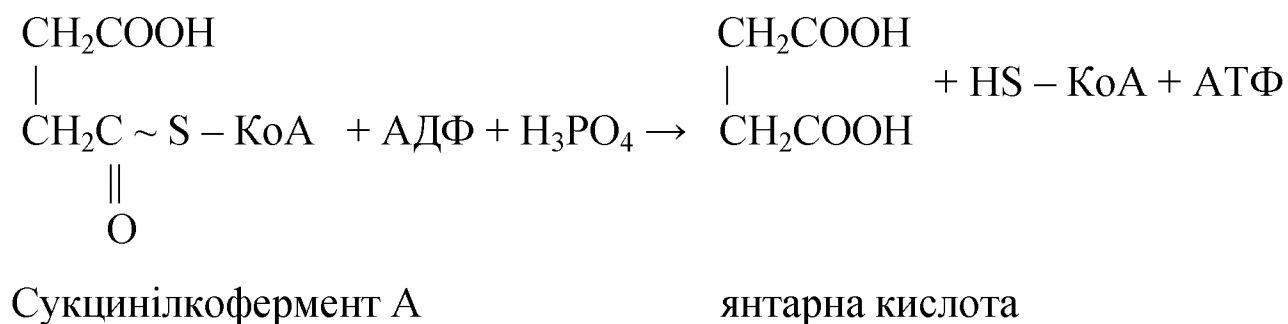
В реакції (5) щавлево бурштинова кислота декарбоксилюється з утворенням α -кетоглутарової кислоти.



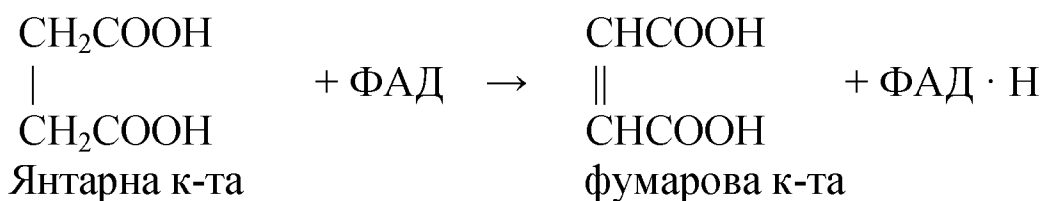
На наступному етапі (6) проходить окислювальне декарбоксилювання α -кетоглутарової кислоти. В результаті реакції утворюється комплексна сполука коферменту А з янтарною кислотою.



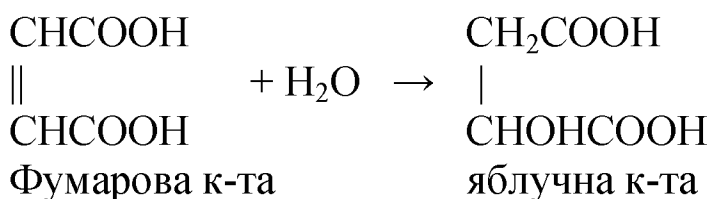
На наступному етапі (7) сукциніл кофермент А відщеплює кофермент А, але не шляхом гідролізу, а в результаті реакції за участю АДФ і неорганічного пірофосфату. При цьому енергія макроергичного зв'язку сукциніл коферменту А переноситься на АДФ. Реакція каталізується ферментом сукциніл – КоА – синтетазою.



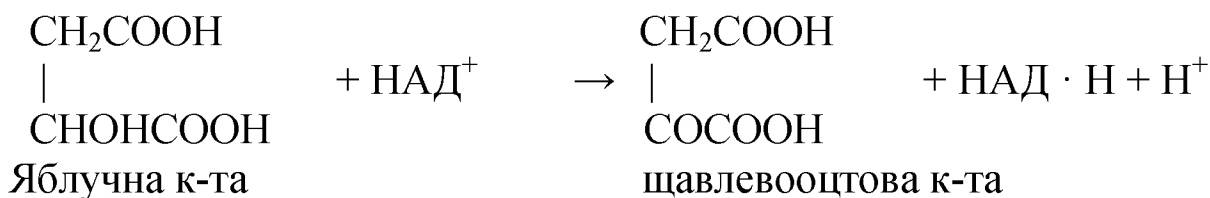
На наступному етапі (8) янтарна кислота окислюється під дією ферменту сукцинілдегідрогеназою до фумарової кислоти.



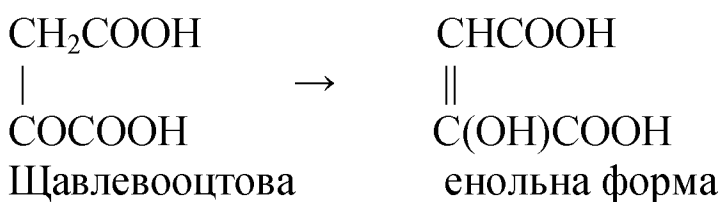
Фумарова кислота приєднує воду під дією ферменту фумаратгідратази і дає яблучну кислоту (9).



Наступна реакція (10) призводить до окислення яблучної кислоти. Цей процес каталізується ферментом малатдегідрогеназою, активною групою якої є НАД.



В останній завершальній реакції цього циклу (11) щавлевооцтова кислота зразу ж перетворюється в свою енольну форму, енольна форма щавлевооцтової кислоти взаємодіє з ацетил коферментом А і цикл знову повторюється.



Головне значення циклу Кребса полягає у вивільненні енергії, нагромадженої в окислювальних сполуках (вуглеводах, жирах,

білках) і перетворенні її в енергію хімічних зв'язків АТФ та його подібних макроергічних сполук, які постачаються клітині.

У результаті одного обороту циклу Кребса молекула піровиноградної кислоти повністю окислюється із залученням трьох молекул води, утворенням 3 молекул CO_2 та вивільненням п'яти пар атомів водню. Молекулярний кисень безпосередньої участі в окисленні не бере, окислення відбувається шляхом приєднання води і дегідруванням. Водневі атоми приєднуються до НАД^+ і ФАД з утворенням 4 молекул $\text{НАД} \cdot \text{H}_2$ і 1 молекули $\text{ФАД} \cdot \text{H}_2$. Крім того, при субстратному фосфорилуванні утворюється одна молекула АТФ.

Однак, з однієї молекули глюкози утворюється 2 молекули піровиноградної кислоти, тому окислення кожної молекули глюкози у процесі дихання необхідні два оберти циклу. В кінцевому результаті при окисленні однієї молекули глюкози у ЦТК утворюється 2 молекули АТФ, 8 молекул $\text{НАД} \cdot \text{H}_2$, 2 молекули $\text{ФАД} \cdot \text{H}_2$ та виділяється 6 молекул CO_2 . $\text{НАД} \cdot \text{H}_2$ та $\text{ФАД} \cdot \text{H}_2$ – високо енергетичні відновні сполуки, які окислюються потім не безпосередньо молекулярним киснем за допомогою послідовно діючих окислювально-відновних систем, які утворюють електронно транспортний ланцюг. Їх окислення в електронно транспортному ланцюгу мітохондрій супроводжується утворенням АТФ. При окисленні з кожної молекули $\text{НАД} \cdot \text{H}_2$ утворюється по 3 молекули АТФ, а при окисленні $\text{ФАД} \cdot \text{H}_2$ – по 2. У сумі це 28 молекул АТФ ($8 \times 3 + 2 \times 2 = 28$), та ще 2 молекули АТФ утворюється при субстратному фосфорилуванні. Отже, всього при окисленні 2 молекул пірувату утворюється 30 молекул АТФ.

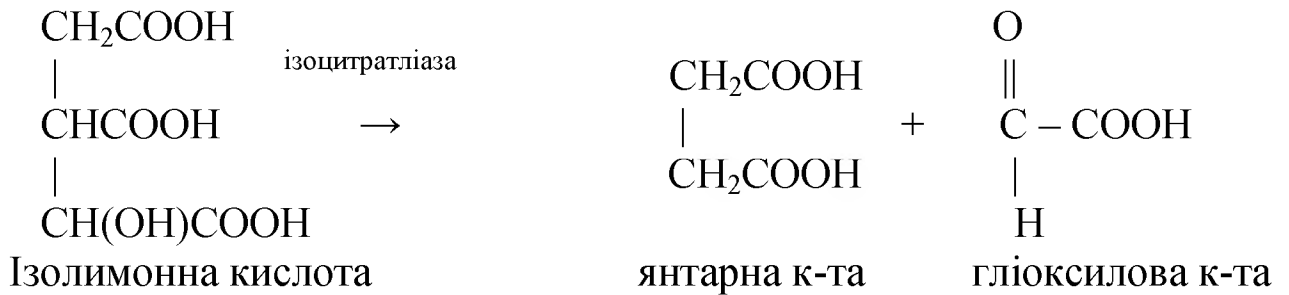
Реакції циклу і речовини, які утворюються у ньому відіграють вирішальну роль у біосинтезі багатьох сполук, починаючи від органічних кислот, амінокислот і закінчуючи жирними кислотами, пуринами і піримідинами.

4. ГЛЮКСИЛАТНИЙ ЦИКЛ.

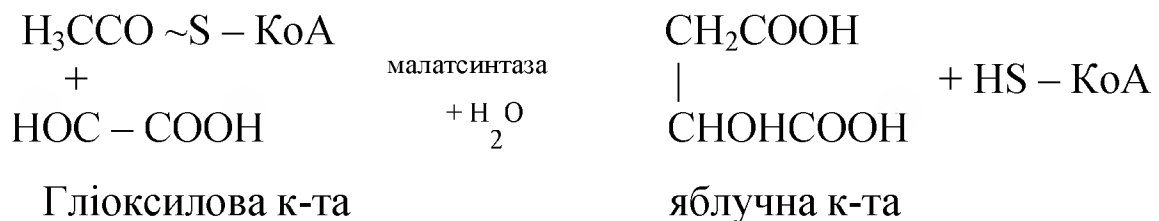
Гліюксилатний цикл локалізований не в мітохондріях, як цикл Кребса, а у спеціалізованих мікротілах – гліюксисомах. На відміну від циклу Кребса, у гліюксилатному циклу бере участь не одна, а дві молекули ацетил – КоА. Це циклічний ферментативний процес, в якому відбувається послідовне перетворення активної форми оцтової кислоти через стадію утворення гліюксилової кислоти.

Гліюксилатний цикл є видозміненим циклом трикарбонових кислот: у ньому відсутні два етапи декарбоксилування і лише два ферменти інакші, ніж у циклі трикарбонових кислот – ізоцитратліаза і малатсинтаза, але саме вони забезпечують специфічність роботи циклу. Початкові реакції гліюксилатного циклу і циклу трикарбонових кислот ідентичні. У пусковій реакції циклу ацетил-КоА конденсується з щавлевооцтовою кислотою, утворюючи лимонну кислоту, яка потім перетворюється в цис-аконітову, а далі у ізолимонну кислоту.

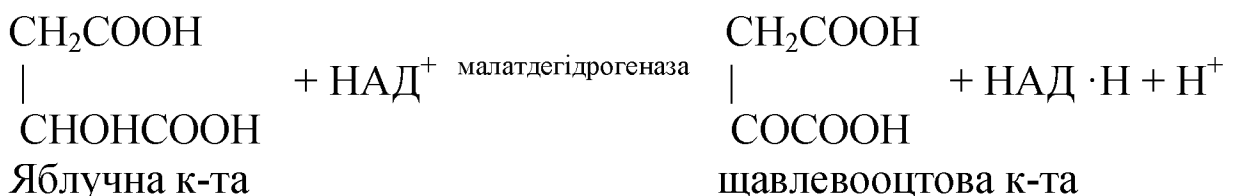
У наступній реакції специфічній для гліюксилатного циклу фермент ізоцитратліаза розщеплює ізолимонну кислоту до янтарної і гліюксилової кислот.



Другий специфічний для гліоксилатного циклу фермент малатсинтаза каталізує реакцію конденсації гліоксилової кислоти з другою молекулою ацетил-КоА з утворенням яблучної кислоти.



Яблучна кислота окислюється малатдегідрогеназою, для діяльності якої необхідний НАД⁺, внаслідок цієї реакції регенерує щавлевооцтова кислота, і цикл замикається.



Пара водневих атомів, які відокремилися від яблучної кислоти і перейшли на кофермент НАД·Н₂, передаються ним в електроннотранспортний ланцюг, внаслідок чого синтезується 3 молекули АТФ. У кожному оберті циклу утворюються янтарна і яблучна кислоти, які можуть поповнювати цикл трикарбонових кислот або використовуватись як будівельні блоки в інших біосинтезах.

Гліоксилатний цикл має особливе значення для насіння олійних культур. Під час проростання цього насіння жир підтримує ріст проростка, поки він повністю не перейде до фотосинтезу.

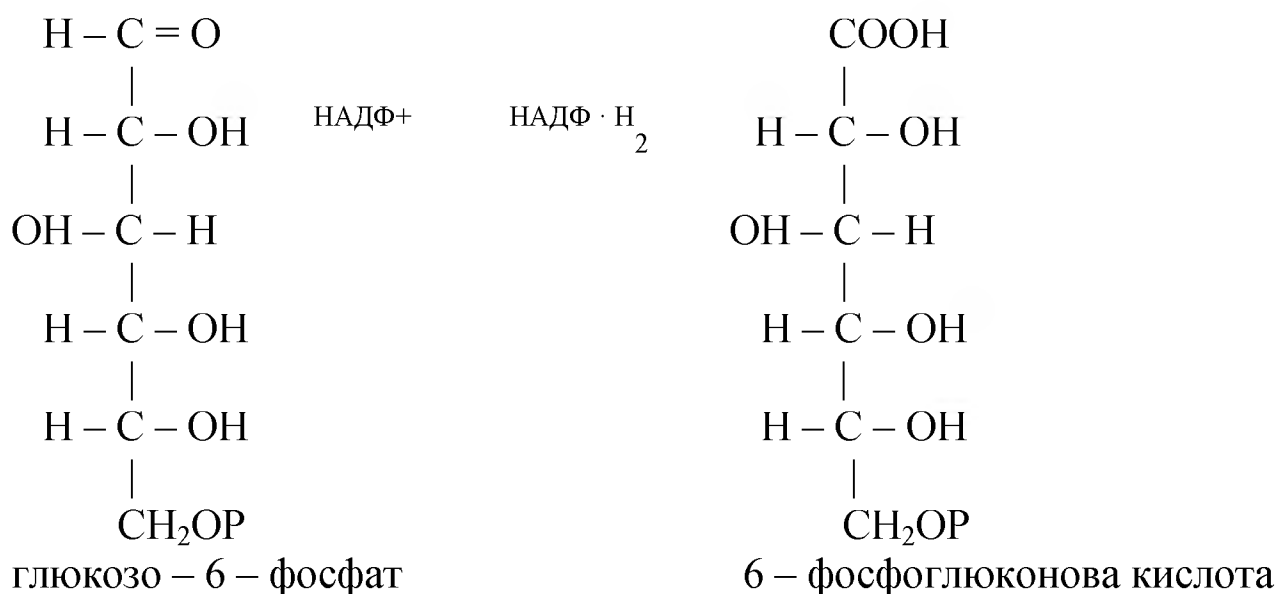
Гліюксилатний цикл дає можливість перетворювати запасний жир у вуглеводи. Крім того, на один оборот циклу відновлюється 1 молекула НАД, енергія якої може бути використана на синтез АТФ або на інші процеси.

