

**О. С. КОРНЕЕВА, С. Ф. ЯКОВЛЕВА
Т. В. СВИРИДОВА, Г. П. ШУВАЕВА, Е. А. МОТИНА,
О. Л. МЕЩЕРЯКОВА, О. Н. ОЖЕРЕЛЬЕВА**

КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ ПО БИОХИМИИ

**ВОРОНЕЖ
2019**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ФГБОУ ВО
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

**О. С. КОРНЕЕВА, С. Ф. ЯКОВЛЕВА
Т. В. СВИРИДОВА, Г. П. ШУБАЕВА, Е. А. МОТИНА,
О. Л. МЕЩЕРЯКОВА, О. Н. ОЖЕРЕЛЬЕВА**

КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ ПО БИОХИМИИ

**Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия**

**ВОРОНЕЖ,
2019**

УДК 577.1 (076.5)

ББК Е7я7

К11

Научный редактор профессор О. С. КОРНЕЕВА

Рецензенты:

кафедра химии Воронежского государственного
педагогического университета;

д-р с.-х. н. Т. Н. ТЕРТИЧНАЯ

(Воронежский государственный аграрный университет
им. императора Петра I)

Печатается по решению

редакционно-издательского совета

Воронежского государственного университета инженерных технологий

Краткий курс лекций по биохимии [Текст]: учеб. пособие /
К11 О. С. Корнеева, С. Ф. Яковлева, Т. В. Свиридова [и др.]; Воронеж. гос.
унив. инженерных технологий – Воронеж: ВГУИТ, 2019. – 127 с.

ISBN 978-5-00032-431-8

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлениям подготовки 19.03.01 – Биотехнология, 19.03.03 – Продукты питания животного происхождения; 19.03.02 – Продукты питания из растительного сырья; 19.03.04 – Технология продуктов общественного питания. Дисциплина “Биохимия” относится к общеобразовательным дисциплинам базовой части ОП. В пособии рассмотрены основные вопросы статической и динамической биохимии.

1903010000 – 37
К — Без объявл.
ОК2(03) – 2019

ISBN 978-5-00032-431-8

УДК 577.1 (076.5)
ББК Е7я7

© Корнеева О. С., Яковлева С. Ф.,
Свиридова Т. В., Шуваева Г. П.,
Мотина Е. А., Мещерякова О. Л.,
Ожерельева О. Н., 2019
© ФГБОУ ВО «Воронеж. гос.
ун-т инж. технол.», 2019

Оригинал-макет данного издания является собственностью Воронежского государственного университета инженерных технологий, его воспроизведение (воспроизведение) любым способом без согласия университета запрещается.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение в дисциплину.....	5
Раздел 1. Статическая биохимия.....	9
Глава 1. Строение, функции и свойства белков.....	9
Общая характеристика белков	9
Молекулярная масса белков	11
Коллоидное состояние белковых растворов, растворимость, осаджение денатурация.....	12
Белки – амфотерные электролиты	14
Аминокислотный состав белков. Реакционная способность белковой молекулы.....	15
Физико-химические свойства аминокислот, входящих в состав белков	16
Классификация аминокислот.....	18
Структура белковой молекулы.....	20
Классификация белков.....	24
Глава 2. Нуклеиновые кислоты	25
Нуклеотиды. Строение и функции в организме.....	25
Рибонуклеиновая кислота. Строение и функции в организме	27
Дезоксирибонуклеиновая кислота. Строение и функции в организме.....	28
Глава 3. Ферменты.....	30
Ферменты – биологические катализаторы.....	30
Химическая природа ферментов. Активный центр ферментов	31
Механизм ферментативного катализа.....	32
Кинетика ферментативных реакций.....	35
Влияние физико-химических факторов на активность ферментов.....	39
Классификация ферментов.....	43
Характеристика отдельных классов ферментов.....	45
Глава 4. Витамины.	55
Глава 5. Углеводы и их ферментативные превращения	65
Классификация углеводов.....	65
Моносахариды и их ферментативные превращения.....	66
Полисахариды I порядка.....	69

Полисахариды II порядка и их превращения.....	73
Глава 6. Липиды.....	85
Общая характеристика и классификация липидов.....	85
Строение и свойства простых и сложных липидов.....	87
Раздел 2. Динамическая биохимия.....	91
Глава 7. Обмен веществ и энергии в живых системах..	91
Обмен углеводов.....	94
Дыхание. Цикл трикарбоновых кислот.....	98
Окислительное фосфорилирование.....	103
Синтез углеводов. Глюконеогенез.....	105
Синтез полисахаридов.....	108
Глава 8. Обмен липидов.....	109
Катаболизм жиров.....	109
Синтез жиров	112
Глава 9. Обмен белков.....	117
Синтез аминокислот.....	117
Биосинтез белков в организме.....	119
Катаболизм белков и аминокислот.....	122
Пути распада аминокислот	122
Синтез мочевины. Орнитиновый цикл.....	124
Библиографический список.....	127

ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ

Биохимия (греческое *bios* - жизнь) - это наука о молекулярных основах всего живого. Она изучает химический состав живых организмов, превращение проходящих через них потоков веществ и энергии, которое осуществляется в процессе метаболизма и жизнедеятельности вообще.

Необходимость изучения химического состава и строения основных структур живой клетки и организмов, особенностей химических превращений в них возникло в далеком прошлом. Она была вызвана насущными практическими задачами развития сельского хозяйства и перерабатывающей его продукцию промышленности, медицины, а также логикой развития самой природы. В настоящее время биохимия ставит перед собой главную задачу - определить, каким образом неживые молекулы, входящие в клетку, взаимодействуют друг с другом и поддерживают живое состояние этой клетки.

Возникнув на стыке органической химии и физиологии, биохимия не стала неким механическим их объединением. Если органическая химия изучает строение и свойства химических соединений, а физиология - физическую сущность биологических явлений, то для биохимии основным является выяснение взаимосвязи между химической структурой веществ и их функциями, закономерностей превращения веществ и энергии в живой клетке и механизмов их регуляции, молекулярных механизмов переноса генетической информации. С этой точки зрения биохимия является базисом для развития таких научных направлений, как молекулярная биология, бионанотехнологии, генетическая инженерия, геномика, протеомика и др.

С методологической точки зрения выделяют статическую и динамическую биохимию. *Статическая биохимия* изучает химический состав и строение биологически активных веществ, входящих в клетку. Важнейшей задачей *динамической биохимии* является изучение обмена веществ, или метаболизма живой клетки. Обмен веществ - это совокупность двух взаимоисключающих и взаимодополняющих друг друга противоположных, гармонически сочетающихся процессов - синтеза (анаболизма) и

разложения (катаболизма) веществ. Это – основное свойство живых организмов. Он представляет собой совокупность химических реакций, в результате которых из относительно простых веществ окружающей среды образуется новое клеточное вещество и энергия. Через живую клетку проходят огромные потоки веществ и энергии, что обуславливает непрерывную связь живого организма с внешней средой.

Обмен веществ в живой клетке неотделим от энергетического обмена. Синтез веществ живого организма, сложность его структуры невозможны без затраты энергии, которую организм черпает из окружающей среды вместе с питательными веществами. Свободная энергия, поступающая в клетку, преобразуется в энергию химических связей самой клетки и при разложении этих веществ вновь возвращается в окружающую среду.

Как самостоятельная область научных знаний биохимия начала развиваться около ста лет назад в связи с осознанием того факта, что процессы, протекающие в живой клетке, могут быть объяснены с позиций точных наук - химии и физики. Термин “биохимия” был предложен Нейбергом в 1903 году. В течение последних 50 лет биохимия преобразовалась в крупную науку, с развитием которой возникли такие направления, как биохимия человека, биохимия животных, биохимия растений, энзимология (наука о биологических катализаторах - ферментах), техническая биохимия.

Исключительно большая роль принадлежит биохимии в промышленной и пищевой биотехнологиях, в технологиях пищевых продуктов из растительного и животного сырья. Следует подчеркнуть, что любая технологическая операция при производстве продукта либо основана на биохимических или физико-химических процессах, либо обе эти категории процессов тесно взаимосвязаны между собой.

Различные заболевания человека также сопровождаются нарушениями в биохимических реакциях процесса обмена веществ, поэтому важно выяснить причины и возможности их устранения.

Цель возделывания сельскохозяйственных растений - получение определенных химических соединений: белков, жиров,

крахмала, сахара, витаминов, которые используются в питании человека или служат сырьем для перерабатывающей промышленности. Для управления развитием растений и оказания влияния на биосинтез целевых веществ, надо глубоко изучить метаболические пути их биосинтеза и сопряженных с ним процессов, иными словами, нужно хорошо представлять биохимические закономерности обмена веществ растительного организма. Так, например, особое внимание заслуживает глубокое изучение влияния различных факторов на синтез биологически активных веществ микроорганизмами, сахарозы – в сахарной свекле, крахмала – в картофеле, жира - в подсолнечнике, синтез и биологическое качество белков пшеницы. То же самое можно сказать и об увеличении продуктивности животноводства.

По А.И. Опарину, большинство отраслей пищевой промышленности имеют три основные стадии: 1) хранение сырья; 2) механическая или любая иная физическая обработка сырья; 3) ферментация.

Основным биохимическим процессом *при хранении* сырья является дыхание. Семена хлебных культур, клубни картофеля, корни сахарной свеклы - это живые организмы. Интенсивность дыхания тесно связана с состоянием хранящегося объекта, с условиями окружающей среды. При дыхании происходит трата ценных питательных веществ, достигающая внушительных размеров, снижение качества сырья. Достаточно привести пример по хранению корней сахарной свеклы. Известно, что в результате гидролиза сахарозы и биополимеров в конце сезона сахарования существенно снижается выход сахара из перерабатываемой свеклы. Об этом будет более подробно сказано далее. Аналогичную картину можно нарисовать при хранении картофеля, семян хлебных злаков, муки, круп.

На практике при хранении стремятся создать такие условия, при которых хранящееся сельскохозяйственное сырье оставалось бы живым, а обмен веществ в нем подавлен. Такое со-

стояние известно под название *анабиоз*. С технологической точки зрения это наиболее рациональный метод хранения, поскольку он ведет к сокращению потерь ценных питательных веществ и к подавлению деструктивных процессов. Важными факторами, с помощью которых живой объект переводят в состояние анабиоза, являются температура и влажность хранящегося объекта.

Механическая или любая иная физическая обработка сырья включает его дробление, измельчение, размалывание, тепловое воздействие. Если при хранении сырье имеет внутреннюю регуляцию биохимических реакций, то после такой обработки нарушается взаимосвязь и действие саморегулирующих систем, создается новое соотношение биохимических процессов; эти процессы протекают разрозненно, несогласованно и главное - резко возрастает действие гидролитических ферментов.

Третья стадия - *ферментация* - важнейшая в технологии пищевых продуктов. Именно на этой стадии формируются качество, вкусовые достоинства пищевого продукта, его выход из перерабатываемого сырья. Хотя она условно и выделена в отдельную стадию, однако она может тесно переплетаться со второй стадией. На этих стадиях осуществляется перевод заключенных в сырье веществ в легкоусвояемую форму (мукомолье, хлебопечение), сообщается продукту удобная для сохранения и потребления форма (сахар, крупы, крахмал, молочные, мясные, овощные консервы). Задача технолога на третьей стадии - направить ферментативные реакции в нужную сторону, подавить побочные процессы, создать оптимальные условия для основных процессов. Важнейшими рычагами, которые здесь используются, являются температура, pH среды, влажность, время, аэрация и прочее.

Таким образом, роль биохимии в биотехнологии, технологии пищевых продуктов исключительно велика. Она имеет определенное значение в совершенствовании технологических процессов, в создании новых схем и принципов переработки сырья.

РАЗДЕЛ 1. СТАТИЧЕСКАЯ БИОХИМИЯ

ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ, ФУНКЦИИ И СВОЙСТВА БЕЛКОВ

Общая характеристика белков

Белки, или протеины, – высокомолекулярные органические соединения со строго определенным элементарным составом, распадающиеся при гидролизе до аминокислот. Количество белков в клетке составляет около 50 % сухих веществ. Элементарный состав белков представлен в табл.1.1.

Таблица 1.1

Элементарный состав белков

Элемент	Содержание, %
Углерод	50,0-55,0
Азот	15,5-18,5
Кислород	21,0-23,0
Водород	6,5-7,5
Кальций	0,3-0,5
Сера	менее 1,0
Фосфор	0,5-1,5
Железо и марганец	Микроколичества

Основными элементами белка, образующих его структуру, являются углерод, азот, кислород и водород благодаря их уникальным свойствам:

- образуют прочные ковалентные связи;
- легкие (имеют маленькую молекулярную массу);
- углерод, азот и кислород образуют и одинарные, и двойные связи, благодаря чему они обуславливают разнообразие свойств белка;
- углерод способен образовывать прочные четырехмерные каркасы.

Структурными единицами (блоками) являются аминокислоты, последовательность расположения которых определяет физико-химические свойства и биологическую функцию белка.

В живых организмах содержится большое разнообразие белковых структур высоко упорядоченных во времени и пространстве. В одной клетке могут находиться сотни различных

видов этих макромолекул, играющих первостепенную роль в ее структуре и функциях. К белкам относятся ферменты – биологические катализаторы, занимающие центральное место в обмене веществ. Белки являются молекулярными инструментами, при помощи которых реализуется генетическая информация. Без белков, в частности ферментов, ДНК не может реплицироваться, самовоспроизводиться, т.е. лишена способности передавать генетическую информацию.

В организме белки выполняют следующие функции:

- каталитическую (ферментативную) – без неё не протекает ни одна биохимическая реакция в живой клетке;
- регуляторную – обеспечивают регуляцию и интеграцию клеточного обмена веществ. Например, инсулин регулирует углеводный, белковый, жировой обмены;
- транспортную – связывание и транспорт веществ между тканями и через мембраны. Например, гемоглобин – белок, связывающий кислород воздуха и доставляющий его к различным тканям;
- сократительную – осуществляют преобразование свободной химической энергии в механическую работу. Эту функцию выполняют белки мышечной ткани миозин и актин;
- структурную – участвуют в построении различных мембран (плазматических, митохондриальных). Например, белки, обеспечивающие прочность опорных тканей: коллаген – структурный элемент опорного каркаса костной ткани, хрящей, сухожилий; кератин – основа шерсти, волос, копыт, рогов и т.д.;
- защитную – эту функцию выполняют иммуноглобулины (антитела), они обладают способностью обезвреживать бактерии, вирусы, чужеродные белки, попавшие в организм, например, лизоцимы, интерфероны и др.
- резервную – использование белков в качестве запасных материалов для питания развивающихся клеток. Например, проламин, глютелины – белки хлебных культур, альбумин – яичный белок и т.д. Резервные белки являются важнейшими компонентами растительной и животной пищи.

Содержание белка в различных продуктах неодинаково табл. 1.2.

Таблица 1.2

Содержание белка в продуктах питания

Продукты	Массовая доля, %
Мясо, рыба	Менее 20,0
Яйцо	Менее 12,0
Овощи и фрукты	0,5-1,7
Молоко	2,9-4,0
Творог	3,0-8,0
Мучные изделия	12,0-17,0
Зернобобовые растения	22,0-23,0

Потребности человека в белке удовлетворяется на 57 % за счет белка зерновых, на 23 % - за счет белка клубеньковых и бобовых культур, животный белок составляет 20 % потребляемого белка.

Молекулярная масса белков

Белки являются высокомолекулярными соединениями. Молекулярная масса их колеблется от 10^4 - 10^7 Да. Например, фермент рибонуклеаза имеет молекулярную массу 12500, каталаза – 500000. Существуют различные методы определения молекулярной массы белков.

Метод диффузии основан на способности веществ диффундировать в какую-либо жидкость. Растворы белков с известной (M_1) и неизвестной (M_x) молекулярной массой пропускают через мембрану. Белки с различной молекулярной массой диффундируют в жидкость с различной скоростью. Чем выше скорость диффузии белка, тем меньше его молекулярная масса.

$$\frac{M_1}{M_x} = \frac{D_x}{D_1},$$

где D_1 и D_x – коэффициент диффузии белка с известной и неизвестной молекулярной массой соответственно.

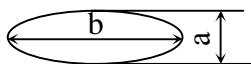
Недостаток данного метода заключается в том, что необходимо иметь очищенные растворы белков.

Метод ультрафильтрации. Берут набор молекулярных “сит” или мембран, имеющих различный диаметр пор, и пропускают через них раствор белка. Белок, молекулярная масса

которого больше диаметра пор мембраны, задерживается на этой мембране. Белок с меньшей молекулярной массой проскакивает через неё и попадает на следующую мембрану с меньшим диаметром пор. Этот метод позволяет разделить белки по молекулярной массе.

Метод гель-фильтрации основан на том, что скорость прохождения молекул через колонку, заполненную гелем, прямо пропорциональна его молекулярной массе. Нанесенные на колонку соединения (в виде раствора в подвижной фазе) начинают взаимодействовать с гранулами геля, проникая в объем гранул через поры, что замедляет прохождение этих соединений по колонке. Молекулы меньших размеров легче проникают в объем гранулы через поры, что замедляет их движение. Молекулы с размерами большими, чем размеры пор, совсем не будут проникать в гранулы и в виде раствора в подвижной фазе просто пройдут через колонку.

По форме белковые молекулы могут быть: шаровидные, нитевидные, в виде эллипса. Форма белковой молекулы или степень глобулярности белка определяется отношением большой оси молекулы (b) к малой оси (a). Если $b/a=1$, то белки шаровидные – глобулины (растительные белки), если $b/a=4$ белки эллипсоидные – альбумины (белок куриного яйца), $b/a=200$ нитевидные - фибриллярные белки (эластин, коллаген).



Коллоидное состояние белковых растворов, растворимость, осаждение, денатурация

Коллоидными являются растворы, размер частиц которых составляет 0,001-0,10 мкм. О коллоидном характере белковых растворов свидетельствует эффект Тиндаля. Если перед источником света поместить экран со щелью, раствор соли или белка, затем темный экран и пропустить его через щель и раствор соли, то размер щели на темном экране будет таким же, как и в начальный момент. При прохождении света через раствор белка, лучи света отражаются от его молекул, рассеиваются и на противоположном экране образуется пятно большего размера. Это свидетельствует о том, что растворы белков являются коллоидными.

Специфическими свойствами белков являются растворимость, осаждение и денатурация. *Гидрофильность белков* (растворимость) – способность связывать на своей контактной поверхности воду. Гидрофильные свойства белков обусловлены тем, что на поверхности белковой молекулы имеются ионизирующие группы:



карбоксильная (-COOH) – притягивает 4 молекулы воды, амино-группа (-NH₂) – притягивает 2 молекулы воды.

Водные растворы белков устойчивы, так как белковая глобула окружена гидратной оболочкой. Таким образом, гидрофильность белков представляет собой следствие действия электростатических сил притяжения, развивающихся между ионными и полярными группами белковой молекулы и диполями воды.

Если к раствору белка добавить какую-либо нейтральную соль [(NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, NaCl], то частицы белка слипаются, раствор мутнеет и белок выпадает в осадок. Механизм осаждения состоит в том, что катионы и анионы вносимой в раствор белка соли интенсивно гидратируются диполями воды. Между гидрофильной поверхностью белковой молекулы и ионами соли развивается конкуренция за обладание молекулами воды. Более мощные электростатические силы соли снимают гидратную оболочку с поверхности белковой молекулы. Лишенные гидратных оболочек белковые молекулы при броуновском движении сталкиваются между собой, агрегируются и выпадают в осадок. При внесении и нейтральной соли снижается также диэлектрическая проницаемость воды. Процесс осаждение белков нейтральными солями называется высаливание.

Осаждать белки можно также некоторыми органическими растворителями (ацетон, этанол, изопропанол, пропанол), обладающими сильной гидратационной способностью.

Физический смысл осаждения заключается в том, что происходит разрушение гидратной оболочки, в результате чего белок выпадает в осадок. Если к образовавшемуся осадку добавить достаточное количество воды, то белок снова растворится,

при этом он не утрачивает своих первоначальных физико-химических свойств. Таким образом, осаждение – обратимый процесс.

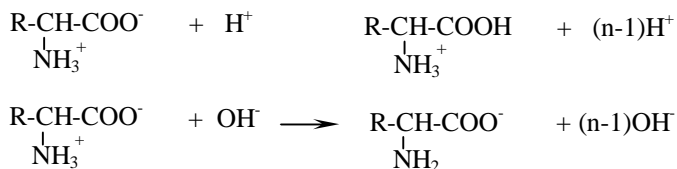
Денатурация – любое негидролитическое разрушение конформационной структуры белка, приводящее к изменению его физико-химических свойств. При этом происходит разрушение третичной структуры белка и потеря всех его первоначальных физико-химических свойств. Денатурацию вызывают следующие факторы:

- физические: интенсивное механическое встряхивание, высокая температура, ультразвук, ультрафиолетовое и ионизирующее излучения;
- химические: концентрированные кислоты и щелочи, соли тяжелых металлов, мочевины, танин, ди- и трихлоруксусная кислота и др.

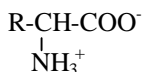
Денатурация является необратимым процессом. Её широко применяют в пищевой промышленности: при приготовлении кремов, выпечки хлеба, варки мяса, яиц, рыбы. Денатурированные белки легче усваиваются организмом человека.

Белки – амфотерные электролиты

Амфотерность – способность веществ проявлять свойства как кислоты, так и основания. Амфотерный характер белка обусловлен его химическим строением. Если раствор белка поместить в кислую среду, то он приобретет положительный заряд, в щелочную – отрицательный.



В водных растворах белок находится в виде цвиттер-иона:



Можно подобрать такое значение рН среды, при котором белок будет электронейтрален, то есть сумма положительных зарядов на его поверхности равна сумме отрицательных зарядов. Такое значение рН называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Для каждого белка имеется свое значение ИЭТ. В ИЭТ белки обладают минимальной растворимостью, наименее устойчивы и легко выпадают в осадок, не перемешаются в электрическом поле. Всем белкам присущи цветные реакции, указывающие на их химическое строение.

Аминокислотный состав белков. Реакционная способность белковой молекулы

В настоящее время известно около 160 аминокислот и только 20-22 входят в состав белков. От того какие аминокислоты и в какой последовательности входят в состав белков, зависят их физико-химические свойства и функции.

Все аминокислоты, которые входят в состав белков, являются α -аминокислотами. Аминокислоты, вращающие плоскость поляризации вправо, относятся к L-ряду, влево – D-ряду.

А.Я. Данилевский предположил, что соединение отдельных аминокислот в молекуле белка происходит с помощью пептидных связей. В дальнейшем это предположение было обосновано Фишером, который развил полипептидную теорию строения белка. Аминокислоты в молекуле белка соединяются посредством пептидной связи, которая образуется между карбоксильной группой одной аминокислоты и аминогруппой другой. По своей природе пептидная связь ($-\text{CO}-\text{NH}-$) является прочной ковалентной (рис.1.1).

Две аминокислоты могут образовывать 2 дипептида, три – $3! = 3 \cdot 2 \cdot 1 = 6$ трипептидов, четыре – $4! = 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$ полипептида. Реакционная способность белковой молекулы зависит от строения аминокислот, входящих в её состав.

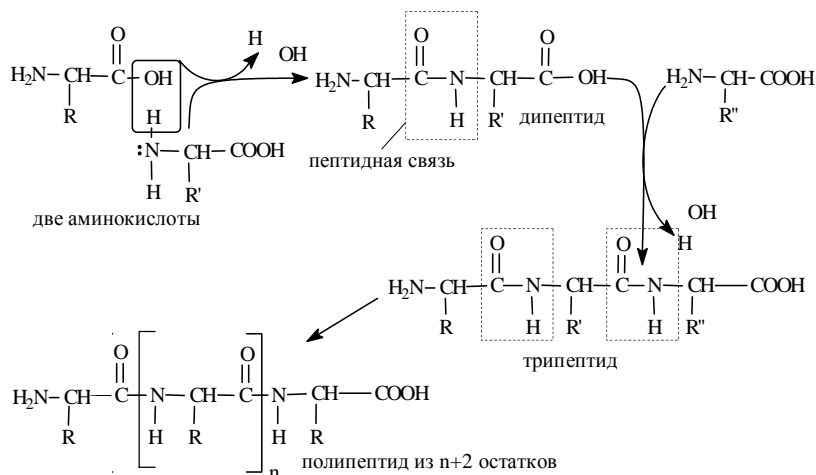
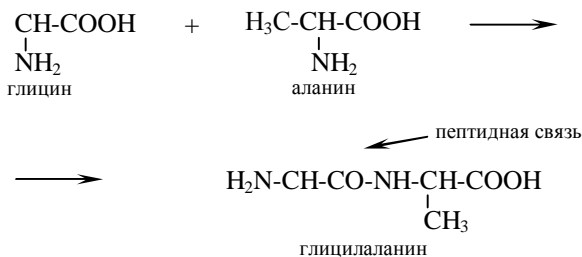


Рис. 1.1. Схема образования пептидной связи

Эти аминокислоты могут образовывать аланилглицин, но это будет уже совершенно новый дипептид с характерными ему свойствами и функциями. Пептидная связь может существовать в кето- и енольной форме.

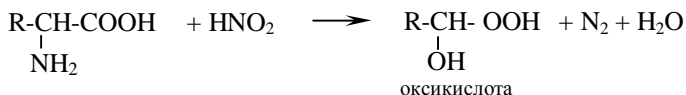
Две аминокислоты при взаимодействии друг с другом образуют дипептид, в названии которого та аминокислота, которая взаимодействует своей карбоксильной группой меняет окончание на -ил.



Физико-химические свойства аминокислот, входящих в состав белков

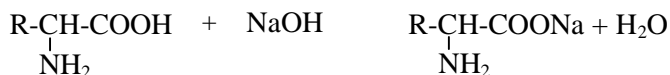
Благодаря наличию карбоксильных и аминных групп аминокислоты участвуют в следующих специфических реакциях.

1. Реакция Ван-Сляйка (с азотистой кислотой):

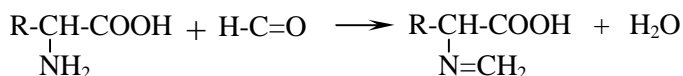


Эта реакция лежит в основе количественного определения аминокислот, которое пропорционально выделившемуся азоту.

2. Взаимодействие со щелочами:

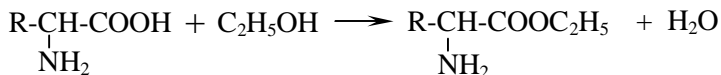


3. Реакция Зёренсена (с формальдегидом):

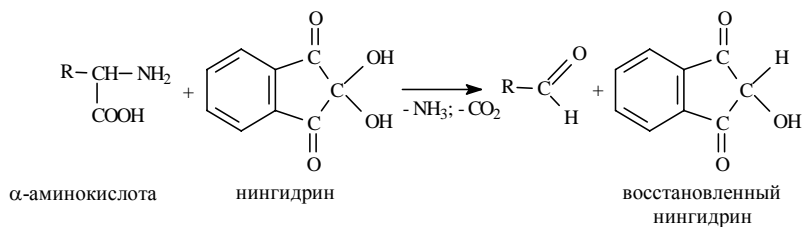


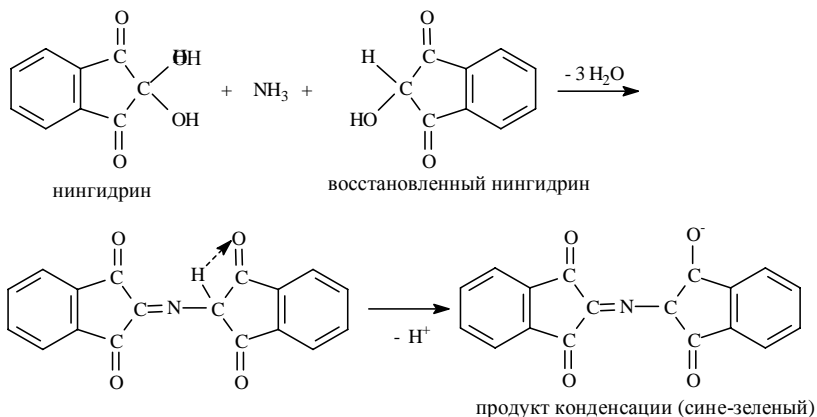
Образовавшееся соединение оттитровывают щелочью. По количеству щелочи можно определить содержание аминокислот или белка. Эта реакция лежит в основе формольного титрования

4. Реакция этерификации (со спиртом):



5. Реакция с нингидрином





6. Реакция Майера (реакция меланоидинообразования)

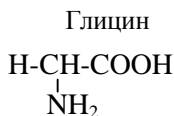
Меланоидины – окрашенные соединения, образующиеся в результате взаимодействия белков с восстановленными сахарами и альдегидами при высокой температуре. Эта реакция обуславливает цвет корки хлеба, цвет пива.

Классификация аминокислот

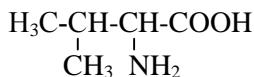
Характерные свойства отдельных аминокислот определяются природой радикала R. В зависимости от его строения аминокислоты подразделяются на ациклические и циклические.



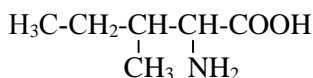
1. Моноаминомонокарбоновые:



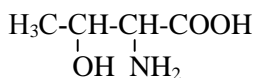
Валин



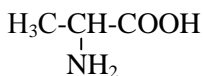
Изолейцин



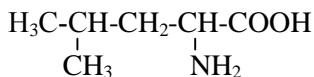
Треонин



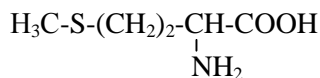
Аланин



Лейцин

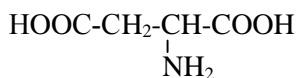


Метионин



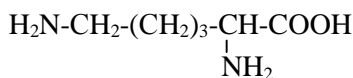
2. Моноаминодикарбоновые:

Аспарагиновая кислота



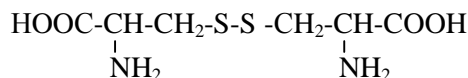
3. Диаминомонокарбоновые:

Лизин



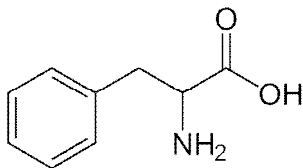
4. Диаминодикарбоновые:

Цистин (из 2 молекул цистеина)



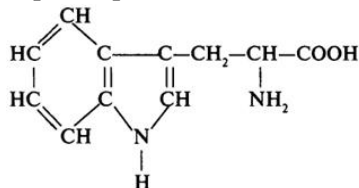
5. Гомоциклические:

Фенилаланин



6. Гетероциклические:

Триптофан



Восемь из всех аминокислот: валин, треонин, лейцин, изолейцин, метионин, лизин, фенилаланин, триптофан относятся к незаменимым, так как они не синтезируются в организме человека, а поступают извне с пищей. Пищевая ценность белков характеризуется содержанием в них незаменимых аминокислот.

В мировой практике принято пищевую ценность белков сравнивать с пищевой ценностью казеина молока и яичного альбумина, так как они являются полноценными, содержат все незаменимые аминокислоты в достаточном количестве. Белки, содержащие все незаменимые аминокислоты, называются полноценными. В основном это белки животного происхождения. Они содержат все или почти все незаменимые аминокислоты. Большинство растительных белков содержат недостаточное их количество (одну или несколько). Например, белки злаковых культур и продукты из них неполноценны по лизину, метионину, треонину. В белке картофеля, ряда бобовых не хватает метионина и цистина (60-70 % оптимального количества). Микробные белки близки по составу к белкам животного происхождения.

По усвояемости и пищевой ценности белки характеризуются следующими показателями: белки мяса и рыбы – 90 %, пшеницы и ячменя – 60-70 %, бобовых культур около 70 %.

Чтобы определить аминокислотный состав белков, проводят его гидролиз и анализируют состав гидролизата.

Структура белковой молекулы

Все белки как минимум имеют три уровня структуры, некоторые – четыре. *Первичная структура* – каркас белковой молекулы представляет собой полипептидную цепь, состоящую из аминокислот, соединенных пептидными связями (рис. 1.2). В формировании первичной структуры участвуют ковалентные связи. От её строения (аминокислотной последовательности) зависят физико-химические свойства белка.

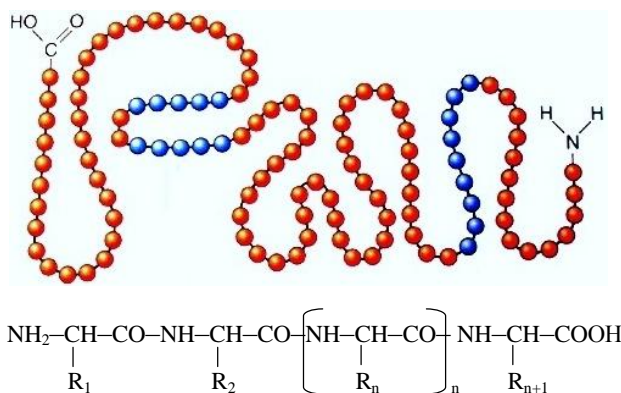


Рис. 1.2. Первичная структура белка

Вторичная структура представляет собой α -спираль, которая возникает в пределах одной полипептидной цепи, или β -складчатую структуру, образующуюся между смежными полипептидными цепями (рис. 1.3). В формировании вторичной структуры участвуют водородные связи, возникающие между электроотрицательными атомами. Водородные связи сами по себе слабые, но в формировании вторичной структуры принимают участие довольно большое их количество; между водородными связями возникает так называемый кооперативный эффект действия, заключающийся в том, что суммарный эффект их совместного действия значительно выше суммы действия водородных связей порознь. Таким образом, водородные связи обеспечивают достаточную стабильность и прочность вторичной структуры.