5. ПЕНТОЗОФОСФАТНИЙ ШЛЯХ ДИХАННЯ.

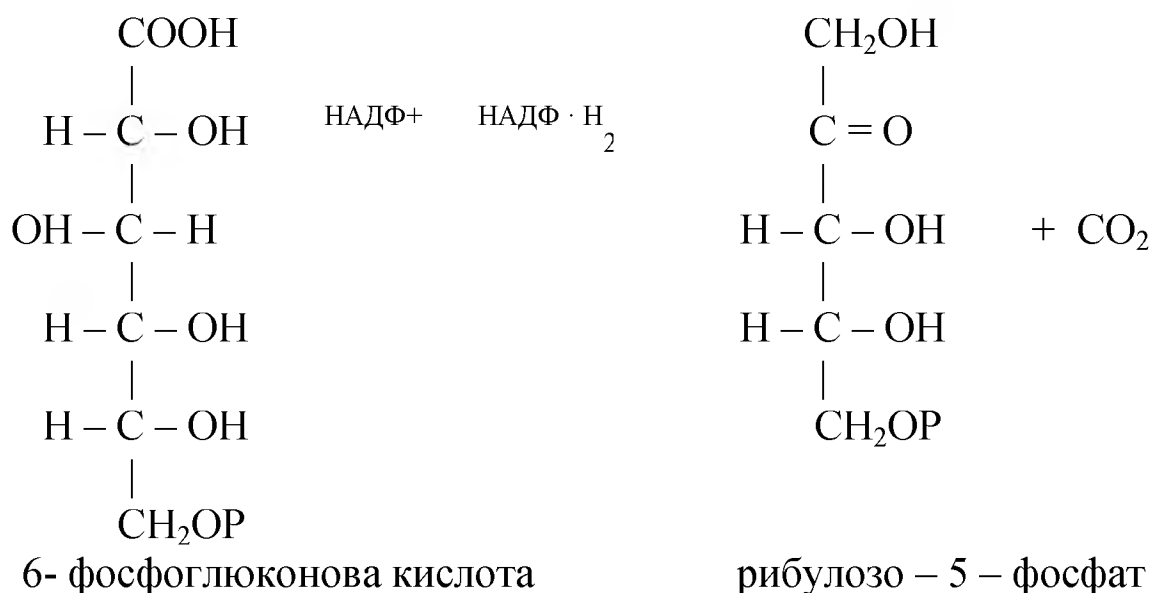
У 30-х роках ХХ ст. було доведено, що крім гліколізу існує інший прямий і короткий шлях окислення глюкози. Це шлях поетапного окисного розкладання глюкози з утворенням п'ятивуглецевих цукрів та інших цукрів з коротшим і трохи більшим ланцюгом. Головну роль у цьому циклі відіграють пентозофосфати, у зв'язку з цим його називають окисним пентозофосфатним шляхом.

Пентозофосфатний шлях дихання – це спосіб катаболізму гексоз, в якому беруть участь п'яти вуглецеві пентози. Окислення глюкози при цьому шляху пов'язано з відщепленням першого атома вуглецю у вигляді CO_2 . Пентозофосфатний шлях дихання відбувається в розчинній частині цитоплазми і має дві фази. Перша фаза окисна: глюкозо – 6 – фосфат окисляється до рибулозо – 5 – фосфату, ця фаза незворотня. Друга фаза неокисна, це взаємоперетворення трьох, чотирьох, п'яти, шести і семи вуглецевих цукрів, що призводить до регенерації глюкозо – 6 – фосфату. Пентозофосфатний шлях є циклічним, бо в кінці регенерується вихідний субстрат – глюкозо – 6 – фосфат. Вихідним субстратом циклу є глюкозо – 6 – фосфат, який може виникати у різних реакціях. Якщо ж у цикл вступає нефосфорильована глюкоза, то спочатку вона фосфорильовується за

допомогою АТФ, перетворюючись у глюкозо – 6 – фосфат, який окисляється шляхом дегідрування глюкозо – 6 – фосфату дегідрогеназою, що використовує як акцептор електронів НАДФ⁺. У результаті реакції утворюється 6 - фосфоглюконова кислота і НАДФ · Н₂.

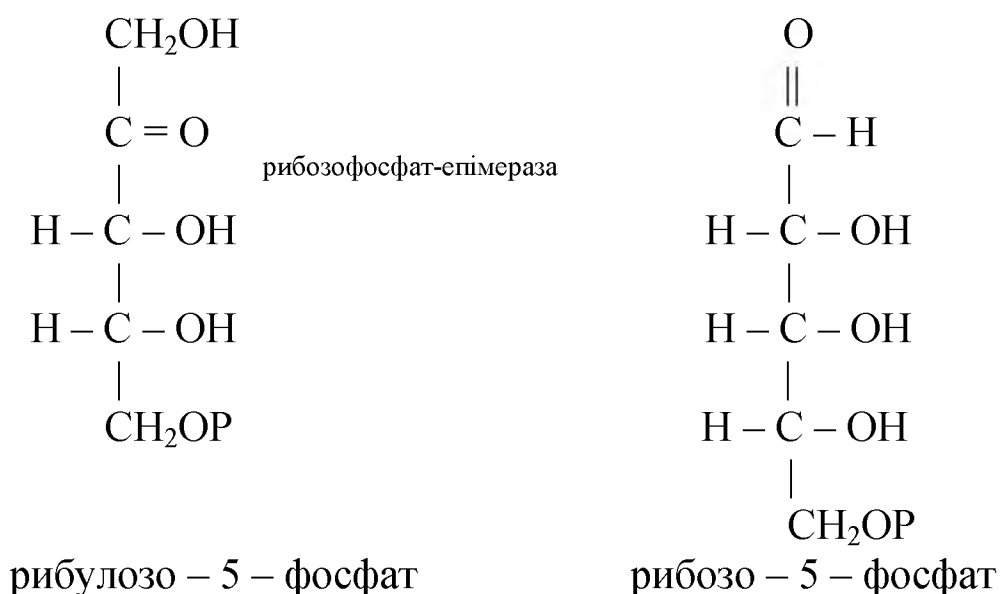
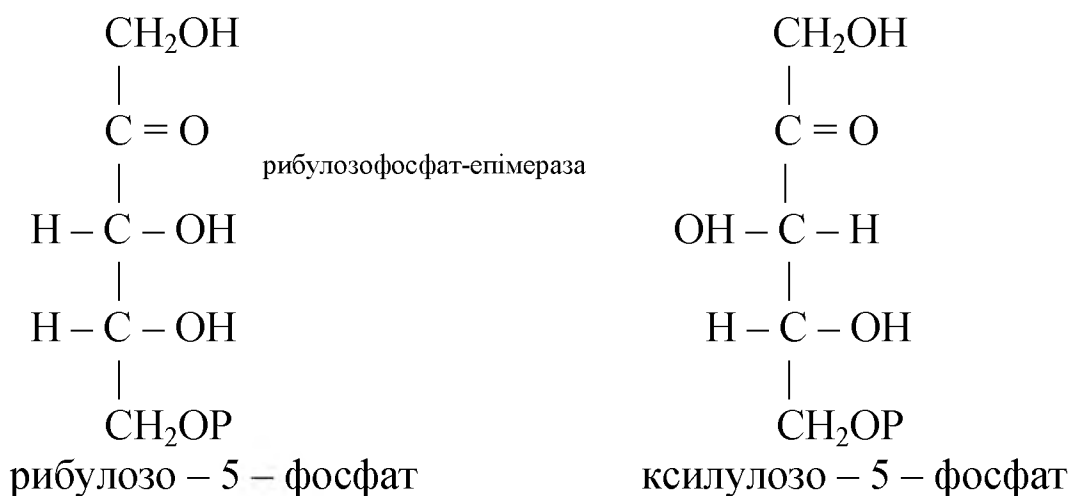


В наступній реакції 6-фосфоглюконова кислота під дією НАДФ⁺ піддається окисному декарбоксілюванню. У результаті утворюється п'ятиуглецевий цукор рибулозо – 5 – фосфат, виділяється вуглекислий газ і виникає ще одна молекула НАДФ · Н₂.



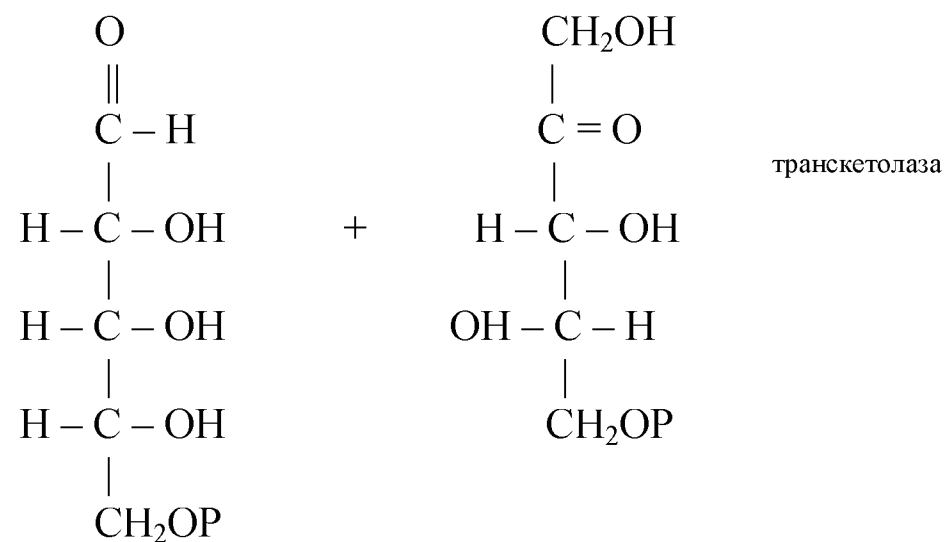
На цьому закінчується перша фаза пентозофосфатного шляху.

Утворений рибулозо – 5 – фосфат ізомеризується в ксилулозо – 5 – фосфат і рибозо – 5 – фосфат.



На наступному етапі вуглецевий радикал ксилулозо – 5 – фосфат під дією ферменту транскетолази переноситься на молекулу рибозо – 5 – фосфату. В результаті реакції утворюється седогептулозо – 7 – фосфат і 3- фосфогліцериновий альдегід.

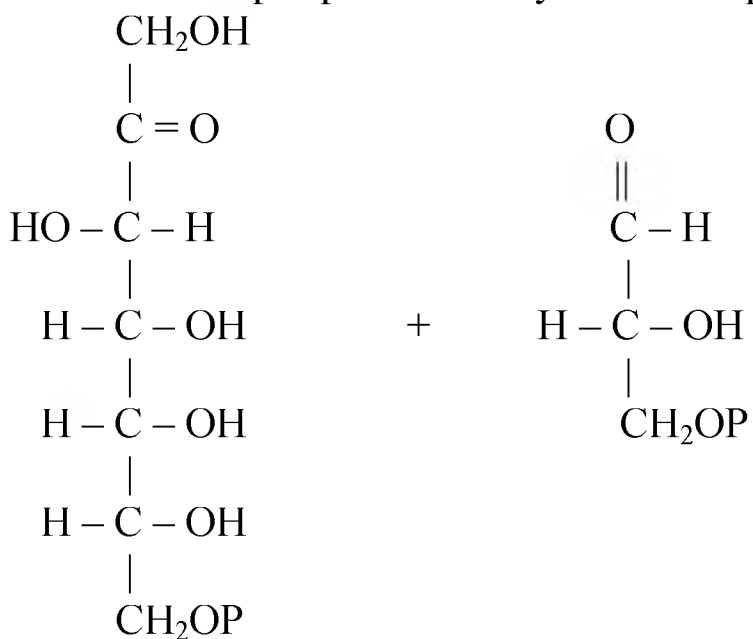
Потім під дією фермента трансальдолази седогептулозо – 7 – фосфат взаємодіє з 3 – фосфогліцериновим альдегідом і утворює фруктозо – 6 – фосфат і еритрозо – 4 – фосфат.



транскетолаза

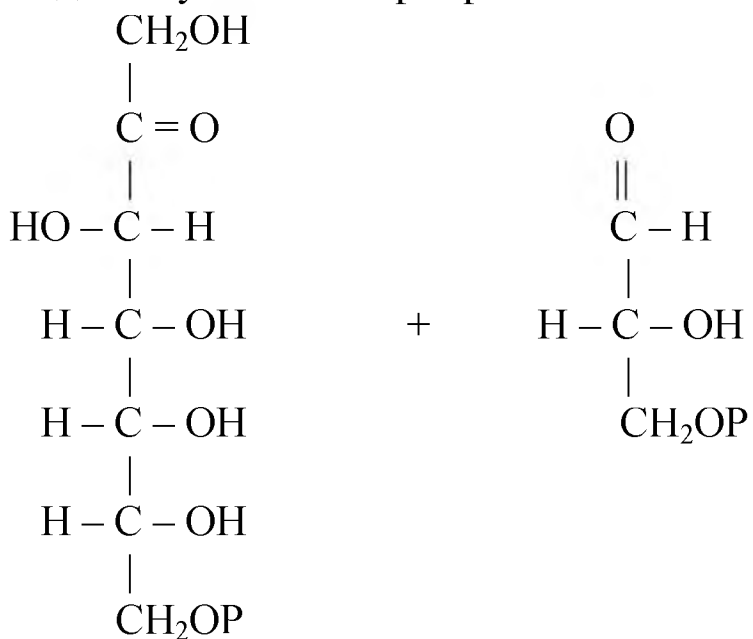
Рибозо – 5 – фосфат

ксилулозо – 5 - фосфат

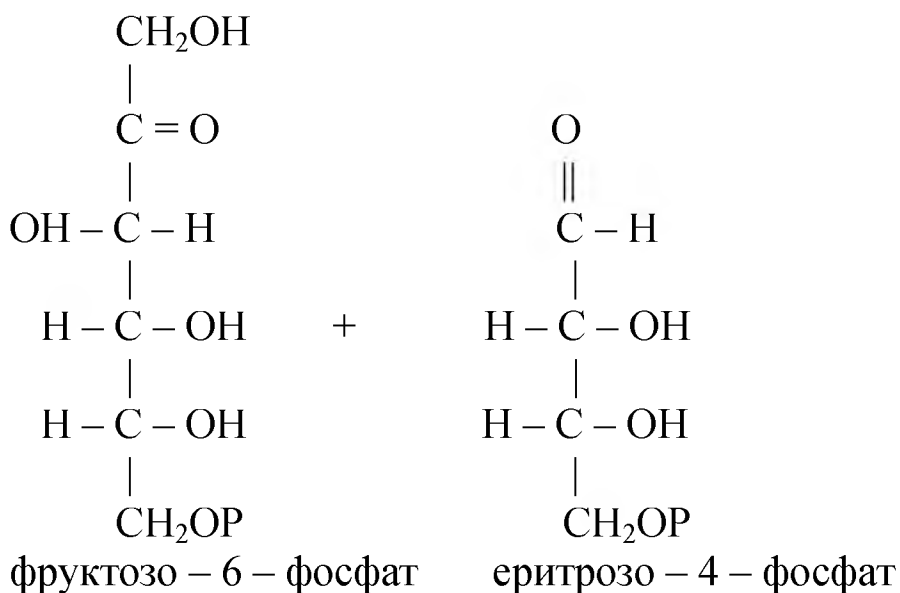


Седогептулозо – 7 – фосфат

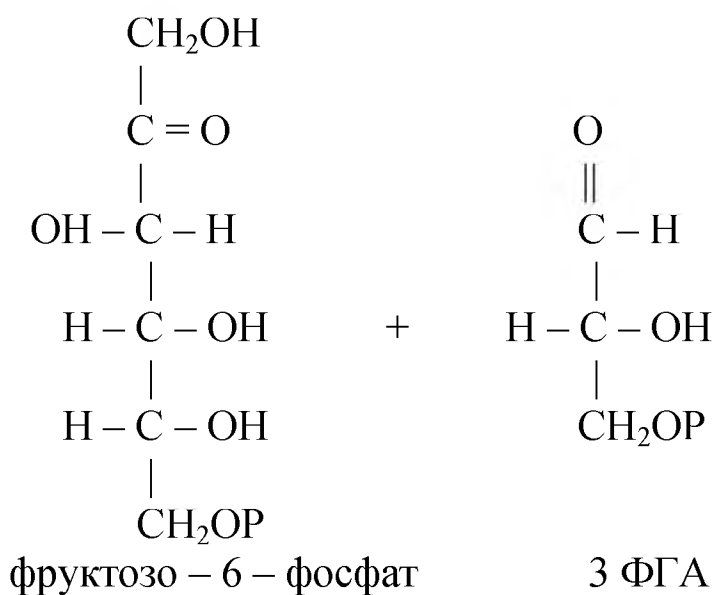
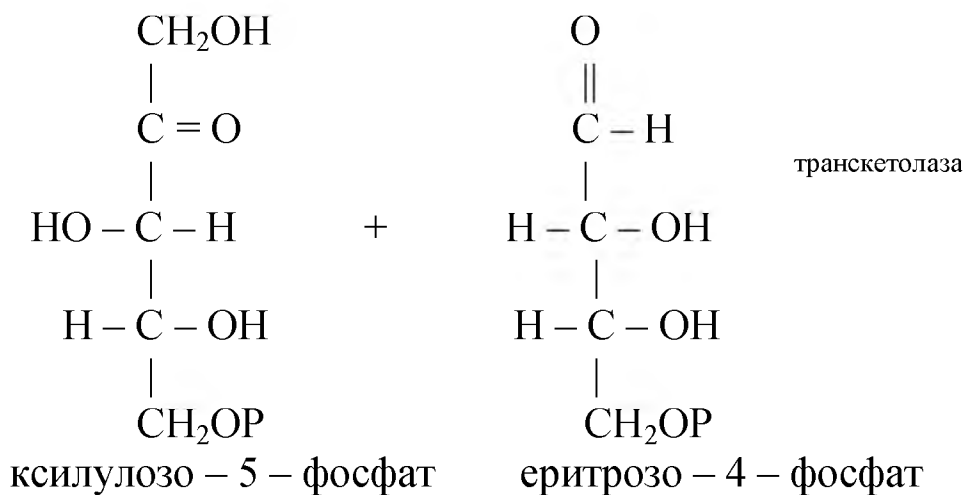
3 ФГА



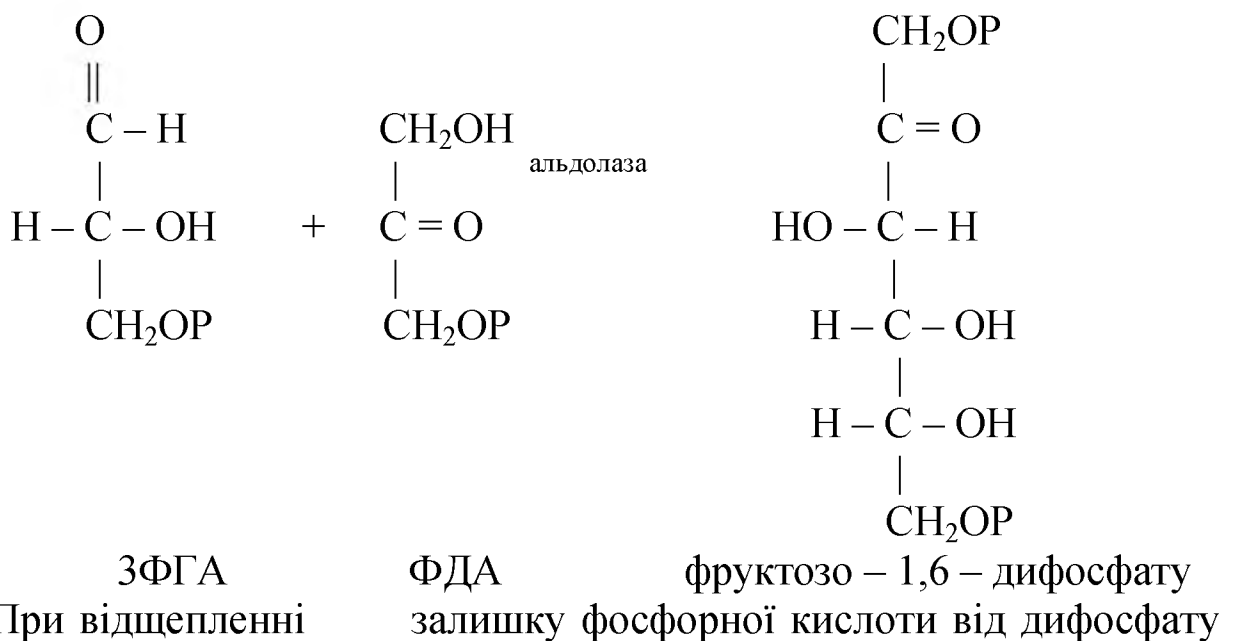
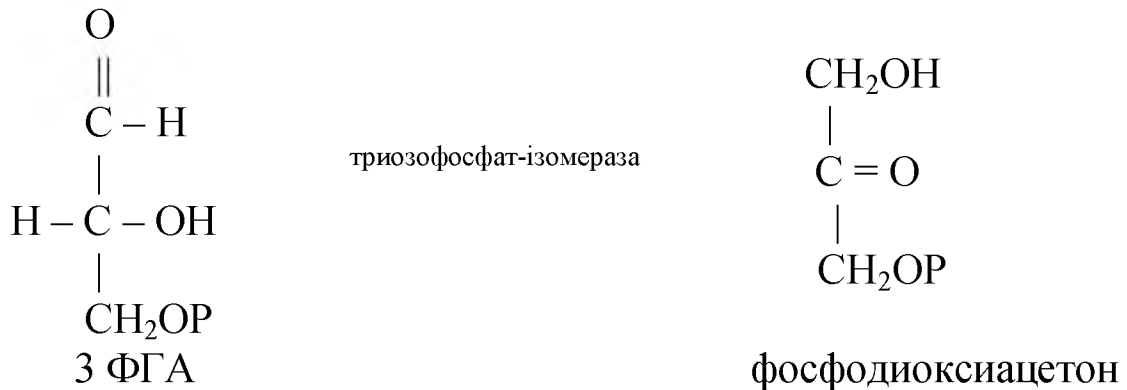
трансальдолаза



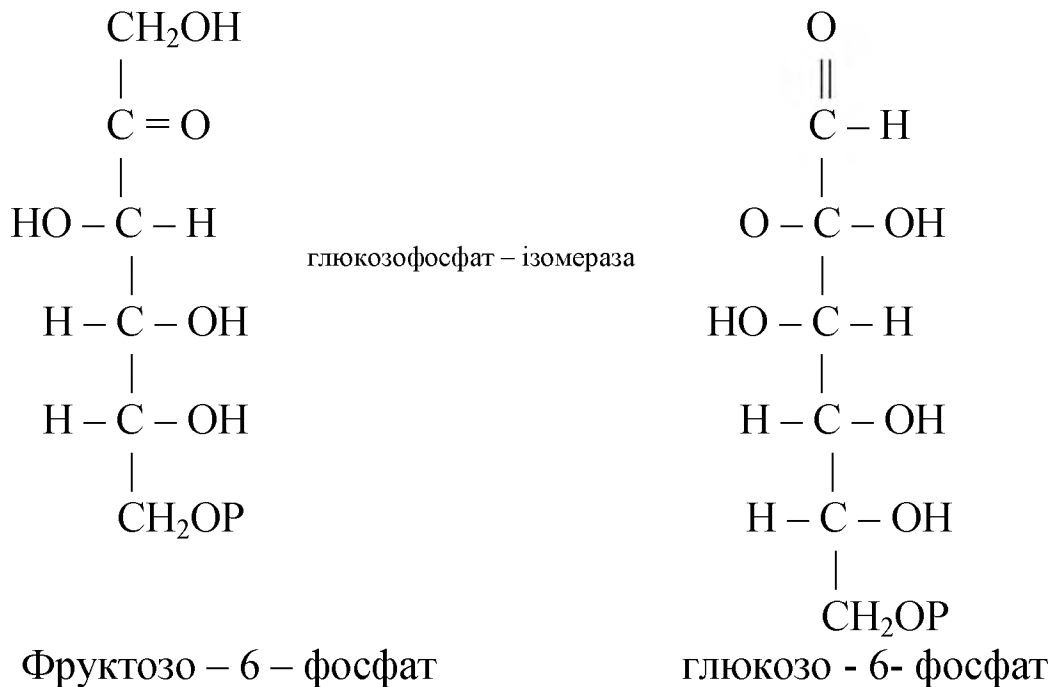
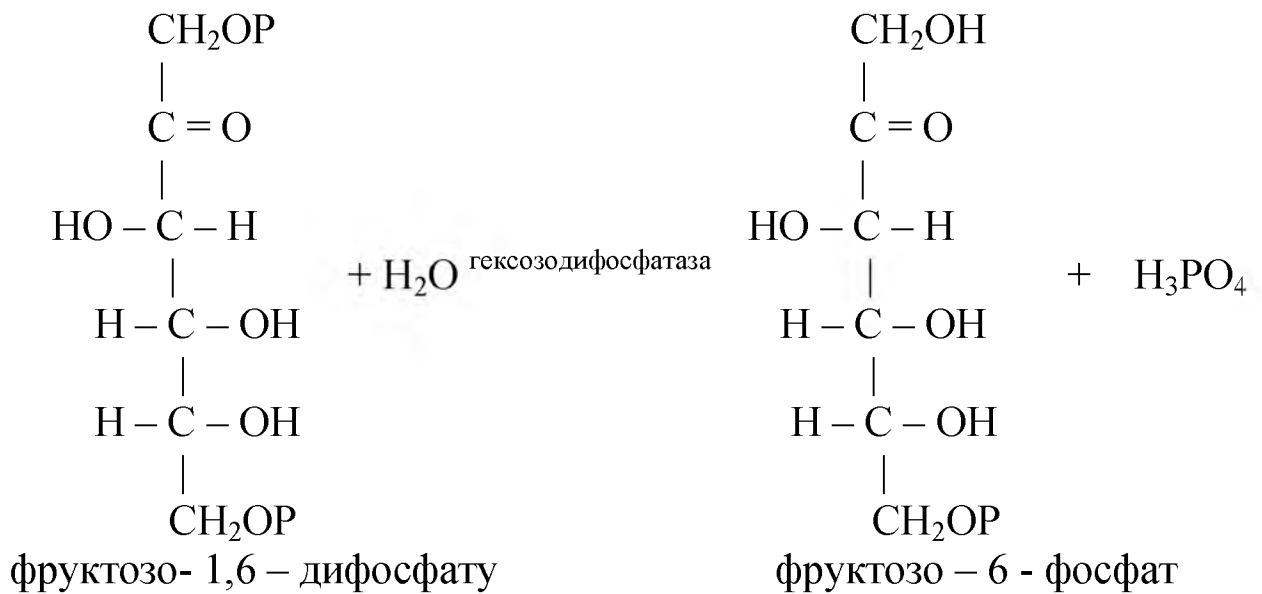
Після цього в реакцію вступає ще одна молекула ксилулозо – 5 – фосфату. Під дією ферменту транскетолази утворюється ще одна молекула фруктозо – 6 – фосфату.



Після цього реакція повторюється ще раз і утворюється ще одна молекула 3 – фосфогліцеринового альдегіду. Потім одна із молекул 3 – фосфогліцеринового альдегіду ізомеризується в фосфодіоксиацетон, який потім вступає в реакцію з другою молекулою 3 – фосфогліцеринового альдегіду і утворюється фруктозо – 1,6 – дифосфату.



фруктози утворюється фруктозо – 6 – фосфат. В останній реакції проходить ізомеризація фруктозо – 6 – фосфату з утворенням глюкозо – 6 – фосфату і цикл починається знову.



Основне значення пентозофосфатного циклу заключається в тому, що в клітинах утворюється НАДФ · Н, який не утворюється при окисненні глюкози до піровиноградної кислоти або в циклі Кребса. Також в цьому циклі утворюються пентози, які необхідні для синтезу нуклеїнових кислот і ряду інших сполук. Пентозофосфатний окисний шлях дихання по суті є оберненим до фотосинтетичного циклу Кальвіна, його проміжні продукти можуть брати участь у темновій

фазі фотосинтезу. Активність пентозофосфатного циклу зростає при несприятливих умовах.

6. ІНТЕНСИВНІСТЬ ДИХАННЯ І ЙОГО ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД ЗОВНІШНІХ І ВНУТРІШНІХ ФАКТОРІВ.

Інтенсивність дихання у різних видів, сортів, а також різних органів рослини у процесі їх онтогенезу неоднакова. Вона залежить від фази розвитку організмів та їх фізіологічного стану.

Загальна закономірність дихання в онтогенезі рослини полягає в тому, що спочатку інтенсивність дихання зростає, досягає максимуму, а потім загасає. В онтогенезі є короткотермінові періоди значного зростання інтенсивності дихання. Так, у соковитих плодів перед повним досяганням спостерігається тимчасова на 2-3 дні активація дихання, яка одержала назву клімактеричний підйом дихання. У цей період у плодах нагромаджується етилен, який ймовірно активує синтез дихальних ферментів і впливає на проникність мембран для дихальних субстратів.

Вміст вологи у тканинах рослин має дуже великий вплив на дихання. Від вмісту води у клітинах залежить колоїдний стан цитоплазми, активність ферментів, відкриття продихів, через які відбувається газообмін. У стані водного дефіциту в клітинах рослин знижується інтенсивність дихання окремих органів рослин, загального правила не існує. Водний режим тканин зерна, плодів та овочів дуже різний, але для усіх їх відома кількість вмісту води при якій інтенсивність дихання є найнижчим.

Вплив температури. Дихання рослин відбувається в широкому діапазоні температур – від 25 до 50-60⁰. Як і усі ферментативні процеси, дихання має три кардинальні точки: мінімум, оптимум і максимум. При температурі нижчій за мінімальну дихання не відбувається. Оптимальна температура найсприятливіша, дихання відбувається з найбільшою інтенсивністю тривалий час. При максимальній температурі дихання ще спостерігається. У певних межах залежність дихання від температури підкоряється правилу Вант-Гофа: із підвищенням температури на 10⁰С швидкість процесу зростає у 2 рази. Оптимальна температура для дихання рослин дорівнює 35 - 40⁰С, що на 5-10⁰С вище оптимуму для фотосинтезу. При температурах вище оптимуму інтенсивність дихання зменшується, що пов'язано з розгалуженням ферментативних процесів, нагромадженням шкідливих метаболітів, які пошкоджують мембрани.

Для нормального дихання рослинам необхідний кисень. Його вміст у великій кількості впливає на дихання. При нагромадженні високих доз вуглекислого газу у середовищі знижується і майже зупиняються процеси дихання і росту.