Третичная структура возникает в результате укладки вторичной структуры в глобулу или клубок (рис. 1.4). В её формировании участвуют ковалентные дисульфидные связи ($-\text{S}-\text{S}-$), которые обуславливают изменение направления полипептидной цепи, скрепляют её отдельные участки; электростатические взаимодействия – ионные связи (солевые мостики $-\text{COO}^-\cdots\text{NH}_3^+$), возникают между N- и C-концевыми аминокислотами; водородные связи; межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы,

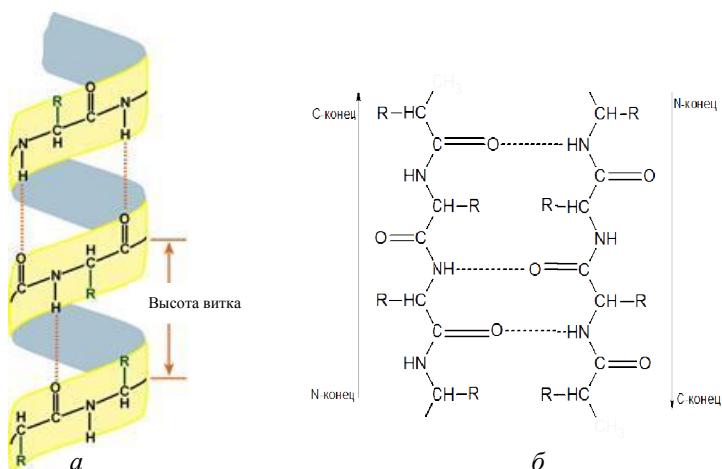


Рис. 1.3. Вторичная структура белка: *а* – α -спираль; *б* – β -складчатая структура

ответственные за окончательное свертывание полипептидной цепи; гидрофобные взаимодействия между радикалами аминокислотных остатков и т.д. Основную роль в образовании третичной структуры играют гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. В водных растворах гидрофобные радикалы стремятся спрятаться от воды, группируясь внутри глобулы, в то время как гидрофильные радикалы в результате гидратации (взаимодействия с диполями воды) стремятся оказаться на поверхности молекулы.

Четвертичная структура (рис. 1.5) – ассоциация нескольких полипептидных цепей, которая образуется за счет нековалентных связей (водородных, ионных, гидрофобных взаимодействий, электростатического притяжения) представляет собой агрегат, состоящий из двух или более мономеров. Каждая полипептидная цепь, участвующая в образовании четвертичной структуры, называется субъединицей или протомером.

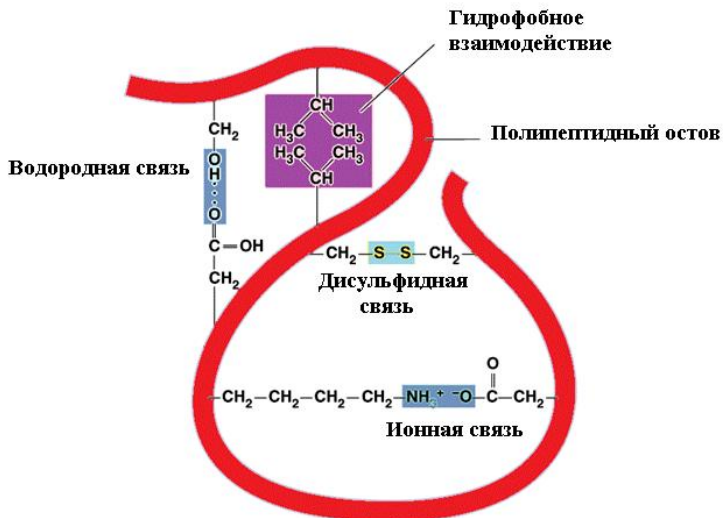


Рис. 1.4. Третичная структура белка

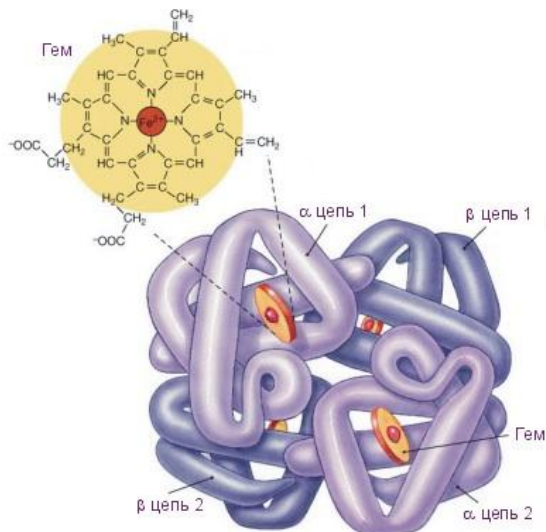


Рис. 1.5. Четвертичная структура белка

Классификация белков

Белки разделяются на две большие группы: простые и сложные. Простые состоят только из остатков α -аминокислот, сложные – содержат также небелковую, или простетическую, группу. В основе классификации простых белков лежит их растворимость.

Альбумины – белки, растворимые в воде. К ним относятся белок куриного яйца – овальбумин, белок молочной сыворотки – лактальбумин.

Глобулины – белки, нерастворимые в воде, но растворимые в солевых растворах (10 % NaCl). Они составляют большую часть масляных культур.

Пропламины – белки, нерастворимые ни в воде ни в солевых растворах, но растворимые в водно-спиртовых растворах, содержащих примерно 70-90 % спирта.

Глютелины – белки, нерастворимые ни в воде, ни в солевых, ни в спиртовых растворах, но растворимые лишь в щелочных растворах (0,2 %-ном растворе щелочи).

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

протамины – белки небольшой молекулярной массы, состоящие на 80 % из щелочных аминокислот и не содержащие серы. Эти белки обнаружены только в сперме (молоке) рыб. По величине молекул протамины – самые малые белки;

гистоны – низкомолекулярные белки основного характера, содержатся в хромосомах клеточных ядер и играют важную роль в образовании структуры хроматина. Гистоны – настоящие белки в их состав входят почти все белковые аминокислоты;

протеноиды – подгруппа фибриллярных белков, содержащихся в опорных тканях животных. Они не растворимы ни в воде, ни в солевых растворах, ни в разбавленных кислотах и щелочах. Они плохо поддаются гидролизу протеолитическими ферментами. К ним относятся, например, коллаген соединительной ткани, кератин волос, шерсти, перьев, копыт, эластин сухожилий и связок, фибрион шелка.

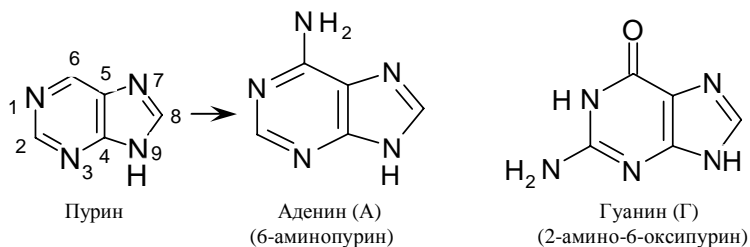
Сложные белки разделяются:

- на липопротеины – соединение белка с каким-либо жироподобным веществом;
- гликопротеины – соединение белка и какого-либо углевода;
- нуклеопотеины – соединение белка с нуклеиновыми кислотами;
- металлопротеины – соединение атомов металлов с белком;
- фосфопротеины – состоят из белка и остатка фосфорной кислоты и т.д.

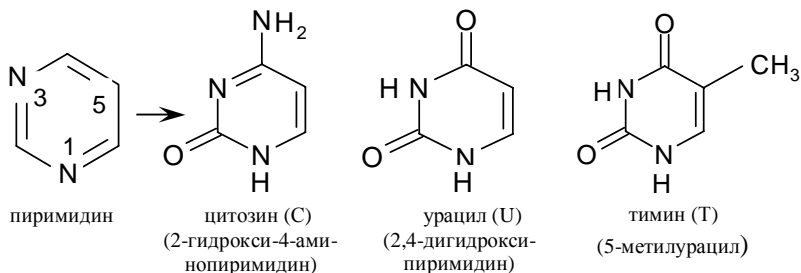
ГЛАВА 2. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеотиды. Строение и функции в организме

Структурной единицей нуклеиновой кислоты является моноклеотид. Моноклеотид в своем составе содержит три компонента: азотистое основание, углевод и фосфорную кислоту. Из азотистых оснований в состав нуклеотидов входят производные пурина и пиримидина. Пуриновые основания:



Сам пурин не входит в состав нуклеотидов. Пиримидиновые основания:



Пиримидин также не входит в состав нуклеотидов. Пуриновые и пиримидиновые основания стимулируют рост растений и микроорганизмов.

Углеводом, входящим в состав нуклеотидов, является пентоза — рибоза или дезоксирибоза. Порядок расположения компонентов в нуклеотиде: азотистое основание, углевод, фосфорная кислота. Строение нуклеиновых кислот можно представить следующим образом:

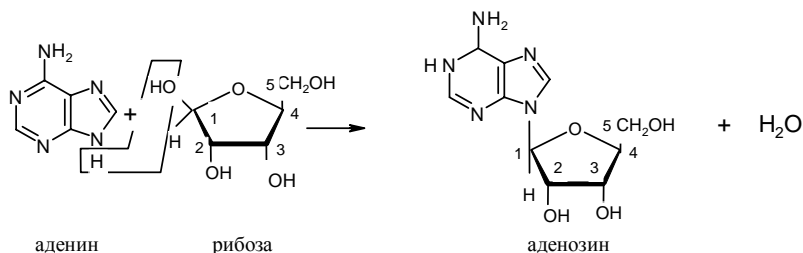
нуклеиновые кислоты → нуклеотид → нуклеозид + остаток H_3PO_4 → азотистое основание + сахар рибоза/дезоксирибоза.

Нуклеозиды – соединения, в которых пуриновые и пиримидиновые основания связаны с сахаром рибозой/дезоксирибозой. Если используются другие азотистые основания, то нуклеозиды будут иметь следующие названия:

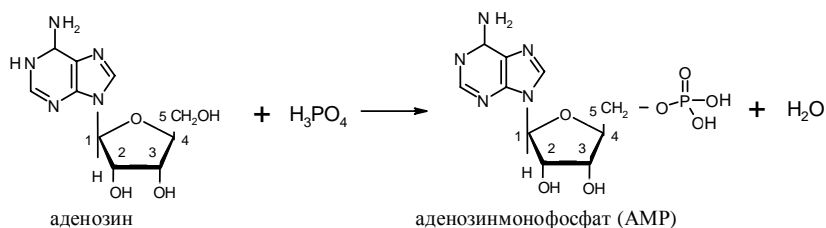
гуанин + рибоза → гуанозин,

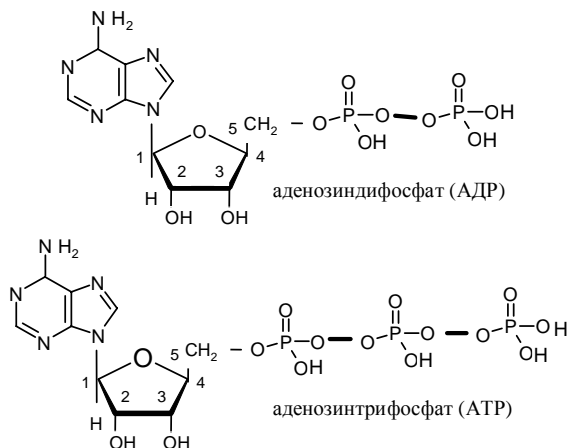
цитозин + рибоза → цитидин,

урацил + рибоза → уридин.



Если к нуклеозиду присоединить остаток фосфорной кислоты, то образуется нуклеотид:





Макроэргическая связь богата энергией, при её разрыве выделяется большое количество энергии, которая в десятки раз больше, чем при разрыве обычной связи, поэтому нуклеотиды являются аккумулятором энергии в живом организме и выполняют следующие функции:

- являются строительными единицами нуклеиновых кислот (ДНК, РНК);
- играют важную роль в энергетическом (фосфорном) обмене, в аккумулировании и переносе энергии;
- являются коферментами и активными простетическим группами окислительно-восстановительных ферментов;
- участвуют в синтезе белков, жиров и углеводов;
- участвуют в обмене веществ.

Рибонуклеиновая кислота. Строение и функции в организме

Рибонуклеиновая кислота (РНК) представляет собой одностороннюю полинуклеотидную цепь, состоящую из нуклеотидов, соединённых кислородным мостиком, образующимся нуклеотида и остатком фосфорной кислоты последующего (рис. 2.1). В состав нуклеотидов РНК из азотистых оснований входят аденин, гуанин, урацил, цитозин и сахар рибоза. РНК локализуется в цитоплазме, поэтому её часто называют цитоплазматической нуклеиновой кислотой.

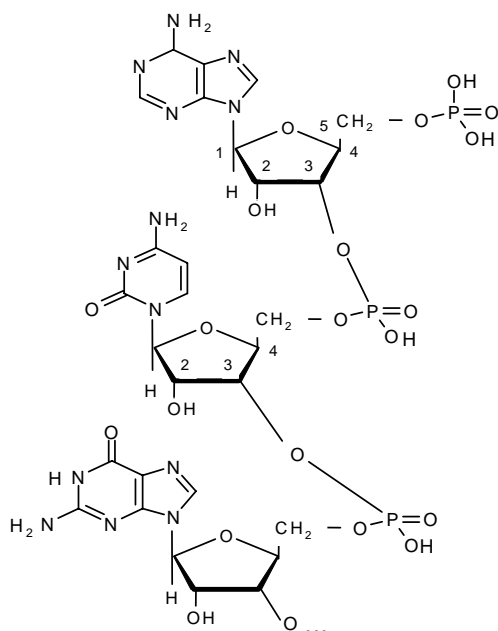


Рис. 2.1. Строение РНК

Молекулярная масса РНК может достигать 1,5-2,0 млн. Самая низкомолекулярная РНК может состоять из 100 нуклеотидных остатков.

РНК может скручиваться в хаотичный клубок или спирализоваться. При температуре 60-70 °С РНК раскручивается. Этот процесс называется плавлением РНК. Клетки содержат три основных типа РНК:

рибосомальную – рРНК. Она входит в состав рибосом, участвует в формировании

структуры рибосом, на которых происходит синтез белка. Имеет большую молекулярную массу (до $2 \cdot 10^6$);

транспортную – тРНК. Переносит аминокислоты к месту синтеза белка. Это низкомолекулярные нуклеиновые кислоты (23000-30000);

матричную (информационную) – мРНК. Передает считанную ею информацию с ДНК на синтезируемый белок, выполняет роль матрицы при синтезе полипептидной цепи.

Каждая из них выполняет специфическую роль в процессе биосинтеза белка.

Дезоксирибонуклеиновая кислота.

Строение и функции в организме

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) содержит аденин, гуанин, тимин, цитозин и сахар дезоксирибозу (рис. 2.2). Урацил в состав ДНК не входит. Молекула ДНК состоит из двух

полинуклеотидных цепочек, закрученных в спираль. Одна нить удерживается около другой посредством водородных связей, которые образуются между парой азотистых оснований.

Полинуклеотидные цепочки построены на основании комплиментарности, то есть одна спираль диктует строение другой. Они отличаются друг от друга, как последовательностью оснований, так и нуклеотидным составом. Закономерности состава ДНК сформулированы в правилах Чаргаффа.

1. Количество молекул аденина равно количеству молекул тимина ($A=T$).
2. Количество молекул гуанина равно количеству молекул цитозина ($G=C$).
3. Количество молекул пуриновых оснований равно количеству молекул пиримидиновых оснований ($A+G=T+C$).
4. Количество оснований с 6-аминогруппами в цепях ДНК равно количеству оснований с 6-гидроксигруппами ($A+C=G+T$).
5. Отношение $(G+C)/(A+T)$ резко отличается для разных видов ДНК, но постоянно для клетки одного вида; это соотношение называется *фактором специфичности*.

По Уотсону и Крику между аденином и тиминном возникают две водородные связи, между цитозином и гуанином – три (рис. 2.2).

ДНК содержится в ядрах клеток, преимущественно в хромосомах. Является хранителем наследственных признаков или генов. При температуре 70-80 °C или в сильнощелочной среде может происходить процесс денатурации ДНК, который приводит к раскручиванию её спирали. При медленном охлаждении молекула ДНК может восстановить свои свойства. В определенные моменты молекула ДНК может раздваиваться. Каждая вновь образуемая нить имеет такое же строение, как и матричная ДНК. Этот процесс называется репликацией ДНК.