Для деяких плодів та овочів підвищений вміст CO₂, знижуючи інтенсивність дихання, є сприятливим для зберігання і не погіршує якості продукції. Це стосується, зокрема, моркви. Яблука і груші в умовах високої концентрації CO₂ не перестигають, завдяки цьому продовжуються строки їх зберігання. Проте в багатьох об'єктів надмірне нагромадження CO₂ викликає серйозні порушення в обміні речовин, посилюючи обхідні для нагромадження органічних кислот

та підвищуючи рН, руйнуючи аскорбінову кислоту. За таких умов настає швидке пошкодження апельсинів, капусти, цибулі. Ці плоди при зберіганні потребують доброї аерації.

Умови мінерального живлення також впливають на дихання. Відомо, що нестача мінеральних речовин призводить до руйнування мітохондрій, роз'єднання окислювального фосфорилування і дихання. Мінеральні речовини необхідні для функціонування і біосинтезу дихальних ферментів.

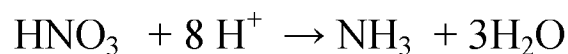
ЛЕКЦІЯ 15

ТЕМА: ОБМІН АМІНОКИСЛОТ

1. Відновлення нітратів.
2. Ферменти асиміляції нітратної і аміачної форм азоту.
3. Зв'язування аміаку.
4. Реакції транс амінування.
5. Загальні шляхи перетворення амінокислот.
 - а) дезамінування;
 - б) декарбоксілювання
6. Азотний обмін в процесі проростання насіння.

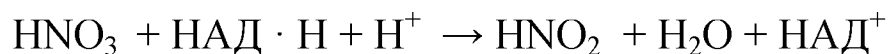
1. ВІДНОВЛЕННЯ НІТРАТІВ.

Рослини здатні засвоювати із ґрунту нітрати, аміак, амінокислоти і інші сполуки азоту, але основним джерелом азоту для рослин в більшості випадків є нітрати. Вихідною речовиною для біосинтезу органічних сполук є аміак, і в рослинних тканинах нітрати швидко відновлюються до аміаку. Схематично цей процес можна зобразити так:



Цей процес, як і інші йде поступово через проміжні стадії і каталізується специфічними ферментами.

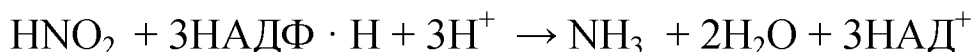
На першій стадії нітрати під дією фермента нітратредуктази відновлюються до нітритів. Донором протонів і електронів є НАД · Н. Відновлення нітратів до нітритів йде за схемою:



Для відновлення нітратів необхідно 2 протони і 2 електрони, які постачаються відновленими формами НАД та НАДФ і передаються на

флавіновий кофермент. Останні відновлюються, а НАД і НАДФ переходять в окислений стан. Потім відновлений флавіновий кофермент передає електрони на молібденовий кофермент.

Друга стадія відновлення в рослинах нітратів – це перетворення нітратів в аміак за допомогою ферменту нітритредуктази, у якого донором протонів і електронів є відновлений НАД і НАДФ.



2. ФЕРМЕНТИ АСИМІЛЯЦІЇ НІТРАТНОЇ І АМІАЧНОЇ ФОРМ АЗОТУ.

Ферменти нітратвідновлюючої системи, так звані індуковані ферменти, інтенсивно утворюються в рослинах у відповідь на надходження нітратів. Під дією нітратів різко зростає новоутворення нітритредуктази і нітритредуктази.

Нітратредуктаза - це металофлавопротеїд, який містить молібден, залізо і флавінаденіннуклеотид (ФАД). Цей фермент локалізований у цитоплазмі, його утворення відбувається при надходженні у клітину іонів NO_3 . Крім того, індуктором синтезу нітратредуктази можуть бути органічні нітросполуки і цитокінін. За умов недостатнього освітлення активність нітритредуктази у фотосинтезуючих тканинах низька. Тому процес відновлення поглинутих нітратів буде гальмуватися, а це приведе до їх накопичення.

У меристематичних тканинах молодих листків і кінчиках коренів активність нітритредуктази висока. Тому утворені нітрити не накопичуються, а дуже швидко відновлюються нітритредуктазою до аміаку.

Нітритредуктаза - це також металофлавонопротеїд, у складі якого міститься залізопорфін. Активність цього ферменту значно вища, ніж нітритредуктази. Відновлення нітратної форми азоту до аміачної може відбуватися у наземних і підземних органах рослин. Накопичення великої кількості нітратів в надземних органах рослин буває рідко і лише при вирощуванні рослин в несприятливих умовах.

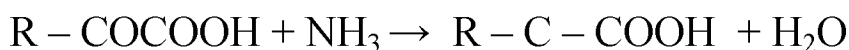
В процесі відновлення нітратів важливу роль відіграють метали – молібден, мідь, залізо, магній і марганець, які являються активаторами ферментів нітратвідновлюючої системи. При нестачі цих елементів редукція нітратів різко уповільнюється, що веде за собою їх накопичення в тканинах рослин і послаблення синтезу органічних сполук азоту. Досить велике значення в процесі відновлення нітратів має молібден.

Якщо рослини забезпечені достатньою кількістю вуглеводів, нітрати майже повністю відновлюються в кореневій системі за участю НАД · Н або НАДФ · Н, які утворилися при розпаді вуглеводів через цикл ди, трикарбонових кислот і пентозофосфатний цикл. Якщо інтенсивність фотосинтезу послаблена, спостерігається дефіцит вуглеводів, то частина нітратів не встигає відновитися в коренях і надходить в надземні органи, де відновлюється за допомогою нуклеотидів НАДФ · Н, які утворилися при фотосинтезі. Нітрати можуть відновлюватися і в темноті, але на світлі і при наявності фотосинтезу цей процес йде швидше. Аміак, який утворився внаслідок відновлення нітратів, а також той, що надійшов у рослину із зовнішнього середовища використовується рослиною для синтезу амінокислот і амідів.

3. ЗВ'ЯЗУВАННЯ АМІАКУ.

а) пряме амінування кетокислот.

Після відновлення нітратів утворюється аміак, який використовується для синтезу амінокислот. Цей процес може проходити не тільки в наземних органах рослин, але і в підземних органах – бульбах, коренеплодах, коренях. При вивченні біосинтезу амінокислот було з'ясовано, що аміак найчастіше реагує з кетокислотами. Пряме амінування кетокислот аміаком – основний шлях синтезу амінокислот в рослинах. Ця реакція йде в 2 фази. На першій фазі кетокислота, приєднуючи аміак утворює амінокислоту.



На другій фазі амінокислота відновлюється і дає амінокислоту, ця реакція може йти під дією відновлюючого агента НАДФ·Н або НАД·Н.



Основні процеси, в результаті яких утворюються кетокислоти – це цикл Кребса і реакції анаеробного розпаду вуглеводів.

Пряме амінування кетокислот аміаком – це перша і найбільш важлива реакція біосинтезу амінокислот.

В процесі відновного амінування найбільш активний фермент глутаматдегідрогеназа, яка каталізує реакцію синтезу глутамінової кислоти. Глутаматдегідрогеназа може з різною швидкістю каталізувати відновне амінування α -кетоглутарової кислоти, піровиноградної, α -кетомасляної та деяких інших кетокислот.

Аспарагінова кислота може утворюватись при приєднанні аміаку до фумарової кислоти. Синтез глутаміна, необхідного для відновного амінування α - кетоглутарової кислоти здійснюється з глутамінової кислоти за участю АТФ.

Відомо, що аміак – це отрута для рослин і при накопиченні великої кількості його можливе їх отруєння. Тому рослини повинні не допустити накопичення аміаку в їх тканинах. Одна із основних реакцій, яка призводить до зв'язування аміаку – це використання його для синтезу амінокислот. Але досить часто кількість аміаку, яка надходить і утворюється в рослинах перебільшує ту кількість, яка може бути використана для синтезу амінокислот, тому для його нейтралізації в рослинах проходять і інші механізми.

б) утворення амідів

В більшості вищих рослин надлишок аміаку знешкоджується у вигляді амідів аспарагіна і глутаміна.

Аспарагін утворюється із аспарагінової кислоти під дією ферменту аспарагінсинтетази. В різних органах ряду рослин, наприклад у арахісу, деяких бобових, крім глутаміну і аспарагіну утворюється і накопичується ще один амід – γ – метиленглутамін. Дослідженнями доведено, що його вміст в багаь\т\тьох рослинах набагато вищий, ніж глутаміна і аспарагіна, особливо цей амід являється основною речовиною, у вигляді якої зв'язується аміак.

в) утворення амонійних солей

Набагато швидше проходить знешкодження аміаку в рослинах з кислим клітинним соком і високим вмістом яблучної, щавлевої,

лимонної та інших кислот. В таких рослинах аміак зв'язується головним чином у вигляді амонійних солей органічних кислот.

У рослинах з кислим клітинним соком накопичується значно більше аміаку в порівнянні з амідами, у рослин з меншою кислотністю амідний азот переважає над аміачним.

В залежності від кислотності соку рослини по різному реагують на надходження в них аміаку ззовні. В рослин з реакцією клітинного соку, близької до нейтральної, при надходженні надлишкового аміачного азоту спостерігаються ознаки аміачного отруєння, навіть не дивлячись на синтез великої кількості амідів, а рослини з кислим клітинним соком в цих умовах майже не пошкоджуються.

г) синтез сечовини

Знешкодження аміаку йде і при утворенні сечовини, яка в рослинах відіграє ту ж саму роль, що і аспарагін та глутамін.

Сечовина не отруйна для рослин, добре засвоюється через корені рослини. Використання її азоту проходить досить швидко, так як в рослинних тканинах є фермент уреаза, який каталізує розщеплення сечовини до вуглекислого газу і аміаку.

Синтез амінокислот прямим амінуванням кетокислот можливий лише для тих амінокислот, у яких в рослинах є відповідні кетоаналоги. Утворення більшості інших амінокислот проходить або в результаті реакцій переамінування або в результаті взаємних перетворень амінокислот.

4. РЕАКЦІЇ ТРАНСМІНУВАННЯ

Більшість амінокислот утворюється внаслідок реакції переамінування, тобто взаємних перетворень амінокислот. Вперше реакції переамінування були встановлені у 1937 році радянськими біохіміками Браунштейном і Крицманом, які спостерігали перенесення аміногруп від амінокислот до кетокислот. Найбільш легко піддається транс амінуванню глютамінова та аспарагінова кислоти. Реакцію каталізують ферменти амінотрансферази, які являють собою 2 компонентний фермент, активною групою якого являється фосфорильовані похідне вітаміну В₆ – піридоксальфосфату.

В процесі реакцій переамінування амінна група амінокислоти реагує з альдегідною групою піридоксальфосфату з утворенням комплексної сполуки. Потім цей комплекс розпадається таким чином, що амінна зв'язується з активною групою ферменту, а кетокислота яка відповідає даній амінокислоті вивільняється. Після цього утворюється піридоксамінфосфат, який реагує з кетокислотою і утворює з нею комплексну сполуку.

Амінна група від піридоксамінфосфату переноситься на цю кетокислоту з утворенням другої амінокислоти, піридоксальфосфат повертається в вихідну форму. Тобто, піридоксальфосфат в реакціях переамінування відіграє роль переносника амінних груп.

Переамінуванню в рослинах можуть зазнавати не лише амінокислоти, але і аміді – аспарагіну і глютаміну. Вихідними речовинами для їх біосинтезу є відповідні кислоти – глютамінова та аспарагінова. Біосинтез проходить за участю АТФ і ферментів. Аміді відіграють важливу роль в азотному обміні рослин.

Аспарагінова кислота і аспарагін тісно пов'язані з багатьма процесами обміну речовин і можуть бути зв'язуючою ланкою між

обміном білків і вуглеводів. Ще більше значення в обміні речовин належить глютаміновій кислоті і глютаміну, які швидко і легко утворюються в усіх органах рослин. Передаючи амінну і амідну групу в реакціях транс амінування, ці сполуки займають одне з центральних місць в амінокислотному обміні.

5. ЗАГАЛЬНІ ШЛЯХИ ПЕРЕТВОРЕННЯ АМІНОКИСЛОТ.

Амінокислоти, утворені в рослинах в результаті відновного амінування, переамінування або іншими шляхами піддаються непереривному обміну. В основному вони використовуються для синтезу білків, але також можуть піддаватися і іншим перетворенням: декарбоксилуванню, приймати участь в синтезі азотистих основ і інших сполук, відщеплювати аміногрупу, повністю окислятися і являтися джерелом енергії для організму.

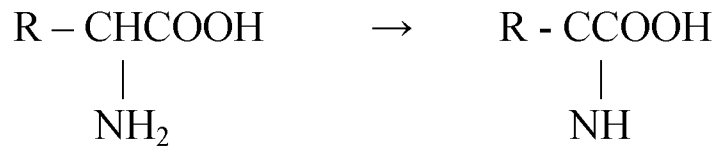
а) дезамінування амінокислот.

Дезамінування – це розкладання амінокислот на аміак і відповідні кетокислоти. Дезамінування – основна реакція перетворення азотистих речовин в без азотисті сполуки, які потім піддаються подальшому обміну.

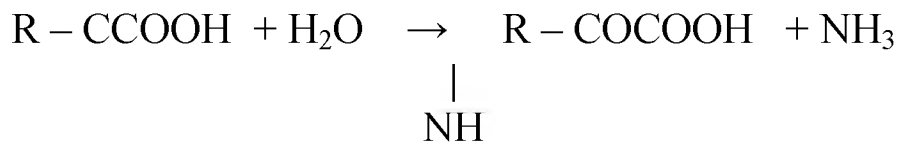
Досить часто аміногрупи різних амінокислот за допомогою ферментів амінотрансферази в результаті реакцій переамінування збираються в глютаміновій кислоті, яка під дією ферменту глютаматдегідрогенази дезамінується з утворенням α -кетоглутарової кислоти і аміаку.

Такий шлях дезамінування амінокислоти, коли в результаті реакцій утворюються кетокислоти, одержав назву окислювального

дезамінування. Як і перша реакція синтезу амінокислот, окислювальне дезамінування йде в 2 стадії. На першій стадії амінокислота під дією ферменту глутаматдегідрогенази дегідується і перетворюється у відповідну амінокислоту.



А на другій стадії до амінокислоти приєднується вода і відщеплюється аміак.



Крім глутаматдегідрогенази реакції окислювального дезамінування можуть каталізувати і інші ферменти в склад яких входить ФАД. Ці ферменти одержали назву оксидаз амінокислот.

б) декарбоксілювання амінокислот

В результаті цієї реакції від амінокислот відщеплюється вуглекислий газ. Якщо декарбоксілюванню піддається дикарбонова кислота, то виникає відповідна монокарбонова кислота. При декарбоксілюванні монокарбонових кислот утворюються відповідні аміни. Деякі аміни являють собою високотоксичні речовини, які викликають отруєння рослинних і тваринних тканин. Ці аміни відносять до групи трупної отрути.

6. АЗОТНИЙ ОБМІН В ПРОЦЕСІ ПРОРОСТАННЯ НАСІННЯ

В рослинному організмі прості білки (протеїни) виконують роль запасних речовин, а складні (протеїди) належать до структурних компонентів цитоплазми. Насіння рослин містить і протеїни і протеїди. При проростанні його білкові речовини під дією протеолітичних ферментів (протеаз) розщеплюються на пептиди і амінокислоти. Ці ферменти можна поділити на дві групи: протеїнази і пептидази. Протеїнази беруть участь у гідролітичному розщепленні внутрішніх зв'язків у білках і пептидах. У проростаю чому насінні розпад білків відбувається інтенсивно завдяки високій активності протеїназ.

Поряд з протеїн азами у процесах гідролітичного розщеплення білків і пептидів беруть участь пептидази. Їх дія полягає у прискоренні відщеплення амінокислот з боку вільної амінної або карбоксильної групи.

Друга група ферментів – амідази – каталізують гідроліз амідів (аспарагіну і глутаміну) з утворенням дикарбонових кислот і вільного аміаку.

Утворенні амінокислоти переміщуються до місця біосинтезу нових молекул білка (до рибосом) або зазнають дезамінуванню. Існує три види дезамінування: окислювальне, відновне і гідролітичне. Кінцевими продуктами в усіх випадках є органічні кислоти та аміак. Звільнений при розпаді білків аміак у значних кількостях не накопичується, тому що одночасно з розпадом відбуваються синтетичні процеси – новоутворення білків.

ЛЕКЦІЯ 16

1. Загальна схема біосинтезу білка.
2. Етапи синтезу.
 - а) активування амінокислот;
 - б) ініціація поліпептидного ланцюга;
 - в) елонгація поліпептидного ланцюга;
 - г) термінація поліпептидного ланцюга.
3. Генетичний код.
4. Механізм передачі генетичної інформації.
5. Розпад білків.

1. ЗАГАЛЬНА СХЕМА БІОСИНТЕЗУ БІЛКА.

Для біосинтезу білків і інших складних органічних сполук необхідна велика кількість енергії. Основними джерелами їх в рослинах є дихання (окислювальне фосфорилування) і фотосинтез (фотосинтетичне фосфорилування). Між інтенсивністю синтезу білків і інтенсивністю дихання існує тісний взаємозв'язок: в молодих органах і тканинах, які характеризуються високою швидкістю біосинтезу білків, активність дихання завжди вище, ніж в старих органах. Без доступу кисню або при пригніченні дихання під дією інгібіторів синтез білків зупиняється.

Фотосинтез також впливає на біосинтез білка і при підвищенні інтенсивності фотосинтезу синтез білків в рослинах посилюється.

Процес біосинтезу білків є універсальним для всіх живих систем на Землі. При синтезі білка в клітині реалізується два фундаментальних принципи: *матричний принцип і принцип компліментарності*.

Матричний принцип складається з того, що взаємодія проходить не між молекулами, знаходяться в хаотичному русі, а між фіксованими молекулами або системами. Принцип матричного синтезу реалізується

через принцип компліментарності. Цей принцип реалізується в тих же процесах, що і принцип матричного синтезу, тобто при утворенні ДНК, РНК і білків.

2. ЕТАПИ СИНТЕЗУ.

Біосинтез білків – це дуже складний процес, який тісно зв'язаний з клітинними структурами, проходить в декілька стадій і каталізується багаточисленими ферментами. Синтез білкової молекули можна розділити на наступні етапи: активування амінокислот; ініціація поліпептидного ланцюга; елонгація поліпептидного ланцюга; термінація поліпептидного ланцюга.

а) активування амінокислот

Для утворення пептидних зв'язків при біосинтезі білків необхідно перш за все активування амінокислот. Воно активізується особливими активуючими ферментами і здійснюється за участю АТФ і транспортних РНК. Відомо, що в склад білкових молекул входить 20 видів амінокислот, у кожній амінокислоті є свій активуючий фермент. Всі ці ферменти відносяться до класу лігаз (синтетази) і являють собою аміноацил – т-РНК – синтетази. Тому в синтезі білкових молекул одночасно приймає участь 20 різних активуючих ферментів, які відрізняються за субстратною специфічністю.

Активування амінокислот проходить в дві стадії: на першій – під дією відповідної аміноацил - т-РНК – синтетази, яка відповідає даній амінокислоті проходить взаємодія амінокислоти і АТФ з утворенням комплексної сполуки амінокислоти з аденіловою кислотою. В результаті реакції утворюються аденілати амінокислот і неорганічний пірофосфат. На першій стадії активування амінокислот їх аденілати

являються зв'язаними з відповідними їм аміноацил – т-РНК – синтетазами.

На другій стадії активування амінокислот проходить взаємодія комплексу амінокислоти і ферменту з транспортною РНК. Детальне вивчення показало, що в клітинах є різні види т-РНК. Було встановлено, що одна із кінцевих груп молекул у всіх видів т-РНК не залежить від того, із яких клітин вони виділились. У всіх молекул т-РНК полінуклеотидний ланцюг закінчується групівкою, до складу якої входить дві молекули цитидіна і одна молекула аденозин, які сполучені між собою залишком фосфорної кислоти. Залишок аденозин має вільну ОН-групу. Вивчення нуклеотидної послідовності в ланцюгу РНК показало, що кожна т-РНК містить трійку нуклеотидів, яке комплементарне відповідній трійці нуклеотидів в молекулі матричної РНК. Такі специфічні трійки нуклеотидів в м-РНК називаються кодонами, а комплементарні їм триплети, які містяться в молекулах т-РНК - антикодонами.

Нуклеотидна послідовність антикодона в т-РНК така, що в результаті його взаємодії з відповідним кодоном м-РНК забезпечується утворенням необхідних водневих зв'язків між нуклеотидами цих 2 типів рибонуклеїнових кислот. В зв'язку з цим т-РНК і транспортує нею амінокислота займає правильне положення на відповідній ділянці м-РНК, як на матриці. В результаті реакцій утворюється комплексна сполука амінокислоти з т-РНК, а фермент і аденозинмонофосфат (АМФ) вивільняється. Складно ефірний зв'язок між амінокислотою і т-РНК макроергічних, в результаті чого виділяється 30 кДж енергії.

Слід також зауважити, що ферменти, які каталізують перший етап біосинтезу білка характеризується дуже високою специфічністю не

тільки по відношенню до відповідної амінокислоти, але і в відношенні відповідної т-РНК. Вони мають три активних центра – два із яких специфічні. Один активний центр – для зв'язування амінокислоти, другий – для зв'язування т-РНК, а третій – для зв'язування АТФ.

б) ініціація полінуклеотидного ланцюга

Наступні етапи біосинтезу білка проходять в рибосомах. Рибосоми – це внутрішньоклітинні частини сферичної форми. В кожній клітині нараховується тисячі таких частин. Важливу роль в підтриманні структури рибосом відіграє магній. При концентрації іонів магнію кожна рибосома розпадається на дві неоднакові субчастини. Структурну основу цієї внутрішньо - клітинної частини складає рибосомна РНК, з якою зв'язано декілька десятків різних білків. В механізмі біосинтезу білків процес ініціації поліпептидних ланцюгів складає один із важливих етапів передачі спадкової інформації. Встановлено, що ініціація полінуклеотидного ланцюга проходить в тій частині матричної РНК, де є кодон АУГ. До нього може приєднуватися тільки та транспортна РНК, яка має в антикодоні трійку нуклеотидів УАЦ, що є комплементарною відповідній трійці. В результаті вивчення послідовності нуклеотидів в антикодонах різних транспортних РНК встановлено, що антикодон УАЦ є в метіоніновій т-РНК. Тому ініціація полінуклеотидного ланцюга повинна починатися з амінокислоти метіоніна.

В процесі формування молекули білка рибосоми повинні зв'язувати матричну РНК, яка будує полінуклеотидний ланцюг і молекули транспортних РНК, які сполучені з амінокислотами. При вивченні процесу ініціації синтезу полінуклеотидного ланцюга було показано, що в звичайному стані рибосоми неактивні по відношенню до

білкового синтезу. Вони повинні бути перетворені в так званий ініціюючий комплекс за участю молекул матричної РНК.

в) елонгація полінуклеотидного ланцюга

Елонгація розпочинається з утворення першого пептичного зв'язку у N-кінця поліпептиду і продовжується до С – кінцевої амінокислоти. Приєднання кожної нової амінокислоти при елонгації проходить на протязі ряду складних реакцій, які повторюються стільки разів, скільки амінокислот включається в поліпептидний ланцюг. Положення амінокислот в утвореному поліпептидному ланцюгу строго відповідне, воно залежить від природи кодонів.

Елонгація ланцюга проходить в три етапи. На *першому* етапі т-РНК, яка сполучена з амінокислотою зв'язується з відповідною ділянкою рибосоми, яка розміщена біля наступного порядку кодона матричної РНК. Для цього необхідна затрата енергії, яка постачається ГТФ.

На *другому* етапі елонгації в результаті взаємодії аміногрупи з т-РНК утворюється пептидний зв'язок. Для утворення пептичного зв'язку не потрібно ні АТФ, ні ГТФ, енергія, яка необхідна для цього процесу утворюється за рахунок гідролізу складно ефірного зв'язку аміноацил-т-РНК.

На *третьому* етапі циклу елонгації проходить переміщення рибосоми на один кодон вздовж ланцюга матричної РНК, в результаті чого вільна т-РНК, яка не зв'язана з амінокислотою, втрачає свою спорідненість до м-РНК і витісняється із рибосоми. Цей складний процес називається транслокацією. Транс локація здійснюється за рахунок енергії гідролізу ГТФ. Тому в процесі елонгації при приєднанні кожного

амінокислотного залишку необхідна затрата енергії 2 макроергічних зв'язків ГТФ.

г) термінація поліпептидного ланцюга

Цей процес заключається в завершенні його синтезу і відділенні синтезованого поліпептидного ланцюга від рибосоми і від останньої т-РНК. Сигнал про закінчення синтезу поліпептидного ланцюга подається трьома спеціальними кодонами в м-РНК. Це кодони УАГ, УАА і УГА, їм не відповідають антикодони ні однієї із т-РНК, тобто до таких ділянок м-РНК, де є ця трійка нуклеотидів ні одна транспортна РНК не може приєднатися.

3. ГЕНЕТИЧНИЙ КОД

В клітинах постійно проходить синтез молекул багатьох різних білків, в тому числі і білків ферментів.

Перенесення інформації від ДНК на білок – це збереження специфічності білків, яке йде переважно в напрямку відбору, при цьому відкидаються непотрібні, неправильні комбінації, які не призводять до синтезу необхідних поліпептидних ланцюгів. ДНК в клітині є центром збереження інформації.

Специфічність синтезуючого білка залежить від природи і складу м-РНК. В якості м-РНК використовують поліуридилову кислоту, полінуклеотид якого складається із залишків уридилової кислоти. Утворена на цій основі НК складається із залишків лише однієї амінокислоти – фенілаланіна. Не дивлячись на наявність інших амінокислот, в полінуклеотидний ланцюг вони не включаються. Тому код складається із трьох основ і контролюється 3 залишками уридилової кислоти (скорочено УУУ).

В подальшому в якості м-РНК використовуються різні синтетичні мононуклеотиди в різних співвідношеннях і визначаються окремими амінокислотами в білку. Це дало можливість розшифрувати код для всіх 20 амінокислот.

Дослідження показали, що код є триплетним, тобто включення в поліпептидний ланцюг будь-якої амінокислоти визначається комбінацією із трьох нуклеотидів в ланцюгу м-РНК. Кожна комбінація носить назву кодон. Із 64 триплетів – 61 кодон має значення, тобто кодує включення в поліпептидний ланцюг тої чи іншої амінокислоти. Триплети УАА, УАГ і УГА – так звані термінуючі кодони. Вони не кодують включення якої не будь амінокислоти, і дуже важливим в цьому відношенні є те, що вони визначають довжину поліпептидного ланцюга. Як тільки синтез ланцюга дійде до одного із них, приєднання амінокислот зупиняється і ланцюг обривається.

Всі кодони являють собою триплети і при зчитанні не перекриваються. Кодони ні чим не відокремлені один від одного, тобто генетичний код являється кодом без відокремлень. Код дуже сильно вироджений, в тому значенні, що майже всі амінокислоти кодуються більше ніж одним кодоном. Виродженість коду має велике біологічне значення. Наприклад, завдяки цій властивості мікроорганізми з різним складом ДНК здатні синтезувати практично одні і ті ж білки, в тому числі і білки – ферменти. Крім того, навіть незначні мутації здаються менш небезпечними, тобто виродженість коду підвищує генетичну стабільність організмів.

4. МЕХАНІЗМ ПЕРЕДАЧА ГЕНЕТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

Наприклад, на відповідній ділянці однієї із спіралі молекули ДНК, на якій синтезується м-РНК, ми маємо відповідну послідовність нуклеотидів. Синтезована на цій ділянці м-РНК може мати лише строго визначену комплементарну ДНК (враховуючи, що урацил РНК відповідає тиміну ДНК) зчитуючи нуклеотидний код РНК з права наліво (від N-кінця поліпептидна до С-кінця) одержемо відповідну послідовність амінокислот в даному поліпептиді, який може синтезуватися під генетичним контролем цієї ділянки молекули ДНК.

Перенесення інформації від ДНК на білок може відобразитися у вигляді схеми:

ЦЦТ	ААА	АТА	ГГГ	ЦАА
ГГА	УУУ	УАУ	ЦЦЦ	ГУУ

Висока специфічність білків, їх ферментативна активність і характер обміну речовин визначається перш за все тим або іншим чергуванням амінокислот в поліпептидному ланцюгу білкової молекули. Їх чергування записано у ДНК за допомогою коду, який складається із чотирьох основ, скомбінованих по три. При подвоєнні ДНК цей код точно копірується. Матрична РНК синтезується на ДНК і завдяки компліментарності синтезу записаний код переноситься на неї. Синтезована т-РНК, яка переносить амінокислоти на комплементарні їй кодони м-РНК, утворює білкову молекулу зі строго визначеним чергуванням амінокислот в поліпептидному ланцюгу.

5. РОЗПАД БІЛКІВ

Поряд з синтезом в рослинах може проходити також і розпад білків. Процеси розпаду особливо активізуються при проростанні насіння, коли йде процес розщеплення запасних білків ендосперми і сім'ядоль і утворюються амінокислоти і інші прості азотисті сполуки, які використовуються для побудови білків, зародка, який розвивається. Розпад може йти дуже інтенсивно і при старінні рослин, коли розщеплюються білки вегетативних органів і азотисті сполуки переміщуються в репродуктивні органи, де йде інтенсивний синтез білків. Процеси розпаду білків мають не менш важливе значення в життєдіяльності організмів, чим їх біосинтез.

Рослини для підтримування своєї життєдіяльності, росту і розвитку повинні постійно утворювати велику кількість найрізноманітніших білків. Утворені раніше білки після виконання ними своєї функції можуть розпадатися і продукти їх розпаду будуть служити вихідним матеріалом для біосинтезу нових білкових молекул, які якісно відрізняються від старих.

Розпад білків в рослинах проходить при їх гідролітичному розщепленні під дією протеолітичних ферментів, які знаходяться в усіх клітинах і тканинах рослин. Виділено і вивчено велику кількість ферментів, які містяться в насінні, плодах і вегетативних органах рослин.

Протеази рослин можуть бути розділені на дві групи: протеїнази і пептидази.

Протеїнази – це ферменти, які гідролізують внутрішні пептидні зв'язки в білках і пептидах. Вивчення показало, що вони діють не на

всі, а тільки на специфічні пептидні зв'язки, тобто мають субстратну специфічність.