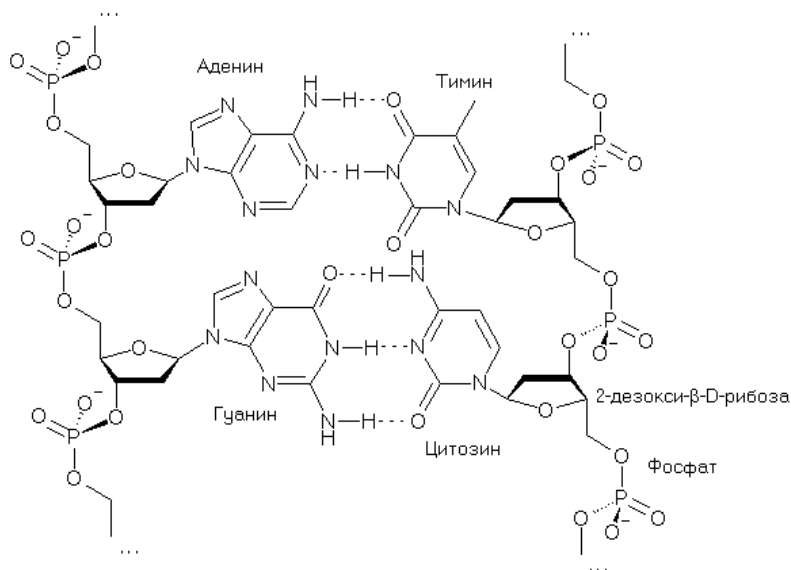


Рис. 2.2. Структурная формула молекулы ДНК

ГЛАВА 3. ФЕРМЕНТЫ

Ферменты – биологические катализаторы

Ферменты – биологические катализаторы в основном белковой природы, способные во много раз ускорять химические реакции, протекающие в организме, но сами не входящие в состав конечных продуктов реакции. *Субстрат* – вещество, на которое действует фермент.

Все многообразие биохимических реакций, протекающие в микроорганизмах, растениях и животных, катализируются соответствующими ферментами. Велика роль ферментов в биотехнологии, медицине, экологии, технологии пищевых продуктов. В основе производства любого пищевого продукта лежат либо биохимические (ферментативные), либо физико-химические процессы, либо эти процессы взаимосвязаны.

В отличие от неорганических катализаторов ферменты имеют свои особенности:

- скорость ферментативного катализа на несколько порядков выше (от 10^3 до 10^9), чем небиологического катализатора;

- ферменты катализируют химические реакции в мягких условиях, т.е. при обычном давлении, невысокой температуре (20-50 °C) и при значениях pH среды, в большинстве случаев близких к нейтральной;
- действие каждого фермента высокоспецифично, т.е. каждый фермент действует только на свой субстрат или группу родственных субстратов;
- ферментативные реакции в живых организмах идут последовательно таким образом, что субстратом для каждого последующего фермента является конечный продукт предшествующей ему ферментативной реакции;
- ферменты образуют в клетке мультиферментные системы, как правило, связанные с клеточными структурами.

С точки зрения локализации ферментов в клетке их подразделяют на внеклеточные и внутриклеточные. *Внеклеточные* ферменты выделяются живой клеткой во внешнюю среду, *внутриклеточные* – находятся либо в клеточных органеллах, либо в комплексе с надмолекулярными структурами.

Химическая природа ферментов. Активный центр ферментов

Ферменты – высокомолекулярные белковые соединения. Как и другие белки, ферменты имеют 4 уровня структуры, им присущи все физико-химические свойства белков, и лишь одна отличительная особенность – способность ускорять химические реакции. Ферменты могут быть простыми – однокомпонентными и сложными – двухкомпонентными. *Однокомпонентные ферменты* – построены из полипептидных цепей и при гидролизе распадаются только до аминокислот. *Двухкомпонентные ферменты* – состоят из белковой части – *апофермента* и небелковой части – *кофактора*. Оба компонента в отдельности лишены ферментативной активности. Только соединившись вместе (*холофермент*) они приобретают свойства, характерные для биокатализаторов. Роль кофактора может выполнять какой-либо ион (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , реже K^{+} и Na^{+}) или органическое соединение (витамины, нуклеотиды). Кофакторы органической природы называются *коферментами*.

Тип связи между кофактором и апоферментом может быть различным. В некоторых случаях они существуют отдельно и связываются только во время протекания реакции; в других случаях кофактор и апофермент связаны постоянно, иногда прочными ковалентными связями.

Активный центр ферментов – это локальный участок молекулы фермента, который участвует в акте катализа. В однокомпонентных ферментах активный центр образуется в результате определенной ориентации аминокислотных остатков полипептидной цепи. Обычно в его формировании принимает участие небольшое количество аминокислот, в пределах 12-16. Функциональные группы этих аминокислот могут принадлежать звеньям полипептидной цепи, удаленным друг от друга. Их сближение связано с формированием третичной структуры фермента.

В двухкомпонентных ферментах активный центр представляет собой комплекс кофактора и некоторых примыкающих к нему аминокислотных остатков. В активном центре различают *контактный (якорный)* участок, функция которого – связывать субстрат, и *каталитический* – где происходит превращение субстрата в продукты реакции после его связывания контактным участком. В формировании этих участков принимают участие следующие функциональные группы: COOH-группы дикарбоновых аминокислот или концевые группы полипептидной цепи; имидазольная группа гистидина; OH-группа серина; NH₂- группа лизин и концевые группы полипептидной цепи; фенольная группа тирозина и гидрофобные остатки алифатических аминокислот.

Механизм ферментативного катализа

Скорость любой ферментативной реакции определяется *энергетическим барьером*, который необходимо преодолеть реагирующим молекулам. По Аррениусу, химическая реакция с точки зрения энергетики процесса описывается уравнением

$$N = N_0 e^{-(E_{\text{акт}}/RT)},$$

где N – число активных молекул; N_0 – общее число реагирующих молекул; e – основание натурального логарифма; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации.

Энергия активации – дополнительное количество энергии, необходимое для того, чтобы все молекулы преодолели энергетический барьер реакции и вступили в неё. Эта энергия представляет собой разность общей энергии реагирующих молекул и энергии *возбужденного переходного состояния*. Чем больше энергия активации в реагирующей системе, тем выше энергетический барьер и тем ниже скорость реакции.

Важнейшая функция фермента – *снижение энергии активации* катализируемого процесса. Механизм ферментативного катализа во многом остается пока еще не выясненным. Однако большую роль в создании ферментативной кинетики сыграли работы М. Михаэлиса и М. Ментен, в которых было развито представление о *фермент-субстратном комплексе*. Образование этого комплекса и ведет к снижению энергии активации реакции. Процесс ферментативного катализа можно условно подразделить на три стадии (рис. 3.1):

стерическое связывание субстрата S с активным центром фермента E (образование фермент-субстратного комплекса ES);

преобразование первичного комплекса ES в активированный переходный комплекс ES^\ddagger ;

отделение конечного продукта P реакции от фермента.

Первая стадия непродолжительна по времени и зависит от концентрации субстрата и фермента в среде, от скорости диффузии субстрата к активному центру фермента. В образовании комплекса ES могут участвовать в различных сочетаниях как ковалентные, координационные, ионные связи, так и менее прочные формы связей – электростатическое притяжение полярных групп, ван-дер-ваальсовы силы сцепления между неполярными участками молекул, водородные связи. Характер этих связей обусловлен химическими особенностями и субстрата, и функциональных групп, входящих в активный центр фермента.

Вторая стадия является, собственно, актом катализа, т.е. актом разрыва или образования в субстрате новых связей.

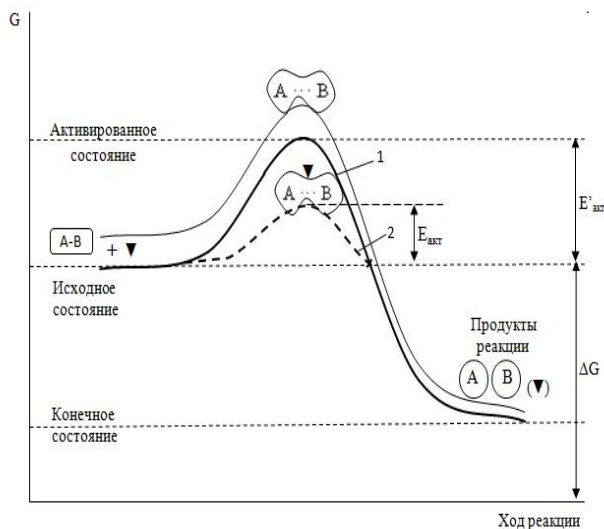


Рис. 3.1. Энергетическая схема неферментативной (1) и ферментативной (2) реакции; ▼ – фермент

Она наиболее медленная и лимитирует скорость протекания химической реакции. На этой стадии и происходит снижение энергии активации ферментативной реакции за счет образования *активного переходного комплекса* ES^\ddagger .

На молекулярном уровне более четкое представление о механизме действия ферментов дает *теория кислотно-основного катализа*. Любая реакция, идущая с разрывом ковалентных связей, предполагает участие двух противоположных по характеру электронных компонентов. Электроны разрываемой связи должны оттягиваться к электрофильному компоненту и уходить от нуклеофильного. Реагенты, которые могли бы обусловить такую электронную перестройку, — это кислота и основание. Однако в одном и том же растворе создать одновременно высокие концентрации обоих компонентов невозможно, поскольку они нейтрализуют друг друга. В белковой молекуле

фермента благодаря *закреплению* на каталитической площадке электрофильных и нуклеофильных групп не происходит прямой реакции нейтрализации. Это, собственно, и определяет акт катализа. Находясь на определенном расстоянии, друг от друга, электрофильные и нуклеофильные группы каталитического участка фермента не только связываются с реагирующими группами субстрата, но и оказывают сильное поляризующее действие на группы субстрата. К этому следует добавить возможность флуктуации зарядов в комплексе ES, которая создает высокую степень эффективности данной поляризации. Это и является причиной снижения величины энергии активации при ферментативном катализе.

В соответствии с теорией *ковалентного катализа* некоторые ферменты взаимодействуют со своими субстратами, образуя нестабильные, ковалентно связанные фермент-субстратные комплексы. Из этих комплексов в ходе последующей реакции образуются продукты реакции, причем значительно быстрее, чем в случае некатализируемых реакций.

Таким образом, третья стадия, завершающаяся образованием продуктов реакции, обеспечивается процессами, протекающими на предыдущих стадиях.

Кинетика ферментативных реакций

Кинетика – наука, изучающая закономерности изменения скорости химических реакций во времени. Кинетической закономерности подчиняются и ферментативные реакции. Особенностью их является образование фермент-субстратного комплекса, насыщение фермента субстратом.

Влияние концентрации фермента на скорость ферментативной реакции. Под скоростью ферментативной реакции понимают активность фермента. Её можно измерить либо по количеству превращаемого субстрата, либо по нарастанию концентрации продукта реакции в единицу времени.

Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации фермента (рис. 3.2) описывается уравнением:

$$v = k[E],$$

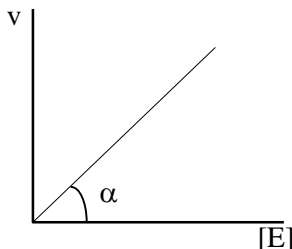
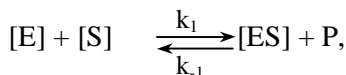


Рис. 3.2. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации фермента

где v – скорости ферментативной реакции; k – константа пропорциональности; $[E]$ – концентрация фермента. Величина константы пропорциональности зависит от химической природы фермента и субстрата.

Графически это уравнение представляет собой прямую линию. Однако такая зависимость наблюдается только в начальный период реакции, когда концентрация субстрата $[S]$ находится в избытке по отношению к концентрации фермента $[E]$: $[S] \gg [E]$.

Влияние концентрации субстрата на скорость ферментативной реакции. Любую ферментативную реакцию можно описать уравнением:



где $[S]$ – концентрация субстрата; $[ES]$ – концентрация фермент-субстратного комплекса; k_1 – константа скорости образования $[ES]$; k_{-1} – константа скорости распада $[ES]$; P – продукты реакции.

Обозначим: $[E_0]$ – общая концентрация фермента; $([E_0] - [ES])$ – концентрация свободного фермента. Согласно закону действия масс можно записать:

$$([E_0] - [ES]) \cdot [S] \cdot k_1 = [ES] \cdot k_{-1}.$$

Разделив обе части на уравнения на k_1 , обозначим отношение $k_{-1}/k_1 = k_s$; k_s – константа диссоциации комплекса ES (она представляет собой обратную величину химического сродства фермента к субстрату: чем меньше k_s , тем больше ES):

$$([E_0] - [ES]) \cdot [S] = [ES] \cdot k_s.$$

$[ES]$ – величина, трудно определяемая экспериментально, от неё необходимо избавиться:

$$[E_0] [S] - [ES] [S] = k_s [ES],$$

$$[E_0] [S] = [ES] (k_s + [S]),$$

$$[ES] = \frac{[E_0] \cdot [S]}{k_s + [S]}. \quad (3.1)$$

Следовательно, скорость ферментативной реакции в общем случае определяется величиной $[ES]$.

Максимальная скорость реакции (V_{\max}) будет наблюдаться, когда все молекулы фермента участвуют в образовании фермент-субстратного комплекса ES и определяется величиной $[E_0]$. Следовательно:

$$v = \frac{V_{\max} [ES]}{[E_0]}, \quad (3.2)$$

подставив в уравнение (3.2) значение $[ES]$ (3.1), получим:

$$v = \frac{V_{\max} [S]}{k_s + [S]}. \quad (3.3)$$

Это основное уравнение кинетики ферментативной реакции - Михаэлиса-Ментен. Данное уравнение имеет несколько решений.

1. $[S] \gg K_s$; тогда величиной K_s можно пренебречь и $v = V_{\max}$, пока концентрация субстрата велика, скорость реакции близка к максимальной и практически мало изменяется до тех пор, пока уменьшение концентрации субстрата не будет значительным. Реакция будет иметь нулевой порядок ($n = 0$).

2. $[S] \ll K_s$; тогда практически скорость реакции будет описываться уравнением:

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{k_s},$$

где V_{\max} и k_s – кинетические константы и данное уравнение – уравнение прямой линии; скорость ферментативной реакции пропорциональна концентрации субстрата. Это реакция первого порядка ($n = 1$).

3. Величина $[S]$ – промежуточная; пусть $[S] = K_s$, $v = 1/2 V_{\max}$. В данном случае порядок реакции будет дробный ($0 < n < 1$).

Графическое решение уравнения представлено на рис. 3.3.

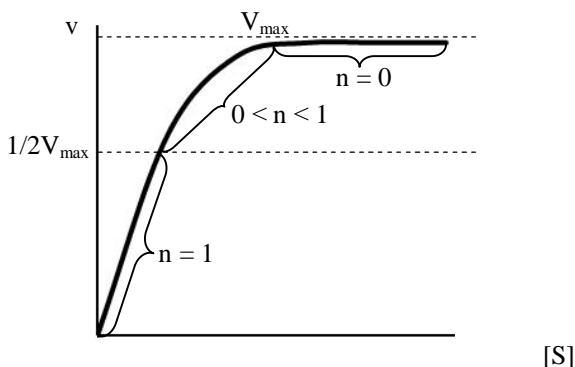
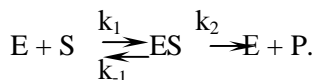


Рис. 3.3. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата $[S]$; n – порядок реакции

Таким образом, в ферментативных реакциях порядок реакции меняется в ходе самой реакции. При $n = 0$ не наблюдается дальнейшего увеличения скорости ферментативной реакции, т.к. произошло насыщение фермента субстратом. В неферментативных химических реакциях порядок от её начала до конца практически не меняется.

Уравнение Михаэлиса-Ментен справедливо для начала ферментативной реакции, когда в реагирующей смеси мало продуктов реакции. Оно не учитывает того факта, что распад комплекса $[ES]$ происходит в сторону образования не только E и S , но и E и P . Бриггс и Холдейн при модификации уравнения Михаэлиса-Ментен исходили из следующего уравнения ферментативной реакции:



В этом ранении учитывается распад комплекса ES на E и P , введя константу распада k_2 . Тогда

$$v = \frac{V_{max}[S]}{k_s}.$$

где $K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$ – константа Михаэлиса – это концентрация субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной. Величина K_m характеризует сродство фермента к субстрату. Чем меньше величина K_m тем больше сродство фермента к данному субстрату.

Влияние физико-химических факторов на активность ферментов

Высокая активность ферментов. Ферменты обуславливают высокую скорость ферментативной реакции, которая характеризуется числом оборотов ферментов – это количество молекул субстрата, которое превращается в продукты реакции при действии одной молекулы фермента в единицу времени. Например, алкогольдегидрогеназа имеет активность 4700 ед., фосфоорилаза – 50000 ед., α -амилаза – 16000 ед.

Обратимость действия ферментов установил А.Я. Данилевский. Под обратимостью действия ферментов понимают образование комплекса ES и его распад, т.е. реакции с участием фермента могут идти как в одну сторону (биосинтез), так и в обратную (распад).