За будовою активного центру протеїнази рослин розділяють на дві групи. До першої групи відносяться тіолові протеїнази або папаїнази. Це ферменти, які містять в активному центрі сульфгідрильну групу. Вони являють собою однокомпонентні ферменти, властивістю яких є відношення до окислювачів і відновлювачів. Під дією сірководню, цистеїна і деяких інших відновлюючих речовин папаїнази переходять в активний стан, а під дією окислювачів вони інактивуються, так як їх SH-групи перетворюються в S – S групи.

До другої групи відносяться протеїнази, які не містять в активному центрі сульфгідрильні групи. Такі ферменти знайдені в насіннях сої, квасолі, кукурудзи. При вивченні протеїназ рослин встановлено, що вони мають дуже складний ізоферментний склад і їх активність помітно змінюється в залежності від генетичних особливостей і фізіологічного стану рослин. В рослинах існують механізми, які регулюють протеїназну активність. До них відноситься здатність протеїназ утворювати неактивні комплекси з запасними білками, мембранними структурами клітини. Білкові інгібітори протеїназ являють собою низькомолекулярні білки, які здатні утворювати з ферментами стійкі сполуки.

Розпад білків в рослинах – це складний, багато етапний процес. На відміну від біосинтезу білків, для якого є необхідною наявність високоорганізованих клітинних структур і потрібна велика кількість енергії, розпад білків йде при незначній зміні вільної енергії, для нього не тільки не потрібна енергія, але навпаки, під час цього процесу виділяється деяка їх кількість.

ЛЕКЦІЯ № 17

БІОСИНТЕЗ НУКЛЕЇНОВИХ КИСЛОТ

1. Біосинтез пуринових нуклеотидів.
2. Біосинтез піримідинових нуклеотидів.
3. Синтез ДНК.
4. Синтез РНК.

1. БІОСИНТЕЗ ПУРИНОВИХ НУКЛЕОТИДІВ

При діленні клітини інтенсивно проходить синтез нових молекул ДНК. На відміну від ДНК вміст РНК в середньому на одну клітину не залишається постійним на протязі всього життєвого циклу клітини. Зразу ж після ділення клітини вміст РНК в клітині не великий, але цей вміст різко збільшується і досягає максимуму в період найбільш інтенсивного росту клітини. В подальшому вміст РНК в клітині знижується, тобто проходить її розпад.

Основними структурними елементами молекули ДНК і РНК являються нуклеотиди. Тому утворенню нуклеїнових кислот в клітинах повинно попереджувати синтез нуклеотидів. Відповідно, першою стадією біосинтезу нуклеїнових кислот є синтез нуклеотидів. На другій стадії проходить фосфорилування нуклеотидів з утворенням відповідних ди і три фосфатів, які мають макроергічні фосфатні зв'язки. На третій останній стадії синтезу НК фосфорильовані нуклеотиди полімеризуються з утворенням молекули РНК і ДНК.

Вихідною сполукою при біосинтезі пуринових нуклеотидів є рибоза, або рибозо-5-фосфат. До рибозо-5-фосфату потім приєднуються окремі атоми або групи атомів, із яких поступово будується гетероциклічний скелет пуринової основи. В утворенні цього скелету приймають участь атоми азоту і вуглецю ряду амінокислот, мурашиної кислоти і вуглекислого газу, на цей процес необхідна затрата великої кількості енергії.

Проміжним продуктом в синтезі пуринових нуклеотидів являється інозінова кислота. Вона складається із пуринової основи – гіпоксантина, рибози і фосфорної кислоти. Пуринові нуклеотиди – аденілова, дезоксиаденілова, гуанілова і дезоксигуанілова кислоти утворюються із інозінової кислоти в результаті простих перетворень. Із інозінової кислоти через аденілянтарну кислоту утворюється аденілова кислота.

Інозінова к-та + аспарагінова к-та → аденілянтарна к-та

Аденілянтарна к-та → аденілова к-та + фумарова к-та

Синтез гуанілової кислоти також проходить з інозінової кислоти в дві стадії:

Інозінова к-та → ксантілова к-та

Ксантілова к-та + глютамін → гуанілова к-та + глютамінова к-та

Пуринові дезоксирибонуклеотиди – дезоксиаденілова і дезоксигуанілова кислоти, які необхідні для біосинтезу ДНК утворюються при відновленні рибози, яка входить в склад рибонуклеотидів до дезоксирибози.

2. БІОСИНТЕЗ ПІРИМІДИНОВИХ НУКЛЕОТИДІВ.

Проміжним продуктом в синтезі піримідинових нуклеотидів являється оротидин – 5 – фосфат сполука, яка побудована із оротової кислоти і рибозо – 5 – фосфату. В утворенні гетероциклічного скелету оротової кислоти приймає участь CO_2 , аміак і аспарагінова кислота. При декарбоксілюванні оротидин – 5 – фосфату утворюється уродин – 5 – фосфат (уридилова кислота). Із уридилової кислоти при її амінуванні може утворитися цитидилова к-та, а при метилуванні – тимідилова кислота. Після фосфорилування нуклеотидів утворюються їх відповідні ди і три фосфати.

2. СИНТЕЗ ДНК.

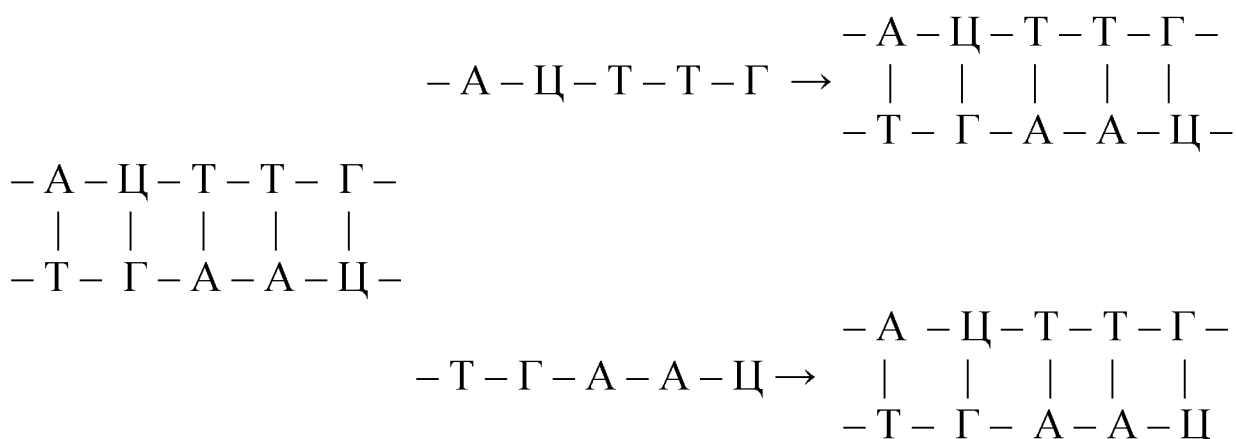
Загальний вміст ДНК в одній клітині є постійним, його кількість на протязі циклу клітини практично не змінюється. Але в період клітинного ділення воно різко зростає, концентрація ДНК збільшується рівно в два рази. Тому після клітинного ділення вміст ДНК в дочірніх клітинах залишається таким, яким був в материнській клітині.

Молекула ДНК складається із двох комплементарних полінуклеотидних ланцюгів, закручених навколо загальної осі, в яких аденін відповідає тиміну, а гуанін – цитозин і вони сполучені водневими зв'язками. Кожний ланцюг ДНК є специфічною структурою, яка може сполучатись тільки з комплементарним їй структурним ланцюгом і точно визначати будову побудованого ланцюга. Двох ланцюгові спіралі ДНК можуть при відповідних умовах розкручуватися з утворенням одно ланцюгових молекул. При

цьому проходить розрив водневих зв'язків між ланцюгами, а всі ковалентні зв'язки в молекулах зберігаються. Так само як і у білків процес розкручування подвійної спіралі ДНК також називається денатурацією. Такий структурний перехід ДНК проходить при нагріванні, зміні рН середовища, при обробці різними речовинами.

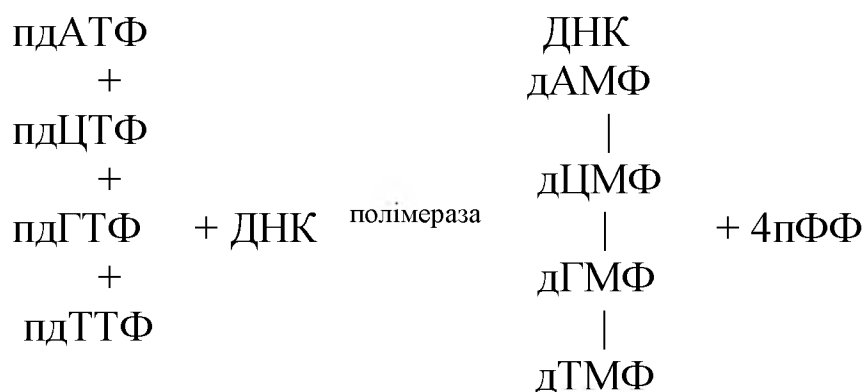
Процес денатурації молекул ДНК можна умовно поділити на 2 стадії. На першій стадії – два ланцюги ДНК частково розкручуються, але залишаються сполученими хоча б на незначній ділянці. На другій стадії денатурації два ланцюги повністю відокремлюються один від одного. Денатурація ДНК є легко зворотною, якщо процес розкручування не дійшов до другої стадії, але коли ланцюги повністю відокремились один від одного, то їх сполучення проходить досить довго.

При реплікації молекул ДНК в період клітинного ділення перш за все розриваються водневі зв'язки між ланцюгами, ланцюги розкручуються і розходяться. Після цього під дією відповідних ферментів до кожного із ланцюгів приєднуються нові нуклеотиди. Але так як співвідношення нуклеотидів може бути строго визначеним, то на кожному утвореному ланцюгу будується другий комплементарний ланцюг попереднього складу.



Таким чином завдяки принципу компліментарності в побудові полінуклеотидних ланцюгів із однієї вихідної молекули ДНК утворюється дві зовсім однакові нові молекули.

Одним із важливих досягнень сучасної біохімії було виділення і очистка ферментів, які каталізують синтез нуклеїнових кислот. Всі ці роботи дали можливість синтезувати ДНК і РНК поза живої клітини. В 1956 році А.Корнберг виділив із екстрактів кишкової палички *Esherichia coli* фермент, який каталізував синтез ДНК із її простих попередників. Фермент був названий ДНК-полімеразою, а пізніше – ДНК-нуклеотидилтрансферази. Він каталізує синтез ДНК тільки із відповідних три фосфатів, при заміні три фосфатів на дифосфату або моно фосфати синтез не відбувається. Необхідною умовою прояву максимальної активності ДНК-полімерази є одночасна присутність в середовищі три фосфатів всіх чотирьох дезоксирибонуклеозидів (дезокситимідину, дезоксицитидину, дезоксигуанозину, дезоксиаденозину), а також іонів магнію і невеликої кількості ДНК (так званої затравки). Затравкою може служити ДНК із будь-яких джерел. Сумарне рівняння можна зобразити наступним чином:



Ця реакція зворотна і процес йде в сторону синтезу за умови вилучення із середовища неорганічного пірофосфату.

Таким чином, одно ланцюгова ДНК в присутності нуклеозидтрифосфатів і ДНК-полімерази функціонують як матриця, на якій синтезується комплементарний ланцюг ДНК. Енергія, яка заключена в макроергічних зв'язках триозофосфатів витрачається на утворення зв'язків. Крім ферменту ДНК-полімерази, яка каталізує синтез ДНК були знайдені ще 2 ферменти – це ДНК-полімераза II і ДНК-полімераза III.

Склад ДНК в процесі біосинтезу не змінюється, однак в деяких випадках зміни її складу можуть проходити через ряд причин. Наприклад, основи можуть замінені іншими їх аналогами або зовсім випасти із молекули. Такі зміни складу основ носять назву випадкових помилок біосинтезу ДНК. І якщо в результаті таких помилок утворюється ДНК, не характерна для даного виду, то вона після само подвоєння не дає початок новим, таким же нехарактерним молекулам, що призводить до виникнення спонтанних мутацій. Розпад ДНК до окремих нуклеотидів проходить під дією гідролітичних ферментів дезоксирибонуклеаз, які виділені із різних об'єктів.

4. СИНТЕЗ РНК.

Вміст РНК в усіх клітинах рослин не постійним. Він може змінюватися в залежності від виду, віку і фізіологічного стану організму і тканин. Зазвичай кількість РНК на багато більше в молодих клітинах, ніж у старих.

Біосинтез РНК може проходити в результаті таких типів реакцій: ДНК-залежного синтезу РНК, РНК-залежного синтезу РНК і під дією полінуклеотидфосфорілази.

Розглянемо механізм цих основних типів реакцій.

ДНК-залежний синтез РНК. В процесі біосинтезу білків найбільше значення має синтез молекули РНК на ділянці молекули ДНК як на матриці. Вихідними речовинами, як необхідні для біосинтезу, являються рибонуклеозидтрифосфати (АТФ, ГТФ, ЦТФ і УТФ). Синтез каталізується ферментом РНК- нуклеотидилтрансферазою або РНК-полімеразою, яка подібна по своїй дії з ДНК- полімеразою. Схема біосинтезу РНК така:



По своїй будові РНК, яка утворена під дією РНК-полімерази ідентична ДНК, використовується в якості затравки. Синтезована РНК відповідає ДНК не тільки по складу нуклеотидів, але і по їх послідовності в ланцюгу (враховуючи, що урацил відповідає тиміну). Для цієї реакції необхідні також іони магнію.

Утворення РНК на матриці ДНК починається тільки після сполучення ферменту РНК-полімерази із подвійною спіраллю матричної молекули ДНК. Фермент, рухаючись вздовж спіралі, каталізує сполучені між собою відповідні три фосфати з утворенням комплементарного їй ланцюга рибонуклеїнової кислоти. Перенесення інформації від ДНК на РНК одержало назву транскрипції.

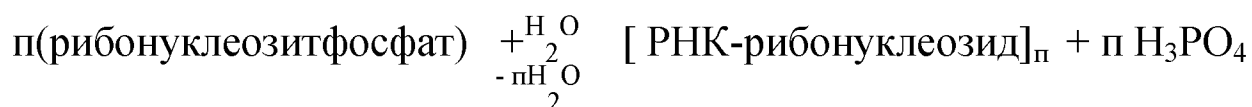
А – Т – Ц – Г – Т – А – Г - один із ланцюгів ДНК

У – А – Г – Ц – А – У – Ц - комплементарний йому ланцюг РНК

Біосинтез РНК являє собою складний процес, який каталізується не тільки РНК-полімеразою, але і іншими ферментами. Перш ніж розпочнеться утворення ланцюга РНК, РНК-полімераза приєднується до відповідної ділянки ДНК, яка називається у бактерій промотором. На цій ділянці є специфічна послідовність нуклеотидів, які включають приблизно 12 пар основ, їх здатність заключається в пізнанні РНК-полімерази. Сполучення РНК –полімерази з промоторною ділянкою ДНК каталізується особливими білками, які ініціюють утворення РНК. В результаті досліджень доведено, що більша частина рибосомної РНК-полімерази I у вигляді одного високомолекулярного продукту транскрипції. Біосинтез матричної РНК каталізується РНК-полімеразою II, яка знайдена в нуклеоплазмі.

РНК-залежний синтез РНК. Синтез вірусної РНК може проходити як на матриці, так і на ланцюгу батьківської РНК, яка одночасно є затравкою. Такий синтез каталізується ферментом, який одержав назву РНК- залежний – РНК-полімерази. Інколи його називають РНК-репліказою. Цей фермент каталізує біосинтез нових молекул РНК із рибонуклеозид трифосфатів.

Дія полінуклеофосфорилази. В 1955 році Очоа знайшов фермент, який каталізував синтез РНК із рибонуклеозидфосфатів. Цей фермент було названо полінуклеозидфосфорилазою. Для його дії необхідна наявність іонів магнію. При синтезі РНК вивільняється неорганічний фосфат і реакція йде за схемою:



В якості джерел дифосфатів можуть служити АДФ, УДФ, ГТФ і ЦТФ.

ЛЕКЦІЯ 18

БІОСИНТЕЗ ЛІПІДІВ

1. Синтез жирних кислот
2. Розпад жирів.
 - а) перетворення гліцерину;
 - б) перетворення жирних кислот
 - в) енергетика окислення жирів.
3. Обмін фосфогліцеринів.

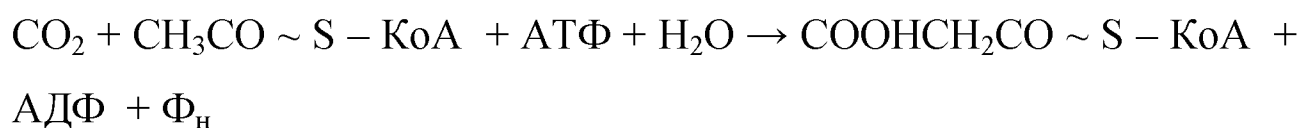
1. СИНТЕЗ ЖИРНИХ КИСЛОТ

Біосинтез ліпідів у рослинному організмі – важлива ланка обміну речовин. Триацилгліцероли (жири) відкладаються про запас в насінні для наступного використання як енергетичний і будівельний матеріал. Безперервно поновлюються також полярні ліпіди, які входять в склад мембран.

Як відомо, ацилгліцероли – ефіри жирних кислот і тригідроксиспирту – гліцеролу. Біосинтез ацилгліцеролів можна поаділити на три фази: утворення жирних кислот, утворення гліцеролу, приєднання жирних кислот до гліцеролу. Дослідження цих процесів у рослинах проводили головним чином у тих тканинах, де синтезуються і відкладаються про запас великі кількості нейтральних жирів, а саме: в ендоспермі насіння рицини, у сім'ядолях таких рослин як соняшник, арахіс. При досяганні цього насіння нейтральні жири нагромаджуються в органелах, які називаються сферосомами і які з часом займають більшу частину клітин ендосперму або сім'ядолей. Але синтез жирних кислот відбувається в рослинних клітинах усіх типів, оскільки вони

необхідні для побудови ліпідних компонентів мембран. Вихідною сполукою для синтезу жирних кислот є ацетил – КоА. У вегетативних клітинах ацетил-КоА головним чином утворюється з піровиноградної кислоти у мітохондріях в метаболізмі вуглеводів. Джерелом ацетил-КоА є також процес β-окислення жирних кислот. Основний шлях утворення насичених і ненасичених жирних кислот з ацетил-КоА можна поділити на три фази.

У *першій* фазі ацетил-КоА карбоксилюється з утворенням малоніл – КоА . Ця фаза визначає швидкість усього процесу біосинтезу вищих жирних кислот. Каталізує цю реакцію ацетил-КоА –карбоксилаза – мультиферментний комплекс з двох ферментів і коферменту, який містить біотин.



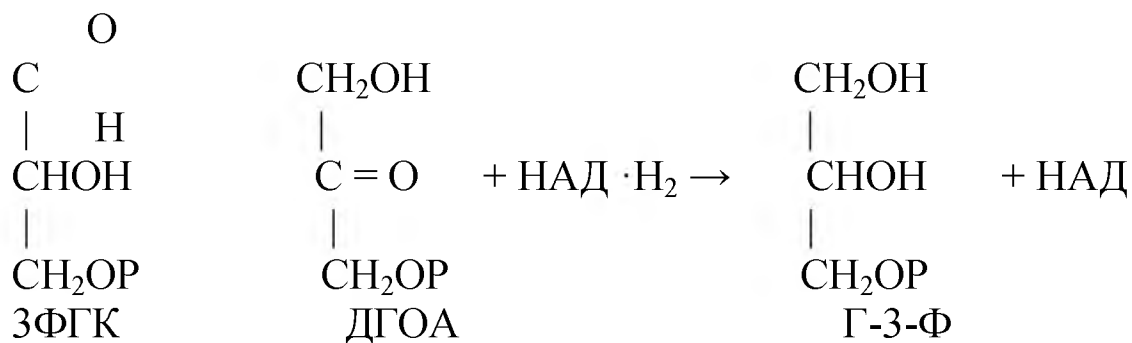
У *другій* фазі відбувається циклічна конденсація C₂-залишків, у результаті чого утворюється насичена жирна кислота з нерозгалуженим ланцюгом, парною кількістю вуглецевих атомів. Це багатоступінчастий процес, який каталізується багато ферментним комплексом і термостабільним кофактором, який називають ацетил переносний білок (АПБ). Він подібний до коферменту А. Ацильні похідні, що утворюються у цьому багато етапному процесі, ковалентно зв'язуються з АПБ, який, ніби рука переносить їх від ферменту до ферменту по всьому комплексу. Крім малоніл-КоА, який діє як затравка. Він дає два перших атоми у ланцюг жирної кислоти. Спочатку ацетил-КоА розділяється, ацетил від'єднується від коА і приєднується до АПБ, зв'язаного з конденсуючим ферментом. Малоніл-КоА також від'єднується від коферменту А і приєднується

до АПБ. Далі відбувається конденсація ацетильного і малонільного залишків з виділенням молекули вуглекислого газу.

У біосинтезі жирних кислот чергуються реакції карбоксилювання і декарбоксилювання: вуглекислий газ в кожному циклі вбудовується в ацетил з утворенням малонілу і знову відщеплюється при приєднанні малонілу до ланцюга жирної кислоти, яка синтезується. Приєднання малоніл групи з одночасним відокремленням CO_2 відбувається з виділенням енергії, тому для утворення нового $\text{C} - \text{C}$ зв'язку додаткової енергії не потрібно. Новоутворена C_4 - сполука з'єднана з АПБ і потребує редукції. Необхідні для цього молекули НАДФ $\cdot \text{H}_2$ утворюються головним чином в окислюючому пентозофосфатному шляху. В кінці першого циклу утворюється масляна кислота, два перших вуглеці якої належали ацетил-КоА, два наступних – малоніл КоА. Новоутворена C_4 – сполука залишається зв'язаною з АПБ. При повторенні кожного циклу до ацильного залишка додається двовуглецева сполука, яка утворюється з наступної молекули малоніл-КоА. Для синтезу пальмітинової кислоти необхідно сім циклів. Новоутворена жирна кислота (пальмітинова) від'єднується від АПБ.

Третій етап біосинтезу жирних кислот полягає у тому, що з пальмітинової кислоти можуть утворюватися інші насичені й ненасичені жирні кислоти з дуже довгим вуглецевим ланцюгом. Ці перетворення каталізуються багато ферментними комплексами.

Гліцерил-3-фосфат, необхідний для синтезу нейтральних ліпідів, утворюється шляхом відновлення дигідроксиацетонфосфату - проміжного продукту гліколізу. Далі гліцерол-3-фосфат ацилюється (приєднує активовані жирні кислоти):



2. РОЗПАД ЖИРІВ

Розпад жирів найбільш енергійно відбувається при проростанні насіння олійних культур. Жири, нагромадженні у сферосомах, використовуються для підтримання росту паростка, поки він не перетвориться в фото синтезуючу рослину. Розпад жирів включає три стадії: гідролітичне розщеплення трьох ефірних зв'язків з утворенням гліцеролу і жирних кислот; розпад гліцеролу; розпад жирних кислот. Перша стадія розщеплення жирів каталізується ферментом ліпазою, яка каталізує одного або більше ефірних зв'язків у жирі. Вона діє на поверхні розподілу жир – вода, використовуючи іони H^+ та OH^- води для розщеплення складно ефірних зв'язків. Ліпаза сферосом має оптимум рН в кислому середовищі.

Розпад гліцеролу починається з того, що гліцерол спочатку фосфорилується за рахунок АТФ, а гліцерол-3- фосфат окислюється до дигідроксиацетонфосфату (ДГАФ). ДГАФ включається в процес гліколізу і перетворюється в піровиноградну кислоту, що супроводжується утворенням шести молекул АТФ. Піровиноградна кислота може надходити у мітохондрії і там окислюватись з виділенням трьох молекул CO_2 і утворенням 15 молекул АТФ у процесі окислювального фосфорилування. Якщо відміну сувати молекулу АТФ, яка була витрачена на фосфорилування гліцеролу, то

валовий вихід АТФ на одну молекулу окисленого гліцеролу досягає 20 молекул АТФ.

Розпад жирних кислот може відбуватися різними шляхами, але шлях β -окислення найважливіший. Назва процесу пов'язана з тим, що окислюється вуглецевий атом, який знаходиться в β -положенні. При цьому в результаті реакцій, які послідовно повторюються, відщеплюється ацетил-КоА. Кожне повторення реакцій призводить до скорочення ланцюга жирної кислоти на два вуглецеві атоми.

Процес β -окислення відбувається в мітохондріях усіх рослинних клітин, а також у мікро тільцях гліюксисомах, які знаходяться в насінні тих рослин, що запасують жири. У мітохондріях цей процес пов'язаний із синтезом АТФ. У гліюксисомах процес β -окислення пов'язаний з перетворенням запасного жиру у вуглеводи, що необхідні для росту проростка.

Перш ніж жирна кислота підпаде розпаду по шляху β -окислення, вона повинна бути активована – перетворена у відповідне КоА-похідне. Ця реакція відбувається у цитоплазмі і каталізується ферментом ацил-КоА-синтетазою:



АМФ, яка утворилася в цій реакції взаємодіє ще з однією молекулою АТФ з утворенням двох молекул АДФ, які можуть знову перетворюватись в АТФ у процесі субстратного або окислювального фосфорилування. Усього на активацію жирної кислоти витрачається дві молекули АТФ. Активована жирна кислота надходить у мітохондрії, де відбуваються чотири стадії β -окислення.

Перша стадія β -окислення полягає і дегідруванні ацил-КоА, при цьому утворюється α, β – ненасичена жирна кислота. Каталізує

цю реакцію ацил-КоА – дегідрогеназа- ФАД – залежний флавопротеїн, у процесі реакції ФАД відновлюється до ФАДН₂. На наступній стадії відбувається гідратація подвійного зв'язку, яка каталізує еноіл-КоА- гідратаза з утворенням КоА-похідного β-гідроксикислоти.

На третій стадії знову відбувається дегідрування з утворенням β-оксиацил-КоА під дією ферменту β-гідроксиацил-КоА – дегідрогеназа, яка використовує як окислювач НАД⁺.

Остання стадія – тіолітичне розщеплення α, β-зв'язку –КоА-похідного жирної кислоти з утворенням ацетил-КоА і КоА-похідного жирної кислоти, яка стала на два атоми вуглецю коротша, ніж вихідна кислота. Каталізує реакцію ацил-КоА-ауилтрансфераза. Це скорочене КоА-похідне жирної кислоти знову використовується як субстрат на новому витку спіралі і після проходження чотирьох стадій втрачає наступний двовуглецевий фрагмент у вигляді ацетил-КоА. Кінцевим є повне розщеплення до ацетил-КоА, якщо жирна кислота має парну кількість вуглецевих атомів. Якщо КоА – похідне жирної кислоти має непарну кількість вуглецевих атомів, то крім ацетил-КоА, утворюється пропіоніл-КоА, яка розпадається по окремому механізму. Доля ацетил-КоА, який утворюється при кожному витку спіралі, залежить від того, де відбувається β-окислення. У гліоксисомах він включається у гліоксилатний цикл і після ряду перетворень використовується для синтезу вуглеводів, тобто запасний жир перетворюється у вуглеводи.

в) енергетика окислення жирів

В процесі окислення жирної кислоти при відщепленні кожного двовуглецевого ферменту ацетил коферменту А утворюється по

одній молекулі ФАД · Н₂ і НАД · Н, які в процесі окислювального фосфорилування дають відповідно дві і три молекули АТФ, всього може утворитися 5 молекул АТФ. При повному окисленні пальмітинової кислоти β-окислення повторяється 7 раз, в результаті чого утворюється 8 молекул ацетил коферменту А. Таким чином за рахунок окислення утворених ФАД · Н₂ і НАД · Н синтезується 35 молекул АТФ. Одна молекула АТФ витрачається для первинного активування пальмітинової кислоти, і, відповідно, чистим енергетичним виходом буде 34 молекули АТФ. Крім того, при окисленні кожної молекули ацетил коферменту А отримують 3 молекули НАД · Н (9 молекул АТФ), одна молекула ФАД · Н₂ (2 молекули АТФ) і одна молекула АТФ, всього 12 молекул АТФ. При окисленні 8 молекул ацетил коферменту А утворюється 12 x 8 = 96 молекул АТФ, а всього при окисленні пальмітинової кислоти отримуємо 34 + 96 = 130 молекул АТФ. При окисленні 1 моля глюкози утворюється 38 молей АТФ, а при окисленні 1 моля пальмітинової кислоти – 130 молей АТФ. Тому з енергетичної точки зору ефективність окислення кожної вагової одиниці пальмітинової кислоти в два з лишнім рази вище, ніж ефективність окислення глюкози. Це є свідченням того, що жирні кислоти більш відновні сполуки ніж вуглеводи.

3. ОБМІН ФОСФОГЛІЦЕРИДІВ

Вихідною речовиною для синтезу фосфогліцеридів в рослинах являються гліцерин, жирні кислоти, а також додаткові сполуки, які входять в склад фосфогліцеринів – холін, серин, інозит і гліцерин. Синтез потребує затрати великої кількості енергії, яка постачається у вигляді АТФ і ЦТФ.

Біосинтез фосфогліцеридів починається з утворенням гліцерофосфату, який утворюється шляхом фосфорилування гліцерину або відновленням триозофосфатів.

На наступному етапі під дією ферменту гліцерофосфату-ацилтрансферази проходить приєднання жирних кислот до гліцерофосфату. В реакції приймають участь не вільні жирні кислоти, а сполучені з коферментом А. В результаті реакції утворюються фосфатидні кислоти. В вільному стані вони були знайдені в багатьох рослинах. Ці кислоти – досить лабільні речовини, характеризуються високою швидкістю відновлення. В тканинах організмів вони можуть піддаватися різноманітним перетворенням. Ми розглянемо лише ті перетворення фосфатидних кислот, які приводять до утворення двох типів фосфогліцеридів – фосфатидилхоліну і фосфатидилетаноламіна. В першому і в другому випадку фосфатидна кислота під дією ферменту фосфатидатфосфогідролази за участю води відщеплює залишок фосфорної кислоти і перетворюється у відповідний диацилгліцерин. Вихідною речовиною для біосинтезу фосфатилхоліну являється холін і диацилгліцерин. Біосинтез йде з затратою значної кількості енергії. На першому етапі холін фосфорилується під дією холінкінази і перетворюється в холін фосфат. На наступному етапі холін фосфат реагує з цитидинтрифосфатом (ЦТФ) з утворенням цитидинфосфатхоліну і мінеральної пірофосфорної кислоти. Ця реакція каталізується холін-фосфат-цитидилтрансферазою. Потім цей фермент каталізує сполучення диацилгліцерину з цитидинфосфатхоліном з утворенням фосфатидилхоліну і вільної цитидилової кислоти (ЦМФ). ЦТФ знову

фосфорилується під дією АТФ і може приймати участь і біосинтезі нових молекул фосфатидилхоліну.