Специфичность действия ферментов – каждый фермент действует только на свой определенный субстрат или группу родственных субстратов. Например, инвертаза действует на сахарозу; α -амилаза – только на крахмал и декстрины; протеазы – на белки. Существует две точки зрения, объясняющие специфичность действия ферментов. По образному представлению Э. Фишера “фермент подходит к субстрату как ключ к замку”, т.е. топография активного центра фермента не только высокоупорядочена, но и жестко закреплена. Активный центр фермента соответствует топографии только одного единственного субстрата. Вторая точка зрения предложена Д. Кошландом - теория индуцированного соответствия фермента и субстрата: конформация фермента, в особенности его активного центра, способна к определенным модификациям. В зависимости от конформационной подвижности активного центра фермент способен взаимодействовать либо с немногими, либо с самыми разными суб-

стратами. Иными словами, в момент образования комплекса ЕС происходят изменения в структуре, как фермента, так и субстрата. В результате чего они адаптируются друг к другу.

Специфичность ферментов играет важную роль в процессе обмена веществ в живом организме. По признаку специфичности ферменты делятся на 2 группы:

- абсолютная специфичность – фермент действует только на одно-единственное вещество или катализирует только определенное превращение этого вещества;
- относительная или групповая специфичность – ферменты действуют сразу на многие субстраты, обладающие рядом общих структурных свойств.

Лабильность (чувствительность) – все ферменты чувствительны к повышению температуры и низким значениям pH, при которых происходит потеря активности ферментов.

Влияние температуры на активность ферментов. Важнейшим фактором, от которого зависит активность ферментов, является температура. Графически зависимость скорости ферментативной реакции от температуры представлена на рис. 3.4.

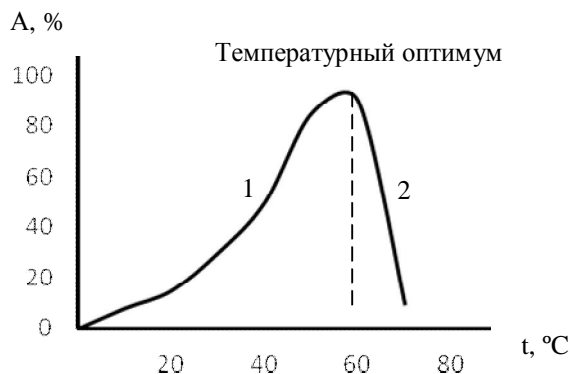


Рис. 3.4. Влияние температуры на активность фермента

При 0 °C, а тем более при температурах ниже 0 °C, действие большинства ферментов прекращается. Повышение температуры (кривая 1) выше 0 °C способствует увеличению активности ферментов (увеличивается число столкновений реагирующих веществ). При определенной температуре фермент прояв-

ляет максимальную активность. Для большинства ферментов оптимальной температурой действия является 40-50 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к инактивации ферментов (уменьшения активности) вследствие термической денатурации белковой молекулы (кривая 2).

Изменение скорости реакции при повышении температуры на каждые 10 °С выражают температурным коэффициентом Q_{10} . Температурный коэффициент представляет собой отношение скорости реакции при данной температуре V_{t+10} к скорости реакции при температуре на 10 °С ниже данной:

$$Q_{10} = \frac{V_{t+10}}{V_t}.$$

Величина Q_{10} для химических реакций лежит в пределах 2-4, для ферментативной реакции – между 1 и 2; Q_{10} ферментативных реакции заметно снижается при повышении температуры.

Влияние pH на активность ферментов. Каждый фермент проявляет своё действие в пределах довольно узкой зоны pH. Графическая зависимость активности фермента от pH представлена на рис. 3.5. В кислой среде, при низких значениях pH, фермент имеет катионную форму EH_2^+ , в такой форме он малоактивен. При оптимуме pH фермент обладает максимальной активностью и находится в активной форме EH; при подщелачивании среды фермент приобретает анионную форму E^- .

Оптимальной активности соответствует определенная область pH, причем каждый фермент имеет свое значение pH действия при которой проявляет максимальную активность (например, бактериальная α -амилаза имеет pH оптимум при 6,0, а α -амилаза микроскопических грибов – 4,7). Оптимальное значение pH связано с аминокислотным составом ферментов.

Колоколообразная форма кривой объясняется амфотерной природой ферментов. Восходящая и нисходящая ветви этой кривой (рис. 3.5) являются типичными кривыми титрования и определяются значениями pK ионных групп, которые находятся в активном центре ферментов.

Для определения функциональных групп, входящих в активный центр фермента, необходимо определить зависимости

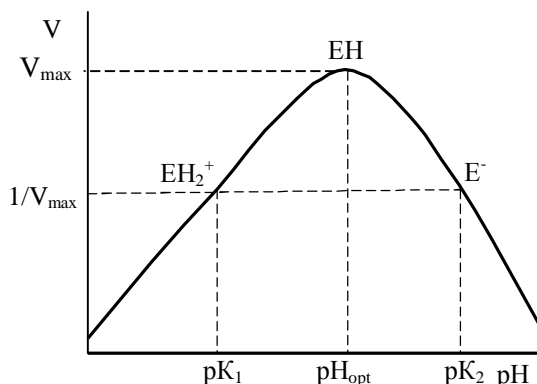


Рис. 3.5. Влияние pH на активность ферментов. EH_2^+ - неактивная (катионная) форма фермента; E^- - неактивная (анионная) форма фермента; EH – активная форма фермента; K_1 и K_2 – константы диссоциации кислотных и основных групп соответственно

активности этого фермента от pH при разных температурах и определить значение pK (таблица). Зная значения ΔpK для кислой и щелочной ветви зависимости $v = f(\text{pH})$, находят функциональные группы, которые соответствуют этому значению.

Таблица

Характеристика функциональных групп активного центра ферментов

Функциональная группа	Значение pK
α -Карбоксильная (-COOH)	1,8-2,2
Имидазольная	5,0-7,8
ОН-группа тирозина	9,7-10,1
α -Аминогруппа	8,3-9,8

Активаторы и ингибиторы ферментов. На активность ферментов большое влияние оказывают активаторы и ингибиторы. *Активаторы* – химические соединения, повышающие действие ферментов (например, глутатион активизирует действие протеаз, NaCl увеличивает активность амилаз). *Ингибиторы* – соединения, подавляющие их активность (например, группа -CN подавляет активность дыхательных ферментов, находящихся в цитохромной системе). Нейтральные соединения не оказывают ника-

кого влияния на ферменты. Процесс ингибирования может быть *обратимым* и *необратимым*. Обратимые ингибиторы бывают:

- конкурентного действия – ингибитор взаимодействует с функциональными группами активного центра ферментов. Ингибирование в данном случае зависит от концентрации субстрата: если $[S]$ велика, то влияние ингибитора $[I]$ может не проявляться; если же $[S]$ мала, то ингибитор может вытеснить субстрат из соединения с ферментом, действие которого при этом затормаживается. Тройной комплекс ESI при конкурентном ингибировании никогда не образуется;
- бесконкурентное ингибирование наблюдается в том случае, когда ингибитор не способен присоединяться к ферменту, он не может связываться с фермент-субстратным комплексом, переводя его в неактивную форму;
- при смешанном ингибировании ингибитор действует как на участок связывания ES , так и на каталитический центр фермента.

Классификация ферментов

Известно около 3000 разных ферментов. Около 250 выделены в кристаллическом виде. Приняты два типа названия ферментов: рабочее, или тривиальное, и систематическое. Рабочее название складывается из названия субстрата, к корню которого добавляется окончание *аза* (например, амилоза – амилаза, целлюлоза – целлюлаза, протеин - протеаза). В названии многих ферментов указывается также тип катализируемой реакции. Например:

лактат + дегидрогенизация + аза = лактатдегидрогеназа.

За некоторыми давно известными ферментами оставлены тривиальные названия, предложенные авторами, впервые открывшими их: пепсин, трипсин, реннин и т.д.

Систематические названия даются только изученным ферментам. Они более четки в представлениях о механизме катализа. Оно складывается из названий субстратов химической реакции, на которую действует фермент, названия типа катализируемого химического превращения и окончания –*аза*. Напри-

мер, систематическое название фермента лактатдегидрогеназы пишется так:

L-Лактат: НАД⁺ - Оксидоредуктаза

Субстрат I субстрат II тип химического превращения

Согласно классификации, разработанной Комиссией по ферментам Международного биохимического союза, все ферменты делятся на шесть основных классов по типу катализируемой ими реакции.

Оксидоредуктазы катализируют окислительно-восстановительные реакции всех типов.

Трансферазы ускоряют реакции переноса групп атомов от донорной молекулы к акцепторной.

Гидрлазы – укоряют реакции гидролитического (с участием воды) расщепление связей.

Лиазы – катализируют реакции негидролитического отщепление от субстратов групп с образованием двойной связи или, наоборот, присоединение групп по двойным связям.

Изомеразы – катализируют взаимные превращения различных изомеров.

Лигазы – ускоряют реакции синтеза, сопряженные с распадом богатых энергией связей.

Согласно этой классификации каждый фермент имеет свое кодовое число (шифр), перед которым стоят две буквы – КФ. Шифр четырехзначный, цифры шифра разделены точками и характеризуют следующие признаки фермента:

Первая цифра указывает класс, к которому принадлежит фермент.

Вторая – подкласс. У оксидоредуктаз **она** указывает природу той группы в молекуле донора, которая подвергается окислению, например, дегидрогеназы, электроназы, каталазы; у трансфераз – природу переносимой группы; у гидролаз – тип катализируемой связи; у лиаз – тип связи подвергающейся разрыву (между отщепляемой группой и остатком молекулы); у изомераз – тип катализируемой реакции изомеризации; у лигаз – тип вновь образуемой связи.

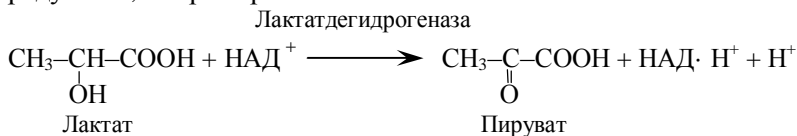
Третья – подподкласс. У оксидоредуктаз она указывает тип участвующего в реакции акцептора: кофермент NAD^+ или NADP^+ ; цитохром; молекулярный кислород. У трансфераз – тип транспортируемой группы; у гидролаз это число уточняет тип гидролизуемой связи; у лиаз – тип отщепляемой группы; у изомераз – уточняет характер превращения субстрата, а у лигаз – природу образующегося соединения.

Четвертая цифра означает порядковый номер фермента в данном подклассе. Например, α -амилаза КФ. 3.2.1.1 – фермент относится к классу гидролаз (цифра 3), подклассу карбогидраз (цифра 2), подподклассу гликоназ (цифра 1), имеет первый порядковый номер в подподклассе (вторая цифра 1).

Характеристика отдельных классов ферментов

Оксидоредуктазы (КФ.1) – ферменты, катализирующие окисления-восстановления реакции. Оксидоредуктазы подразделяются на 21 подкласс. Субстрат, подвергающийся окислению оксидоредуктазами, рассматривается как донор водорода. Поэтому ферменты этого класса называют дегидрогеназами или, реже, редуктазами. В тех случаях, когда акцептором служит O_2 , употребляется термин оксидаза, а если при окислении молекула O_2 включается прямо в субстрат, то оксигеназа.

Систематическое название ферментов данного класса составляется так: донор водорода – акцептор электронов – оксидоредуктаза, например:



Оксидоредуктазы – самый распространенный класс, насчитывающий около 480 ферментов, играющих большую роль в энергетических процессах. К этой группе ферментов относятся:

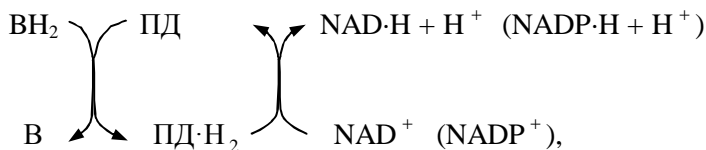
- 1) дегидрогеназы, отнимающие водород от окисляемого субстрата;
- 2) каталазы, расщепляющие перекись водорода;

3) пероксидазы, использующие перекиси для окисления различных соединений.

Дегидрогеназы – самая распространенная группа ферментов, играющая важную роль в процессах брожения и дыхания. Они присутствуют в органах и тканях животных, растений, в клетках микроорганизмов. Дегидрогенизы представляют собой двухкомпонентные ферменты. В зависимости от химической природы кофактора они подразделяются:

- на пиридинзависимые дегидрогеназы, коферментом которых является никотинамидадениндинуклеотид (NAD) и никотинамиддинуклеотидфосфат (NADP);
- флавинзависимые дегидрогеназы (флавопротеиды), роль простетической группы в которых выполняют флавинадениндинуклеотид (FAD) и флавинаденинмоноклеотид (FMN).

Реакции, катализируемые пиридинзависимыми дегидрогеназами, можно представить в виде схемы:



где ВН_2 – восстановленный субстрат (донор атомов водорода); В – окисленный субстрат; ПД – пиридинзависимая дегидрогеназа; NAD^+ (NADP^+) и $\text{NAD} \cdot \text{H} + \text{H}^+$ ($\text{NADPH} + \text{H}^+$) – кофермент соответственно окисленный и восстановленный. К ним относятся ферменты, которые переносят H^+ кислород воздуха, а передают его промежуточным акцепторам.

На рис. 3.6 представлена структурная формула NAD в окисленной и восстановленной формах. Что касается NADP, то она идентична по структуре NAD с той лишь разницей, что у С-3 атома рибозы ОН-группа замещена остатком фосфорной кислоты.

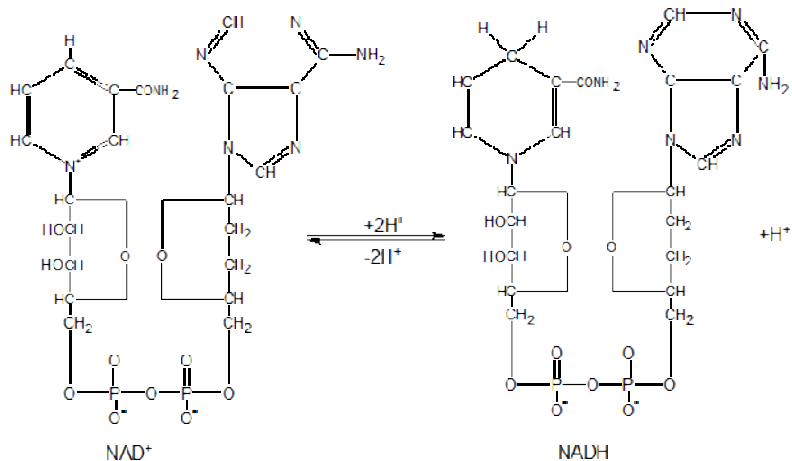


Рис. 3.6. Химическая структура молекул NAD⁺ и NADH + H⁺

NAD зависимые дегидрогеназы принимают участие в процессах дыхания и брожения; NADP-дегидрогеназы – в окислительно-восстановительных процессах, сопряженных с биосинтезом веществ живой клетки. Многие пиридинзависимые дегидрогеназы прочно связаны с ионами двухвалентных металлов (например: алкогольдегидрогеназа, содержит ионы Zn²⁺).

Действие *флавинзависимых дегидрогеназ*, содержащих простетические группы FAD (флавинадениндинуклеотид), FMN (флавинаденинмононуклеотид), можно представить в виде схемы:



где BH₂ - восстановленный субстрат; В – окисленный субстрат; ФП – флавинзависимая дегидрогеназа; FAD (FMN) и FAD·H₂ (FMN·H₂) - кофермент соответственно окисленный и восстановленный.

Структура и механизм присоединения – отщепления атомов водорода у FAD и FMN представлены на рис. 3.7. Активной частью FAD и FMN является изоаллоксазиновое кольцо. Реакцию

представляют обычно как прямой перенос пары атомов водорода от субстрата к FAD и FMN. Восстановленные формы этих дегидрогеназ с трудом окисляются молекулярным кислородом.

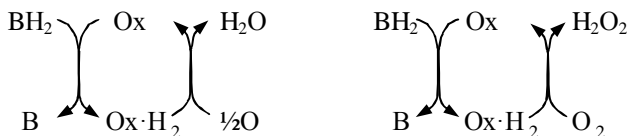
Все известные дегидрогеназы в зависимости от акцептора водорода разделяют на две группы:

- анаэробные дегидрогеназы – не могут отдавать водород кислороду воздуха, а передают его другому акцептору, например, другим дегидрогеназам, или хиноноподобным соединениям;
- аэробные дегидрогеназы – могут передавать отнятый от субстрата водород непосредственно кислороду воздуха.