Біосинтез фосфатидилетаноламінів йде аналогічним шляхом. Етаноламін є вихідною сполукою для їх синтезу, за участю АТФ під дією відповідної кінази фосфорилується з утворенням етаноламінфосфату. Потім етаноламінфосфат за участю етаноламінфосфат-цитидилтрансферази реагує з ЦТФ. І нарешті етаноламінфосфаттрансфераза каталізує реакцію утворення фосфатидилетаноламіну із цитидиндифосфатетаноламіну і диацилгліцерину.

ЛЕКЦІЯ 19

ТЕМА: ВЗАЄМОДІЯ ПЛОДІВ ТА ОВОЧІВ З НАВКОЛИШНІМ СЕРЕДОВИЩЕМ ТА БІОХІМІЧНА ПРИРОДА ЇХ ВАЖЛИВИХ ФУНКЦІЙ

1. Біохімія стійкості плодів та овочів до фітопатогенних мікроорганізмів.
2. Біохімія спокою.
3. Регулятори ростових процесів.
4. Біохімія дозрівання та зміни хімічного складу плодів та овочів.

1. БІОХІМІЯ СТІЙКОСТІ ПЛОДІВ ТА ОВОЧІВ ДО ФІТОПАТОГЕННИХ МІКРООРГАНІЗМІВ.

В природі існує різноманітна кількість плодів та овочів і всі вони різні за ступенем стійкості, але навіть самі стійкі можуть пошкоджуватися в відповідні періоди розвитку. Більше того, навіть в момент найбільшої стійкості вони піддаються зараженню, якщо тільки дати високу інфекційне навантаження і скласти всі умови для росту і розвитку інфекції. В відповідності з цим розрізняють два види фітоімунітету: видовий та сортовий. Найбільш поширений в природі видовий імунітет, завдяки якому дуже видів рослин зовсім не піддаються хворобам. Наприклад, капуста не пошкоджується фітофторозом, а картопля – сірою гниллю.

Сортний імунітет визначає непошкодженість окремих сортів всередині виду тими паразитами, які в процесі еволюції пристосувалися до розвитку на цих видах рослин. Наприклад, є відповідні сорти

картоплі, які імунні до збудників фітофторозу, але в той же час цей паразит є загрозою для картоплі, оскільки виникають нові раси фітофторозу, які пошкоджують картоплю. Тільки завдяки імунітету організм розпізнає чужорідні клітини і може захистити себе від їх підступної дії. У відповідь на інфекцію пошкоджена клітина рослини-господаря стає настільки чутливою, що гине (некротизується) зразу ж після проникнення паразиту. Слідом за відмиранням клітини гине і гриб, що пошкодив її.

2. БІОХІМІЯ СПОКОЮ ОВОЧІВ.

Спокій - це фізіологічний стан, при якому меристематичні тканини рослини або її органу не переходять до росту. У стані спокою перебуває не орган в цілому, а лише деякі його тканини. У картоплі, наприклад, у спокої знаходяться лише меристематичні тканини – «вічка». Запасаючі ж тканини мають в той же час досить високу потенціальну здатність активізувати біохімічні процеси у відповідь на механічні інфекції.

Стан спокою овочів та картоплі поділяють на природний (глибокий) і штучний (вимушений). Рослина у природному спокою не проростає навіть при сприятливих умовах зовнішнього середовища, а при штучному спокої проростання пригнічується умовами зовнішнього середовища. Якщо свіжо зібрані бульби знаходяться у стані глибокого спокою, то через деякий час їх проростання може бути затримане лише штучним шляхом, і бульби в цей час будуть знаходитись у стані вимушеного спокою. Типовим прикладом спокою є стан цибулин під час зберігання, коли для попередження їх проростання використовуються

різні фізичні і хімічні засоби. Глибокий спокій у цибулині, на відміну від бульб, практично відсутній.

Початком періоду спокою вважають момент, коли бульби припиняють ріст у довжину за рахунок розтягнення клітин. З поновленням розтягнення клітин стан спокою закінчується і визначається візуально по збільшенню розміру вічок.

3. РЕГУЛЯТОРИ РОСТОВИХ ПРОЦЕСІВ.

В рослинах знайдено ряд речовин, які приймають участь в регуляції росту – фітогормони, що означає фітон – рослина, гормо – спонукати. Вони мають широкий спектр дії, один і той же гормон може впливати на квітування, ріст, диференціацію тканин і органів, опадання листя та багато інших процесів.

Фітогормонами є сполуки, які утворюються і мікрокількостях в одній частині рослини і здатні транспортуватись в інші частини, викликаючи ростовий або формоутворюючий процес. В окрему групу виділені природні інгібітори, які накопичуються у тканинах, що закінчили свій ріст і уповільнюють синтез і активність фітогормонів. Така класифікація певною мірою умовна. Так, гормон дозрівання плодів – етилен – відносять до природних інгібіторів лише тому, що він пригнічує біосинтез таких фітогормонів, як ауксин. Але етилен в дуже малих концентраціях стимулює досягання плодів, не припиняючи при цьому ріст яблук і груш зимових сортів до останніх днів перебування їх на дереві.

На даний час відомо три класи фітогормонів – ауксини, гібереліни і цитокініни.

Ауксинами називають фітогормони індольної природи, які представлені в основному β - індол – 3 – оцтовою кислотою (ІОК) і її похідними. Основне місце синтезу ІОК – меристеми, стебла, корені. У бульбах картоплі вона виявлена у максимальній кількості головним чином у вічках, а у плодів – у насінні. Стимулююча дія ІОК проявляється у збільшенні розмірів клітин за рахунок їх розтягування. Вона викликає партенокарпію у плодів, затримує опадання листя і зав'язі.

Гібереліни - похідні флюоренового ряду. Краще вивчена гіберелева кислота. Всього зараз нараховується більше тридцяти гіберелінів. Вони синтезуються в листках і коренях. Стимулюють ріст рослин у довжину, сприяють зав'язуванню плодів, на відміну від ауксинів стимулюють квітування, підсилюють ріст ягід безнасіневих сортів винограду, прискорюють вихід насіння із стану спокою.

Цитокініни - похідні головним чином пуринів. Термін цитокініни був для позначення хімічних речовин, стимулюючих клітинний поділ або цитокінез. Вони синтезуються у коренях і разом з током води транспортуються по рослині. Стимулюють ділення клітин, надходження поживних речовин до листків, підсилюють проростання у темноті, активізують ріст рослин.

З природних інгібіторів слід відзначити абсцизову кислоту. Вона пригнічує поділ клітин, ріст стебел у довжину, розпускання бруньок, проростання насіння і бульб, викликає опадання листя.

Поряд з абсцизовою кислотою – сполукою терпеноїдної природи – в рослинах присутні й інші речовини – інгібітори. За хімічною

природою вони переважно відносяться до полі фенолів (корична, кумарова, кавова кислоти). Так як і абсцисова кислота, вони пригнічують ростові процеси і інгібують ріст, але їхня дія проявляється при більш високих концентраціях.

В меристемах, які знаходяться в стані спокою, інгібітори домінують над фітогормонами, при проростанні вміст інгібіторів, навпаки, в мінімумі, а фітогормонів – у максимумі.

4. БІОХІМІЯ ДОЗРІВАННЯ ТА ЗМІНИ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПЛОДІВ ТА ОВОЧІВ

Плодам і овочам, як будь-яким біологічним об'єктам, властиві період росту і розвитку, досягання, спокій, дозрівання, проростання, старіння.

Досягання – плоди і овочі закінчують цикл свого розвитку на материнській рослині, досягаючи біологічної зрілості.

Дозрівання – продовження тих же процес обміну речовин в плодах і овочах, що і при досягання, але після збирання і тривалого зберігання.

В розвитку різних видів плодів, починаючи від запліднення, можна виділити п'ять періодів:

1. Період ділення клітин. Цей період починається з часу запліднення і продовжується 3-4 тижні. Плід росте і розвивається шляхом утворення дедалі більшої кількості нових клітин.

2. Період розтягнення клітин і накопичення споживчих речовин. В цей період клітини утворюються тільки в шкірочці плоду.

Клітини м'якуша ростуть, в їх вакуолях накопичуються поживні речовини, збільшується розмір плодів.

3. Період досягання має велике значення не тільки з економічної, але і з біологічної точки зору. Поряд з швидкою зміною процесів обміну речовин плоди набувають забарвлення. Концентрація соку в плодах підвищується і утворюються ароматичні речовини. Плоди, які не потребують додаткового дозрівання, знімають у кінці цього періоду.

4. Період споживчої зрілості. Біологічно цей процес практично не відрізняється від попереднього. Для нього характерне розм'якшення тканин плоду і набуття повного аромату.

5. Період перезрівання. Більшість плодів в цей період втрачають аромат і терпкість. Плоди позбуваються характерного смаку, тканини м'якуша мацерують, обмін речовин уповільнюється.

Величина плоду має суттєвий вплив на розмір врожаю і його якість. Під ростом розуміють зміну його розміру, тоді як розвиток плоду означає якісні зміни, які проходять в ньому. Розвиток плоду пов'язаний з утворенням різних тканин, а також з тими змінами, які в ньому відбуваються.

Забарвлення плодів – важлива якісна ознака, що суттєво впливає на їх товарну цінність. Розрізняють основне і покривне забарвлення плодів. Зміна першого залежить від ступеня розвитку плоду, тоді як друге характеризує ступінь його освітлення. Зміна забарвлення пов'язана з клімактеричним підйомом дихання і розпадом хлорофілу, внаслідок чого поступово зникає зелений колір і проявляються інші тони. В зміні забарвлення плодів найбільшу роль відіграють дві групи барвних речовин

– каротиноїди і антоціани. Каротин зумовлює жовте і оранжеве забарвлення (абрикос, морква), а антоціани – червоне (капуста червоноголова, квіти, яблука).

При настанні клімактеричного підйому дихання або початку досягання повністю змінюється обмін речовин в плодах, починаються процеси розпаду. Ці зміни мають велике значення, оскільки плоди при цьому набувають характерного аромату, смаку, розм'якшення м'якуша.

Досягання плодів супроводжується утворенням газу етилену. Давно відомо, що етилен є ендogenousним стимулятором досягання плодів, який впливає на інтенсивність їх дихання.

На початкових етапах досягання вміст етилену поступово підвищується і, досягнувши повного максимуму, зменшується.

Визначено, що місцем утворення етилену у плодах є м'ясистий оплодень. Чим раніше утворюється етилен, тим швидше розвивається і завершується процес досягання. Цим в значній мірі пояснюється різниця між ранньо- і пізньостиглими сортами. На утворення етилену великий вплив має рівень ауксинів. Чим їх більше, тим менше утворюється етилену. Відповідно, в молодих активно ростучих і багатих ауксином плодах етилену менше. В міру припинення росту плодів і збіднення їх ауксинами вміст етилену підвищується. Витримування плодів у середовищі з невеликою кількістю етилену стимулює процес досягання і на цьому оснований метод штучного їх дозрівання.

Етилен діє не тільки на дозрівання перикарпію плоду, а й на насіння, яке розташоване в ньому, прямо або непрямо етилен викликає розпад хлорофілу, завдяки чому зелені плоди швидше набувають характерного для них забарвлення. Етилен прискорює початок

клімактеричного підйому дихання, за яким настає швидке дозрівання плодів, він також підсилює проникність клітинних мембран і тим самим впливає на весь клітинний метаболізм.

Окрім етилену утворюються й інші ароматичні сполуки. У широкому розумінні до них відносяться також і компоненти, які визначають смак плодів, але вони в багатьох випадках мають аналогічний хімічний склад і структуру.

До летких і нелетких хімічних компонентів, виявлених у складі ароматичних речовин, входять вуглеводи, альдегіди, кетони, спирти, органічні кислоти, ефіри та деякі інші сполуки.

При досяганні плодів вміст вуглеводів збільшується, хоча частково вони використовуються на процеси дихання, знижується вміст кислот.

Крохмаль (головний продукт асиміляції) відіграє значну роль у змінах хімічного складу плодів. В процесі росту і розвитку плодів зерняткових культур вміст крохмалю в них зростає. Найбільше його буває у період, що передує досягання. В цей час всі частини плоду містять крохмаль. У процесі досягання відбувається гідроліз, тому вміст крохмалю в плодах знижується, а при дозріванні їх він і зовсім зникає з тканин. Передусім крохмаль зникає з тканин навколо насіннєвої камери та біля плодоніжки, потім – з основної частини м'якуша, а найдовше він зберігається під шкірочкою. По мірі досягання плодів крохмаль повністю перетворюється на цукор. Вміст цукру в плодах постійно збільшується, але співвідношення вмісту різних цукрів змінюється. В зв'язку з підсиленням дихання в період клімактерика цукри у плодах витрачаються інтенсивніше, ніж утворюються. Протопектин

перетворюється у водорозчинний пектин, клітини легко відділяються одна від одної, плоди розм'якшуються і можуть набувати кашоподібної консистенції. Щільність плодів залежить не тільки від розпаду пектину, але і від товщини стінок та їх щільності.

В останні дні перед досяганням різко знижується вміст яблучної кислоти, особливо в теплу погоду. Лимонна кислота розпадається меншою мірою, тому плоди, які мають цю кислоту (смородина, цитрусові), зберігають кислий смак. Цінність плодів залежить від вмісту в них як цукрів, так і кислот.

В залежності від здатності дозрівати при зберіганні плоди і плодові овочі поділяються на три головні групи.

Перша група. Плоди і овочі, які досягають тільки на материнських рослинах, називаються недозріваючими. До їх числа відносять більшість плодів кісточкових і ягідних культур, кавун, перець, баклажани. Зібрані недостиглими, вони не поліпшують своїх споживчих властивостей, в кращому випадку тільки розм'якшуються. Для транспортування і короткочасного зберігання їх знімають у початковій стадії досягання.

Друга група. Сюди відносять плоди, які можуть достигати на материнській рослині, а також дозрівати після знімання: літні сорти яблук і груш, абрикоси, персики, суниці, дині, огірки і томати.

Третя група. До цієї групи відносять плоди, що дозрівають при зберіганні. Особливістю їх є те, що при певних кліматичних умовах їх не можна залишати на дереві для повного досягання. До цієї групи належать лежкі сорти яблук і груш. Їх знімальна стиглість не співпадає з споживчою.

Ступінь зрілості – показник, який характеризує споживчі властивості і здатність продукції до тривалого зберігання і доведення її при цьому до споживчої стиглості.

Ступінь зрілості плодів та овочів поділяють на такі групи:

- 1. Знімальна стиглість** – плоди та овочі повністю сформовані за розміром, мають характерне для культури та сорту забарвлення, але досить щільний м'якуш і у подальшому здатні набувати повного смаку і аромату при тривалому зберіганні.
- 2. Технічна стиглість** – у плодів та овочів найкращі анатомічні, фізіологічні параметри для їх технічної обробки.
- 3. Споживча стиглість** – плоди та овочі набули своїх найкращих якостей і можуть безпосередньо використовуватись для споживання у свіжому вигляді.
- 4. Біологічна стиглість** – коли повністю сформоване і достигле насіння, здатне наступного року дати життя новій рослині, а оплодень перезріває і відмирає.