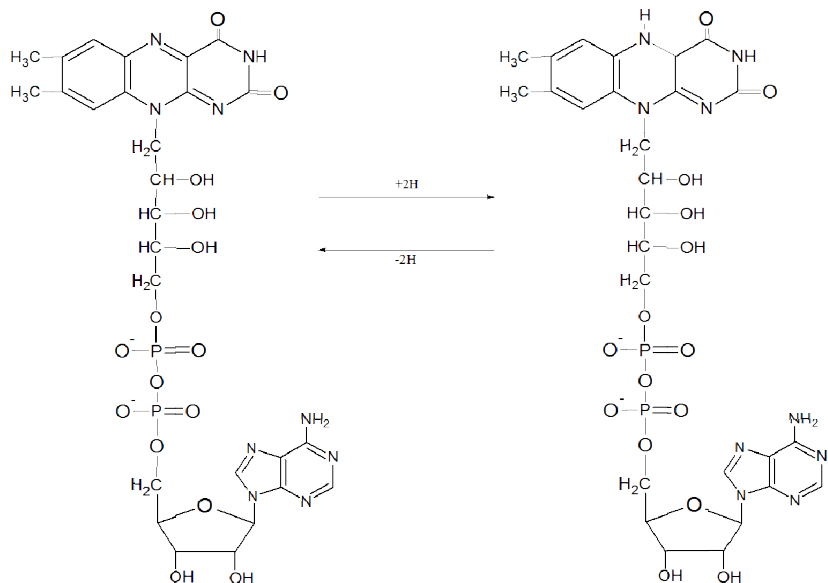
Аэробные дегидрогеназы – ферменты, которые переносят водород, отнятый от окисляемого субстрата или от восстановленной формы анаэробной дегидрогеназы, к кислороду воздуха или каким-либо окислителем ($K_3Fe(CN)_6$ - красной кровяной соли или 2,6-дихлорфенолиндифенолу). К аэробным дегидрогеназам относятся:

- желтый дыхательный фермент (дегидрогеназа восстановленного NADP), содержащий FMN, который играет важную роль в окислении углеводов;

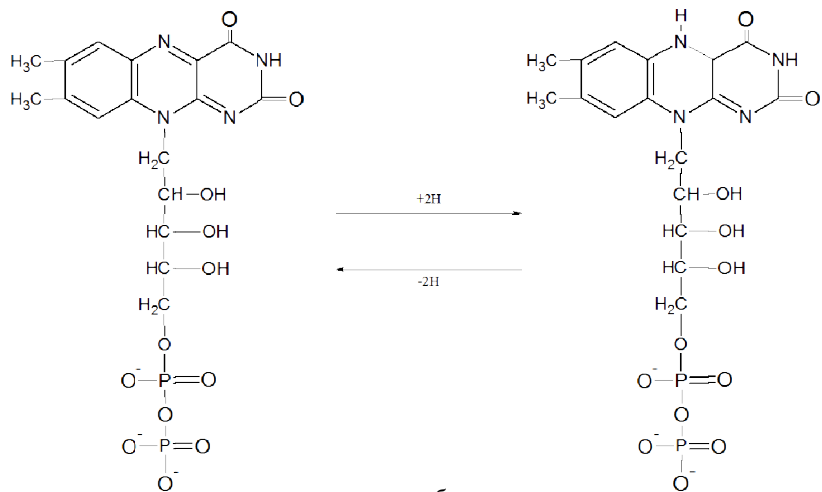
- оксидазы - акцептором водорода является только кислород воздуха. В качестве кофакторов оксидазы чаще всего содержат флавиновые (FMN, FAD) и гемсодержащие группировки, металлы переменной валентности (медь, железо) или сочетание переходных металлов с органическими кофакторами (флавинами, геммами). Отнимая водород от окисляемого субстрата и передавая его затем кислороду, оксидаза может образовывать при этом воду или пероксид водорода:



Пероксид водорода является ядом для организма, следовательно, на H_2O_2 сразу действует каталаза. Наиболее изученными оксидоредуктазами являются глюкозооксидаза, пируватоксидаза, полифенолоксидаза, аскорбинат оксидаза, оксидаза D- и L-аминокислот.



a



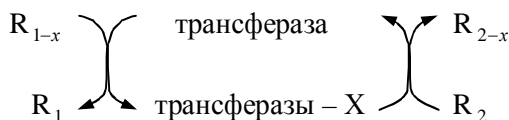
б

Рис. 3.7. Химическая структура молекул FAD (*a*) и FMN (*б*)

Цитохромы (от греч. kytos – клетка; chrōma – окраска) – это группа железодержащих белков, участвующих в переносе электронов в аэробных клетках от флавиновых ферментов к кислороду воздуха. Цитохромы являются двухкомпонентными ферментами, содержащими железопрофириновые простетические группы – гемы. Все известные цитохромы можно разделить на четыре группы в зависимости от природы гема, спектра поглощения, интенсивности окраски (от светло-красного цвета до фиолетового цвета), окислительно-восстановительного потенциала. Выделить цитохромные ферменты сложно, т.к. они связаны с мембраной клетки.

Группы цитохромов образуют цитохромную систему, функционирующую путем последовательного окисления и восстановления компонентов системы. Движущей силой передачи элементов от флавопротеина к кислороду через цитохромы является увеличение окислительно-восстановительного потенциала.

Трансферазы (КФ. 2) – ферменты, катализирующие реакции переноса различных групп: от одного субстрата (донора) к другому (акцептору). Перенос группировки X с вещества R_1-X на R_2-X



Трансферазы занимают ключевые позиции в энергетическом и биосинтетическом (пластическом) обмене веществ. В зависимости от того, какие радикалы они переносят, трансферазы можно разделить на восемь подклассов:

КФ	Переносимые группы
2.1	Одноуглеродные
2.2	Альдегидные, кетонные
2.3	Ацильные
2.4	Гликозильные
2.5	Алкильные
2.6	Азотистые
2.7	Фосфорные
2.8	Содержащие серу

Систематическое название складывается по типу: акцептор – группа – трансфераза или донор – группа – трансфераза. Чаще всего донором в реакциях, катализируемых трансферазами, является кофактор, содержащий группу, подлежащую переносу, например: метилферазы (КФ 2.1.1), трансферазы гидроксиметильных и формильных групп (КФ 2.1.2).

Трансферазы - примерно столь же распространенные ферменты, как и оксидоредуктазы. Они участвуют в реакциях взаимопревращения различных веществ, синтезе мономеров, обезвреживании природных и чужеродных соединений.

Обычно перенос химических групп, катализируемый трансферазами, осуществляется с помощью специфических переносчиков — коферментов или кофакторов, образующих ковалентные промежуточные соединения с субстратом. В этих случаях донором является кофактор, присоединяющий группу, подлежащую переносу. Трансферазы весьма разнообразны по механизму катализа, специфичности к субстратам, рН-зависимости. Молекулы многих трансфераз имеют четвертичную структуру; некоторые из них выполняют регуляторную функцию в клеточном метаболизме.

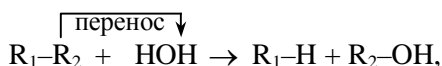
Гидролазы (КФ 3) класс ферментов, катализирующих реакции разрыва в субстрате химических связей с участием воды. Многие гидролазы локализованы в клеточных органеллах – *лизосомах*, где под их действием осуществляется расщепление высокомолекулярных соединений (белков, углеводов, липидов).

Молекулярная масса гидролаз колеблется в широких пределах – от 10000 до 300000. Они проявляют каталитическую активность в отсутствие каких-либо кофакторов. Лишь немногие из них осуществляют катализ в присутствии ионов металлов, – главным образом, Zn^{+2} , Co^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} . Для небольшого числа гидролаз с молекулярной массой 10000 – 30000 известна первичная структура, а для некоторых – и конформация молекулы (например, для рибонуклеазы, пепсина, трипсина, химотрипсина, лизоцима). Отмечено значительное сходство структуры ферментов одного подкласса, особенно в области активного центра.

Все гидролазы делятся на девять подклассов; ниже представлены наиболее важные из них:

<i>КФ</i>	<i>Разрываемые связи</i>
3.1	Сложноэфирные
3.2	Гликозильные
3.4	Пептидные

В принципе гидролазы также можно отнести к трансферазам, если гидролиз рассматривать как перенос специфической группы субстрата, являющегося донором, на молекулу воды, служащей акцептором:



где R_1 – субстрат-донор группы R_2 .

Гидролазы, катализирующие гидролиз сложноэфирных связей, – эстеразы – действуют на сложные эфиры карбоновых и триокарбоновых кислот, моноэфиры фосфорных кислот. К этому подклассу относятся, в частности, ферменты, играющие важную роль в метаболизме липидов, нуклеиновых кислот, нуклеозидов (например, липазы, рибонуклеазы, фосфотазы, фосфолипазы).

Эстеразы существенно различаются между собой по степени гидрофобности гидролизуемых субстратов: так, субстратами холинэстераз являются водорастворимые соединения, а липазы эффективны только на поверхности раздела фаз вода – жир. Эстеразы обладают широкой субстратной специфичностью. Их максимальная активность лежит в диапазоне значений рН 5 – 8.

Карбогидразы (О-гликозид-гидролазы, КФ 3.2.1) – ферменты, катализирующие гидролитическое расщепление О-гликозидной связи в олиго- и полисахаридах. Специфичность действия определяется конфигурацией расщепляемой связи (α - или β -связь), а также природой гликозидного остатка. По механизму действия различают три основных типа карбогидраз: – гликозидазы действуют на олигосахара с сохранением конфигурации расщепляемой связи, отщепляя нередуцирующий остаток моносахарида. В зависимости от конфигурации расщепляе-

мой связи ферменты, действующие на гликозильные соединения, подразделяются на α - и β -гликозидазы. Например, β -фруктофуранозидаза, α -галактозидаза;

- эндогликанызы катализируют неупорядоченное расщепление внутримолекулярных гликозидных связей (находящиеся на срединных участках молекулы полисахарида) полисахарида с образованием в начальной стадии гидролиза крупных фрагментов различной величины. Каталитический акт может происходить в точках удаленных от концов молекулы. При этом быстро снижается молекулярная масса субстратов и его вязкость. Типичными представителями их являются α -амилаза, инулиназа;
- экзогликанызы катализируют последовательное отщепление фрагментов равной величины (моно или дисахаров) от нередуцирующего конца полисахарида (глюкоамилаза, β -амилаза). При этом молекулярная масса субстратов и его вязкость снижается относительно медленно.

Протеазы (протеолитические ферменты КФ 3.4.) – подкласс ферментов, расщепляющих пептидные связи в белках, пептидах. Их разделяют на два больших подподкласса:

- пептидазы (экзопептидазы КФ 3.4.11-15) действуют на NH_2 -или COOH -концевых участках пептидной цепи. Они подразделяются на аминопептидазы и карбоксипептидазы;
- протеиназы (эндопептидазы КФ 3.4.21-25) расщепляют в белках внутренние пептидные связи. Их классифицируют по типу каталитических групп в активном центре. Различают: сериновые протеиназы в активном центре содержат OH -группу серина, например, трипсин, химотрипсин, эластаза – это ферменты желудочно-кишечного тракта; тиоловые – SH -группа остатка цистеина (папаин, фицин), карбоксильные – OH -группа аспарагиновой кислоты (пепсин, химозин) и металлосодержащие протеиназы (коллагеназа).

Лиазы (КФ. 4) катализируют разрыв связей в субстрате без присоединения воды или окисления. В зависимости от химической природы расщепляемой связи они подразделяются на четыре подкласса:

КФ 4.1. – расщепляют связь углерод-углерод. К этому подклассу относятся подподклассы декарбоксилаз (КФ 4.1.1.), альдолаз (КФ 4.1.2.);

КФ 4.2. – расщепляют связь углерод-кислород;

КФ 4.3 – расщепляют связь углерод-азот;

КФ 4.4. – расщепляют связь углерод-сера.

Изомеразы (КФ. 5) вызывают превращения в пределах одной молекулы, катализируют внутримолекулярные перестройки. В зависимости от специфических особенностей этой перестройки они подразделяются на пять подклассов:

КФ 5.1. – рацемазы и эпимеразы осуществляют рацемацию аминокислот (например, аланинрацемаза катализирует реакцию $L\text{-аланин} \leftrightarrow D\text{-аланин}$) или эпимеризацию сахаров (UDP-глюкозоэпимераза катализирует реакцию $UDP\text{-глюкоза} \leftrightarrow UDP\text{-галактоза}$);

КФ 5.2. – цис-транс-изомеразы вызывают изменение геометрической конфигурации у двойной связи субстрата;

КФ 5.3. – высокомолекулярные оксидоредуктазы катализируют превращения альдоз в кетозы, осуществляют окисление $CHON$ -группы с одновременным восстановлением соседней $C=O$ -группы;

КФ 5.4. – высокомолекулярные трансферазы (мутазы) переносят группу с одной части молекулы субстрата на другую часть той же молекулы;

КФ 5.5. – высокомолекулярные лиазы осуществляют реакцию либо дециклизации одного типа кольца этой молекулы в другую.

Лигазы (синтетазы) (КФ 6) катализируют присоединение друг к другу двух молекул. Этот процесс связан с разрывом пирофосфатной связи в молекуле АТР (аденозинтрифосфат). Энергия, освобождаемая при расщеплении АТР, используется для синтеза.

В зависимости от химической природы образуемой связи данный класс подразделяется на пять подклассов:

КФ 6.1. – образуют связь $C-O$. Лигазы этого подкласса катализируют присоединение остатков аминокислот к тРНК при

синтезе белка. Например, аланил-тРНК-синтетаза (КФ. 6.1.1.7) катализирует следующую реакцию:



КФ 6.2. – образуют связь С–S. Лигазы этого подкласса катализируют присоединение остатков различных органических кислот к коферменту А (CoA-SH). Например, под действием фермента ацетилкофермент А-синтетазы (КФ 6.2.1.1) образуется ацетилкофермент А.



КФ 6.3. – образуют связь С–N. К этому подклассу относится, например, глутамин-синтетаза (КФ 6.3.1.2), катализирующая реакцию синтеза глутамина из глутаминовой кислоты и аммиака;

КФ 6.4. – образуют связь С–С. Этот подкласс включает содержащие биотин карбоксилазы. Эти ферменты катализируют присоединение диоксида углерода к органическим кислотам. Например, к этой группе ферментов относится пируваткарбоксилаза (КФ. 6.4.1.1);

КФ. 6.4. – образуют фосфоэфирные связи.

ГЛАВА 4. ВИТАМИНЫ

Витамины (от лат. *vita* – жизнь) – низкомолекулярные органические соединения, не синтезируемые (или синтезируемые в недостаточном количестве) в организме человека и большинства животных, поступающие с пищей. Многие витамины, соединяясь со специфическим белком, образуют ферменты, таким образом обеспечивают каталитическую активность ферментов, определяющих биохимические и физиологические процессы в клетке. Требуются организму в ничтожно малых количествах (от нескольких мкг до нескольких мг в сутки).

Потребность человека в витаминах зависит от его возраста, состояния здоровья, характера деятельности, времени года, содержания в пище основных макрокомпонентов.

Все витамины имеют общие характерные особенности:

- биосинтез происходит в основном в растениях, поступают в живой организм, главным образом, из пищевых продуктов растительного или животного происхождения, в которых они были предварительно накоплены из растительной пищи;
- биологически активны в малых количествах и необходимы для всех жизненных процессов;
- не являются материалом для биосинтеза или источником энергии;
- отсутствие или недостаток в пище приводит к развитию патологических процессов в виде авитаминозов (отсутствия витаминов) или гиповитаминозов (длительном недостатке).

Действие витаминов основано на том, что, поступив в организм, они превращаются в активные формы и являются кофакторами или простетическими группами, входящими в состав важнейших ферментных систем. Различают три степени обеспеченности организма витаминами:

- авитаминоз – полное отсутствие витаминов;
- гиповитаминоз – недостаток витаминов, иногда отсутствие какого-либо одного или нескольких витаминов;
- гипервитаминоз – избыточное их поступление

Все витамины разделяются на две большие группы: жирорастворимые и водорастворимые.

Жирорастворимые витамины. Эта группа витаминов растворимых в жирах и других органических растворителях (хлороформе, бензоле, петролейном эфире). К ней относятся витамины с буквенными обозначениями А, D, Е, К.

Витамин А (ретинол) – антиксерофтальмический, играет важную роль в механизме зрения (рис. 4.1). Витамин А имеет изомеры А₁, А₂, А₃. *Биохимическая функция* – участвуют в синтезе белков.

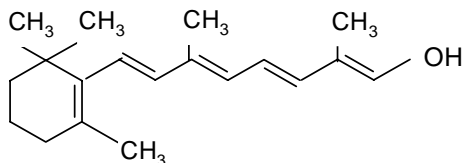


Рис. 4.1. Структурная формула витамина А₁

Витамин А – витамин роста для детей. Первым признаком *гиповитаминоза* витамина А является заболевание куриная слепота (неспособность различать предметы в темное время суток, хотя днем видят нормально).

Признаки *авитаминоза* витамина А у человека и животных: торможение роста в детском возрасте, снижение веса и общее истощение организма, сухость кожи, ксерофтальмия («сухие глаза»), сухость слизистых оболочек, стерильность самцов, шелушение и блеклость кожных покровов, склонностью к появлению угрей, фурункулезу, повышенной утомляемостью. При *гипервитаминозе* А наблюдается воспаление глаз, выпадение волос, общее истощение организма. При этом теряется аппетит, наблюдаются головные боли, бессонница, тошнота, рвота.

Содержится витамин А в основном в продуктах животного происхождения: в печени КРС, свиней, птиц, молочных продуктах, яичном желтке. Особенно много в жирах печени морских животных и рыб. В растениях витамин А не содержится, но в них широко распространены каротины (α -, β -, γ -) – провитамины А (провитамины – вещества, которые сами по себе не проявляют биологической активности, но являются предшественниками образования в организме человека или животных витаминов).

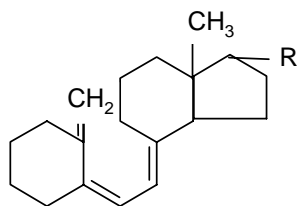


Рис. 4.2. Структурная формула витамина D

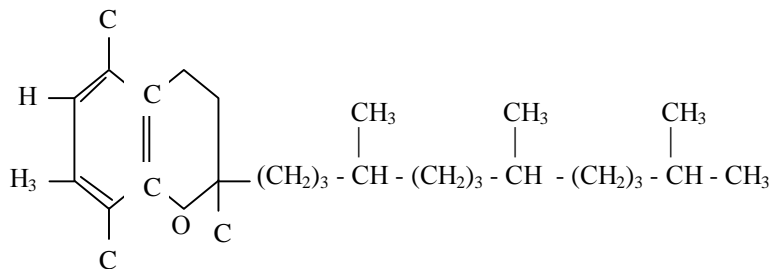
Богаты каротинами пихта, рябина, черная смородина, цитрусовые (апельсины, мандарины, лимоны), морковь, шиповник, черешня, тыква, дыня, томаты, абрикосы. *Суточная потребность* взрослого человека в витамине А 1-2,5 мг.

Витамин D – кальциферол, обладает антирахитическим действием (рис. 4.2). *Биохимическая функция* – поддерживает фосфорно-кальциевый обмен. Нормальное соотношение фосфора и кальция должно быть 2:1, при другом соотношении развивается рахит. *Недостаток* этого витамина приводит к нарушению у человека кальциевого и фосфорного обмена; кости становятся мягкими и пластичными, что приводит к их деформации; у детей развивается рахит, проявляющийся в искривлении ног и грудной клетки, а у взрослых – кариес зубов, появляются боли в костях, хромота, утиная походка, вялость, утомляемость, возникают частые переломы, трудно заживающие.

Витамин D содержится в яичном желтке, рыбьем жире, печени рыб, коровьем масле, сметане. В растениях и дрожжах содержится провитамины D – эргостерол и холестерол. У человека он синтезируется в подкожной клетчатке под действием УФ-лучей. Суточная потребность в витамине D для детей колеблется от 12 до 25 мкг, для взрослого - 10 мкг. При достаточном и регулярном действии УФ-лучей организм человека почти полностью обеспечивается витамином D за счет фотохимического синтеза в коже.

Витамин Е (токофеол с греч. «токос» - потомство, «феро» - нести) – антиоксидант, существует в виде четырех изомеров (α -, β -, γ - и δ -токоферолы), витамин способствующий размножению (рис. 4.3).

Рис. 4.3. Структурная формула витамина Е (α-токоферол)



Биохимическая функция – участвует в обмене белков, углеводов, жиров, а также некоторых микроэлементов (цинка, кобальта, кальция и др.). Витамин Е – сильный биологический ан-

тиокислитель. Его используют как антиокислитель для предотвращения окисления и прогоркания растительных масел.

Недостаток витамина Е вызывает серьезные нарушения обмена веществ. Гиповитаминоз проявляется в мышечной слабости и гипотонией вплоть до мышечной дистрофии; возникают бесплодие, некроз печени, склонности к самопроизвольным абортam.

Витамин Е содержится в растительных маслах, салате, капусте, в зародышах зерновок, в ядрах, семенах плодов шиповника и яблок. Суточная потребность взрослого человека в витамине Е – 10-25 мг.

Витамин К – антигеморрагический, принимает участие в активации ферментов, отвечающих за свертывание крови. Он представляет собой вязкую желтую жидкость; неустойчив к воздействию кислот, растворов щелочей, кислорода и УФ-лучей. Структурные формулы различных форм витамина К представлены на рис. 4.4.

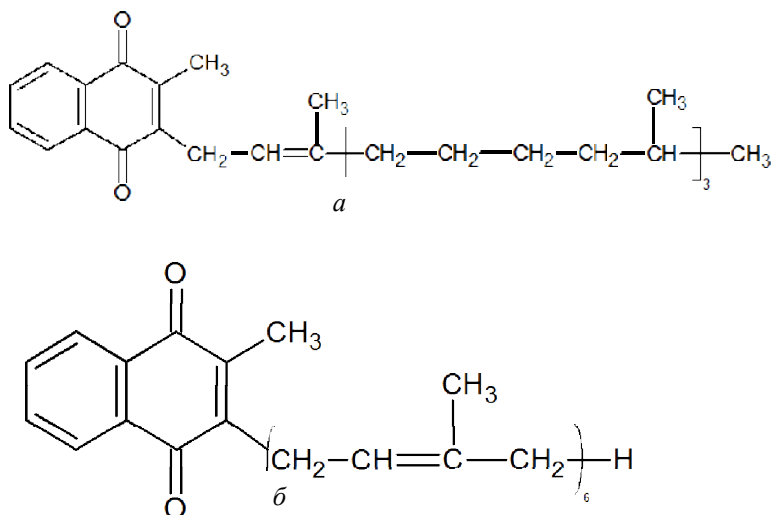


Рис. 4.4. Структура различных форм витамина К: *a* – витамин К₁ (филлохинон); *б* – витамин К₂ (менахинон)

Недостаток витамина К сопровождается кровотечением десен, носа, в желудочно-кишечном тракте, подкожном кровоизлиянии (плохое свертывание крови). Человек редко испытывает недостаток в этом витамине, т.к. его синтезирует микрофлора кишечника.

Содержится в листьях люцерны, в гниющих рыбных продуктах. Из пищевых продуктов витамином К богаты шпинат (0,04 мг/г сухой массы), цветная и белокочанная капуста (0,01-0,03 мг/г), томаты (0,004-0,006 мг/г). У животных содержится только в печени свиньи. Суточная потребность взрослого человека в этом витамине составляет 0,2-0,3 мг.

Водорастворимые витамины. К водорастворимым витаминам относятся витамины группы В, аскорбиновая кислота, биотин, парааминобензойная кислота.

В группу витаминов В входят: В₁, В₂, В₃, В₆, В_С, В₁₂, РР – соединения различного химического строения, имеющие разнообразные физико-химические характеристики. Эта группа витаминов имеет один общий признак (за исключением витамина В₁₂) – витамины содержатся в достаточно больших количествах в пшеничных, рисовых отрубях и в дрожжах.

Витамин В₁ (тиамин) – антинеуритный, является производным пиримидина и тиазола, устойчив в форме катиона, чаще в виде хлоридгидрохлорида (рис. 4.5).

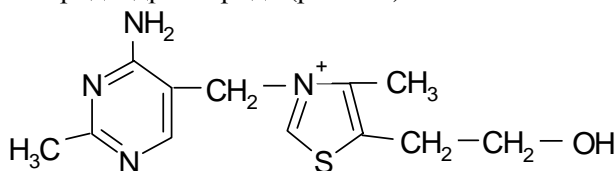


Рис. 4.5. Структурная формула витамина В₁

Биохимическая функция - играет большую роль в регуляции углеводного, жирового, минерального и водного обмена веществ. Фосфорные производные витамина В₁ входят в состав фермента α -карбоксилазы, катализирующего расщепление пировиноградной кислоты до уксусного альдегида и СО₂.

Гиповитаминоз витамина В₁ приводит к тому, что в организме (в крови, мышцах) накапливается большое количество пировиноградной кислоты, что угнетающе действует на цен-

тральную нервную систему. Недостаток витамина В₁ вызывает заболевание полиневрит (бери-бери). Оно выражается в нарушении деятельности нервной системы, сопровождающееся быстрой умственной и физической утомляемостью, плохим аппетитом, легкой возбудимостью, расстройством речи, недостаточной концентрацией внимания, потерей чувствительности кожи, ноющей болью в сердце, параличом конечностей.

Содержится практически во всех живых организмах. Встречается во внутренних органах животных – печени, почках, мозгах; желтке яиц, молоке. Много витамина содержится в дрожжах, в пшеничных и рисовых отрубях, в проросшем зерне, сое, горохе, фасоли, гораздо меньше в картофеле, капусте, моркови. Лучшими источниками тиамина являются цельные зерна злаков, плоды бобовых растений, орехи, дрожжевые напитки, хлебный квас. Суточная потребность взрослого человека в тиамине 1,2-2,1 мг.

Витамин В₂ - рибофлавин (рис. 4.6). *Биохимическая функция* – входит в состав некоторых окислительно-восстановительных ферментов (например, FAD), участвующих в синтезе жиров, белков, в обмене углеводов.

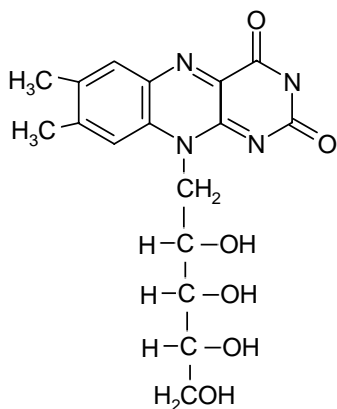


Рис. 4.6. Структурная формула витамина В₂

Гиповитаминоз вызывает сухость и синюшность губ, вертикальные трещины и корочки в углах рта, сухой ярко-красный язык. Недостаток витамина В₂ снижает зрительную функцию, приводит к нарушению сердечной деятельности, вызывает потерю аппетита, похудение, слабость, апатию, головные боли, резь в глазах, бессонница и неврастенические симптомы.

Наиболее распространенными источниками рибофлавина являются хлебопекарные и пивные дрожжи, цельное молоко, простокваша, ацидофилин, кефир, сыр, печень, почки, сердце,

мяса, яичный желток, свежие овощи. Суточная потребность составляет 2-4 мг.

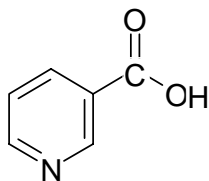
Витамин В₆ – встречается в виде трех витамеров – пиридоксин, пиридоксаль и пиридоксамин.

Биохимическая функция - входит в состав ферментов, участвующих в обмене аминокислот, ненасыщенных жирных кислот, холестерина.

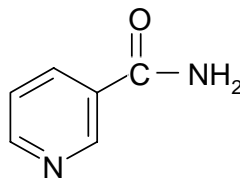
Отсутствие витамина приводит к нарушению обмена веществ (белковому обмену). *Недостаток* его проявляется в задержке роста, желудочно-кишечных расстройствах, потере аппетита, дерматите, возбудимости, конъюнктивите. Однако гиповитаминоз встречается редко, т.к. витамин В₆ синтезируется в кишечнике микрофлорой.

Содержится в следующих пищевых продуктах: мясе, печени, почках, мозгах, икре трески, желтке яйца, молоке, хлебных злаках и зеленых овощах. Суточная потребность – 2,0-2,5 мг.

Витамин РР – никотиновая кислота (ниацин) (рис. 4.7).



ниацин



амид никотиновой кислоты

Рис. 4.7. Структурная формула никотиновой кислоты и ее амида

Никотиновая кислота и её амид предупреждают заболевание пеллагрой (поражение кожи на открытых местах тела, психические расстройства, апатию, быструю утомляемость, сердцебиение, снижение аппетита). Это заболевание наблюдается в основном у населения юго-западной Европы, которое вынуждено было питаться кукурузой. Он образуется из триптофана, который отсутствует в кукурузе. *Биохимическая функция* - в виде амида входит в состав ферментов, катализирующих различные превращения аминокислот, например, их декарбоксилирование (расщепление с выделением CO₂), переаменирования (перенос аминогруппы с аминокислоты на кетокислоту).

Содержится в мясе, печени, почках, арахисе, грибах, пивных и хлебопекарных дрожжах, рисовых отрубях, пшеничных зародышах. Суточная потребность составляет 18 мг.

Витамин В_С (фолиевая кислота) имеет вид желтого мелкокристаллического вещества без вкуса и запаха, очень плохо растворим в воде, но хорошо в слабощелочных растворах. На свету он разлагается. *Биохимическая функция* – входит в состав ферментов, катализирующих синтез пуриновых и некоторых пиримидиновых оснований, а также аминокислот серина, гистидина, метионина. Это объясняется тем, что производные витамина В_С переносят метильные группы и другие одноуглеродные органические радикалы.

Недостаток приводит к малокровию (анемия), задержке роста. Является важным фактором роста животных и микроорганизмов. Широко используется как терапевтическое средство при злокачественных опухолях. Фолиевой кислотой и её производными богаты зеленые овощи и фрукты, петрушка, капуста, салат, земляника, говяжья печень, дрожжи; сравнительно много её в хлебе. Суточная потребность составляет 0,1-0,5 мг.

Витамин В₃ – пантотеновая кислота, антидерматитный (рис. 4.8). В природе в свободном виде встречается редко. Обычно является составной частью кофермента А, играет важную роль в углеводном и жировом обменах. Наиболее богаты пантотеновой кислотой следующие продукты: печень, почки, яичный желток, молоко, рыба, горох, дрожжи, свежие фрукты, капуста, картофель. Витамин В₃ синтезирует микрофлора кишечника.

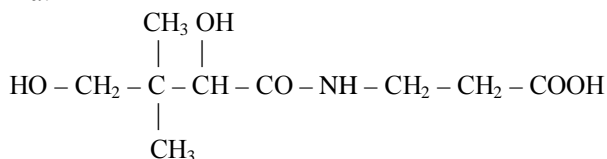


Рис. 4.8. Структурная формула витамина В₃

Недостаток витамина вызывает задержку роста, поражения кожи, нарушение деятельности нервной системы и желудочно-

но-кишечного тракта. Является фактором роста некоторых молочнокислых бактерий. Суточная потребность составляет 10 мг.

Витамин Н (биотин) является важным фактором роста для дрожжей и ряда других микроорганизмов. В свободной форме содержится в овощах, фруктах, молоке, печени, почках, отрубях, частично в связанной форме с белком - в органах животных, семенах растений, дрожжах.

Биохимическая функция - входит в состав активной группы ферментов, участвующих в процессе карбоксилирования (присоединения CO_2) жирных кислот. У микроорганизмов участвует в биосинтезе аспарагиновой кислоты, серина, треонина.

Недостаток приводит к медленному росту в раннем возрасте, у животных и человека наблюдается депигментация кожи, развиваются дерматиты, нервные расстройства, у птиц снижается яйценоскость и ухудшается оперение. Суточная потребность составляет 0,15-0,30 мг.

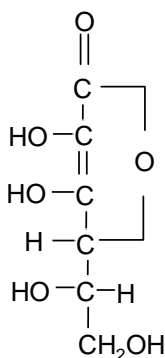


Рис. 4.9. Структурная формула витамина С

Витамин С – аскорбиновая кислота (рис. 4.9). *Биохимическая функция* – участвует в окислительно-восстановительных процессах в организме.

Недостаток её в пище вызывает заболевание цингу. Авитаминоз проявляется в виде синюшности десен, их кровоточивости, бледности и сухости кожи, быстрой физической и умственной утомляемости при физических нагрузках, боли в мышцах; проявлении кровоизлияний на ногах и туловище.

Содержится во многих овощах, фруктах, ягодах. Особенно богаты аскорбиновой кислотой черная смородина, красный перец, салат, хрен, петрушка, цитрусовые, белокочанная капуста, плоды шиповника, грецкий орех.

Она очень не устойчива, интенсивно окисляется в присутствии кислорода воздуха. Определение содержания витамина С основано на его способности восстанавливать 2,6-дихлорфенолиндофенол в присутствии индикатора. Суточная потребность составляет 100-120 мг.

Витамин U – противоязвенный витамин, содержится в капустном соке, спарже, помидорах, сельдерее и зеленом чае. *Биохимическая функция* - участвует в процессе обмена веществ в организме.

Недостаток приводит к образованию язв на кожных покровах, шелушению кожи, выпадению волос.

Антивитамины – вещества подавляющие активность и биохимические функции витаминов. По механизму действия эти вещества подразделяются на три группы:

- структурные аналоги витаминов, представляющие собой соединения, идентичные по химической структуре витаминам, но отличающиеся от них какой-либо одной функциональной группой. Например, белый стрептоцид, который является структурным аналогом пара-аминобензойной кислоты. К структурным аналогам витамина PP относится пиридин-3-сульфоуксусная кислота;
- ферменты, разрушающие витамины, например, тиаминлаза, разрушающий витамин B₁;
- соединения, дающие прочные комплексы с витаминами, например, авидин, содержащийся в белке яиц и специфически реагирующий с биотином, в результате чего последний теряет свою биологическую активность.

ГЛАВА 5. УГЛЕВОДЫ И ИХ ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Классификация углеводов

Углеводы – полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны с общей формулой (C_nH_{2n}O)_n, наиболее распространенный на земле класс органических соединений. Они составляют 85-90 % всей массы растительного организма. Углеводы являются первичными продуктами фотосинтеза, в круговороте веществ в природе они играют роль своеобразного моста между органическими и неорганическими соединениями. Классификация углеводов основана на их структуре и физико-химических свойствах (рис. 5.1).

По физико-химическим свойствам углеводы делятся на *нейтральные*, содержащие только гидроксильные и карбониль-

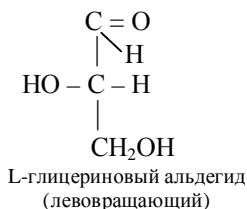
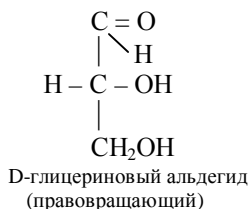
ные группы; *основные*, включающие кроме названных аминогруппу (аминосахара); *кислотные*, содержащие кроме гидроксильных и карбонильных групп карбоксильные группы.



Рис. 5.1. Схема разделения углеводов

Моносахариды и их ферментативные превращения

Моносахариды – простые сахара, содержащие от 3 до 10 углеродных атомов. Их можно рассматривать как производные многоатомных спиртов. Моносахариды вращают плоскость поляризации. Оптическое вращение обозначают знаками "+", вращающие плоскость поляризации вправо (L-ряд) и "-", вращающие плоскость поляризации влево (D-ряд). L и D – обозначения конфигурации моносахаридов. По расположению гидроксильной группы у асимметрического углеродного атома, дальше всех расположенному от карбоксильной группы, все моносахариды относятся к L- или D-ряду:



В слабощелочных растворах некоторые моносахариды претерпевают взаимные превращения, например, манноза, фруктоза, глюкоза. Так, если к раствору глюкозы добавить гидроокись бария или кальция, то через некоторое время можно обнаружить в растворе присутствие маннозы, фруктозы наряду с глюкозой. Все маннозы являются редуцирующими веществами, так как имеют свободную карбонильную группу.

Удельное вращение водных растворов моносахарида изменяется после растворения сахара и достигает лишь через некоторое время постоянного значения. Это свойство называется мутаротация. Реагируя с кислотами моносахариды такие, как: глюкоза-6-фосфат, глюкоза-1-фосфат, глюкоза-1,6-дифосфат могут давать сложные эфиры, которые имеют первостепенное значение в обмене веществ, дыхании, например, фосфорнокислые эфиры глюкозы и фруктозы играют важную роль в превращениях крахмала и гликогена, а так же в процессах дыхания и спиртового брожения.

Рассмотрим различные моносахариды. *Глюкоза* – виноградный сахар (рис. 5.2). В свободном виде содержится в зеленых частях растений, ягодах, фруктах, семенах и т.д. Входит в состав клетчатки, декстринов, гемицеллюлозы, крахмала. Получают её путем кислотного гидролиза картофельного или кукурузного крахмала.

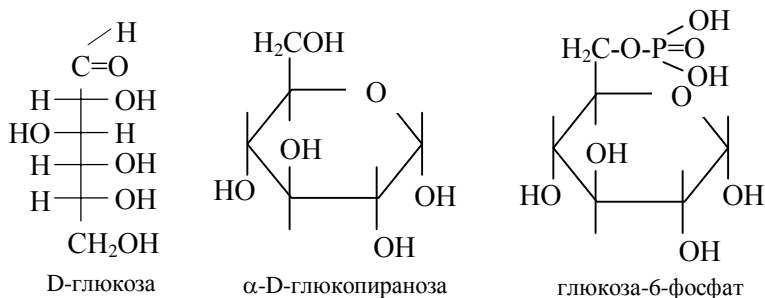


Рис. 5.2. Структурные формулы глюкозы

Фруктоза – плодовый сахар (рис. 5.3). Содержится в зеленых частях растений, нектаре цветов, меде.

Галактоза (рис. 5.4) входит в состав высокомолекулярных полисахаридов. В свободном виде находится в плодах плюща.

Маннозу (рис. 5.4) получают путем кислотного гидролиза гемицеллюлозы.

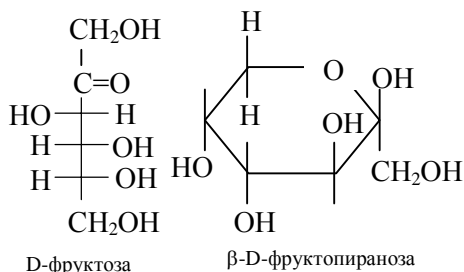


Рис. 5.3. Структурные формулы фруктозы

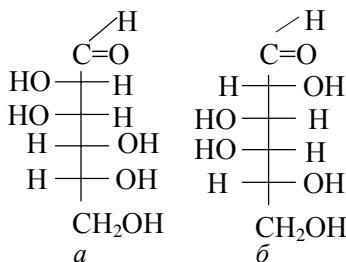


Рис. 5.4. Структурные формулы маннозы (а) и галактозы (б)

Взаимные превращения моносахаридов осуществляются в живой клетке в том случае, если они будут находиться в виде фосфорных эфиров манноз. В расщеплении и образовании фосфорных эфиров участвуют ферменты фосфотазы, которые содержатся в молоке, проросшем зерне, клубнях картофеля и сахарной свекле.

Фосфотазы функционируют при разных значениях рН. Подразделяются на фосфотазы нейтральные (оптимум действия при рН 5,5-6,5), кислые (рН оптимум 3,0-5,5) и щелочные фосфатазы (рН оптимум 9-10). Важную роль в образовании фосфорных эфиров моноз играют фосфофазы. Они переносят фосфорный радикал на монозы. Эти ферменты играют важную

роль в дыхании и брожении. Синтезируются в большом количестве молочнокислыми бактериями.

Во взаимопревращениях моноз участвуют изомеразы, которые изомерируют, например, реакцию перехода глюкозо-1,6-дифосфат во фруктозо-1,6-дифосфат. К изомеразам относятся фосфоглюкомутазы, которые переводят глюкозо-1-фосфат в глюкозо-6-фосфат. Превращение гексоз в пентозы под действием этих ферментов идет через образование уроновых кислот. Из глюкозы в этом случае образуется глюкуроновая кислота, из галактозы – галактуроновая и из маннозы – маннуроновая кислота.

Окисление моносахаридов некоторыми слабыми окислителями, например, щелочными растворами оксидов металлов (меди или висмута), широко используется для количественного определения сахаров.

Полисахариды I порядка

Полисахариды I порядка – сложные сахара или олигосахариды, содержащие от 2 до 10 моносахаридных остатков. Дисахариды построены из соединенных между собой остатков моносахаридов. При этом могут соединяться две гексозы, две пентозы или же пентоза и гексоза. Соединение этих моносахаридов происходит за счет гликозидного гидроксила одного моносахарида и гидроксильной группы другого моносахарида. В результате выделяется молекула воды и образуется дисахарид. При нагревании с кислотами или под действием соответствующих ферментов происходит гидролиз дисахаридов, которые распадаются на две молекулы моносахаридов.

Сахароза под действие фермента β -фруктофуранозидазы (инвертаза, сахараза) распадается на глюкозу и фруктозу, лактоза под действием фермента β -галактозидазы (лактаза) – на глюкозу и лактозу, мальтоза под действием мальтазы гидролизует на две молекулы глюкозы. Дисахаридами являются: сахароза, лактоза, мальтоза, мелибиоза, трегалоза, целлобиоза, гентиобиоза.

Сахароза (тростниковый, свекловичный нередуцирующий сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$ (рис. 5.5). Широко распространена в растениях (в листьях, стеблях, семенах, фруктах, ягодах, корнях, клубнях). Играет огромную роль в питании человека. Легко растворима в воде. Хорошо сбраживается дрожжами.

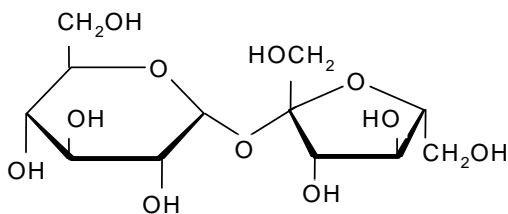


Рис. 5.5. Структурная формула сахарозы

Сахароза не содержит свободного гликозидного гидроксила и поэтому она является нередуцирующим сахаром. При гидролизе сахарозы образуется инвертный са-

хар (смесь глюкозы и фруктозы), так как при этом правовращающий раствор становится левовращающим.

Лактоза (молочный сахар, редуцирующий) (рис. 5.6). Содержится в молоке животных. Сбраживается лишь особыми,

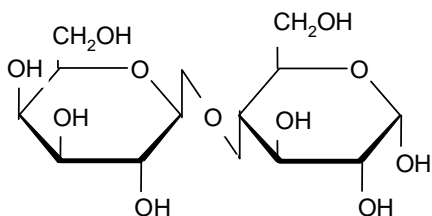


Рис. 5.6. Структурная формула лактозы

лактозными дрожжами, содержащимися в кефире и кумысе. В молекуле лактозы имеется один свободный гликозидный гидроксил в остатке глюкопиранозы, поэтому лактоза является редуцирующим саха-

ром. При гидролизе образуются галактоза и глюкоза.

Мальтоза (солодовый сахар) (рис. 5.7). Образуется при

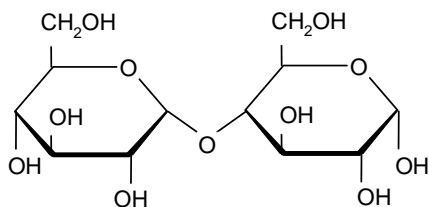


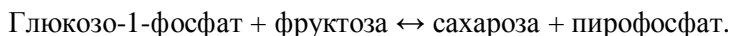
Рис. 5.7. Структурная формула мальтозы

расщеплении крахмала под действием фермента β -амилазы. Содержится в большом количестве в солоде и солодовых экстрактах. Является редуцирующим сахаром, состоит

из двух молекул глюкозы, соединенных α -1,4-гликозидной связью.

Биосинтез дисахаридов. Наиболее хорошо изучен биосинтез сахарозы. Она используется для питания клетками животных и растений. В большом количестве содержится в сахарной свекле 15-20 %, сахарном тростнике 16-18 %.

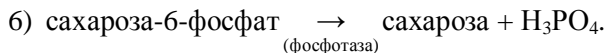
Длительное время считалось, что сахароза синтезируется в растениях за счёт обратимости действия фермента инвертазы, но впоследствии было доказано, что в биосинтезе сахарозы важную роль играет фосфорная кислота. Это подтверждается тем, что при внесении фосфорных удобрений на свекловичные плантации увеличивается сахаристость сахарной свеклы и, наоборот, фосфорное голодание приводит к потере сахарозы в её клубнях. Впоследствии был выделен фермент сахарозофосфорилаза, катализирующий синтез сахарозы из глюкозо-1-фосфата и фруктозы. Она обнаружена лишь в некоторых бактериях. Этот фермент катализирует реакцию:



Сахарозофосфорилаза обладает строгой специфичностью к глюкозо-1-фосфату. Замена его на галактозу-1-фосфат не приводит к синтезу сахарозы и, наоборот, данный фермент не обладает строгой специфичностью к фруктозе - замена фруктозы на другой сахар приводит к биосинтезу дисахарида. Сахарозофосфорилаза обладает трансферразной функцией и включается в систему переглюкозилирования. Эти системы были найдены в листьях свеклы, картофельной ботве, проростках фасоли, гороха. Важная роль здесь принадлежит УДР-глюкозе.

Стадии синтеза сахарозы:

- 1) $\text{глюкоза} + \text{АТР} \xrightarrow{\text{трансфераза}} \text{глюкозо-6-фосфат} + \text{АДР};$
- 2) $\text{глюкозо-6-фосфат} \xrightarrow{\text{оксисомераза}} \text{глюкозо-1-фосфат};$
- 3) $\text{УТР} + \text{глюкозо-1-фосфат} \rightarrow \text{УДР-глюкоза} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4;$
- 4) $\text{фруктоза} + \text{АТР} \rightarrow \text{фруктозо-6-фосфат} + \text{АДР};$
- 5) $\text{УДР-глюкоза} + \text{фруктозо-6-фосфат} \xrightarrow{\text{сахарозосинтетаза}} \text{УДР} + \text{сахароза-6-фосфат};$
 $\text{сахарозотрансфераза}$



Аналогично проходит биосинтез лактозы.

Трисахариды. *Рафиноза* (мелитриоза) $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ встречается во многих растениях, например, в семенах хлопчатника. Содержится в сахарной свекле. Является нередуцирующим сахаром. В процессе кислотного гидролиза рафинозы образуются одна молекула α -глюкозы, одна молекула β -фруктозы и одна молекула галактозы. Под действием фермента инвертазы от рафинозы отщепляется фруктоза и остается мелибиоза. При гидролизе α -галактозидазой рафиноза расщепляется на галактозу и сахарозу (рис. 5.8).

Стахиоза – тетрасахарид, состоящий из двух остатков

действие α -галактозидазы

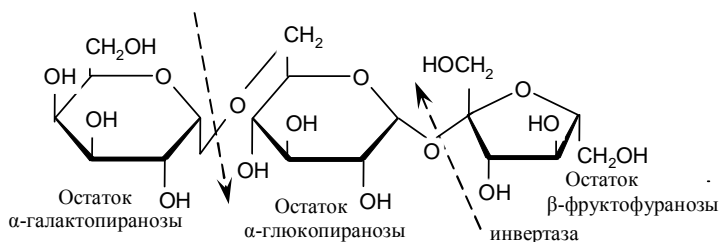


Рис. 5.8. Схема ферментативного гидролиза рафинозы

α -галактозы, одного остатка α -глюкозы и одного остатка β -фруктозы. Содержится в семенах желтого люпина, сои, гороха, чечевицы.

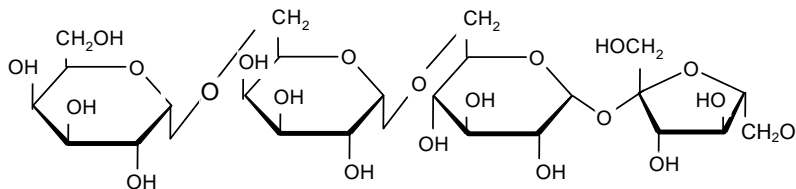


Рис. 5.9. Структурная формула стахиозы [D-галактопиранозил-($\alpha 1 \rightarrow 6$)-D-галактопиранозил-($\alpha 1 \rightarrow 6$)-D-глюкопиранозил-($\alpha 1 \rightarrow 2$)-фруктофуранозид]

Полисахариды II порядка и их превращения

Полисахариды (полиозы, гликаны) – высокомолекулярные углеводы, состоящие из моносахаридов (от нескольких десятков до сотен тысяч). Они могут быть как линейными, так и разветвленными; делятся на гомо- и гетерополисахариды. Гомополисахариды построены из остатков моносахаридов одного вида, гетерополисахариды – из остатков различных моносахаридов.

В зависимости от биологической функции они делятся на резервные (крахмал, гликоген, инулин) и структурные (целлюлоза, гемицеллюлоза).

Крахмал и гликоген. Роль крахмала в пищевой промышленности. Крахмал – главный резервный полисахарид растений, накапливается во многих семенах, клубнях, корневищах и используется только при их прорастании. В клубнях картофеля его содержится около 13-22 %, кукурузе – 53-55 %, рисе – около 80 %, овсе и просе – 36-45 %, в муке и крупах – 70-80 %. В связи с этим семена злаков нашли широкое применение в бродильной, крахмалопаточной, мукомольной и хлебопекарной промышленности.

В клетках растений крахмал находится в виде отдельных зерен (размеры 0,015-0,150 мм). Самые крупные зерна в картофеле, самые мелкие – в гречихе, рисе. Плотность крахмала в среднем составляет 1,5, поэтому он легко оседает в растворе. Крахмальные зерна не растворимы в воде, но легко в ней набухают. Интенсивность набухания крахмала возрастает при нагревании. При температуре 60-70 °С объем крахмальных зерен увеличивается в десятки раз. Зерно лопается, и крахмальная суспензия превращается в густую малоподвижную жидкость (вязкий коллоидный раствор) – крахмальный клейстер. Температура 60-70 °С – точка клейстеризации крахмала. При повышении температуры до 120 °С крахмальный клейстер разжижается, при снижении температуры вновь загустевает. Температура клейстеризации крахмала различных растений неодинакова и находится в пределах 55-75 °С.

Зерна крахмала неоднородны. Полисахаридная фракция составляет 97-98 %. При кислотном (HCl , H_2SO_4) гидролизе образуется глюкоза. 2-3 % приходятся на долю примесей. В нем найдены в небольшом количестве белки, высокомолекулярные жирные кислоты, фосфорная и кремниевая кислоты.

Полисахаридная фракция крахмала состоит из 2 компонентов: амилозы и амилопектина. Амилоза легко растворяется в теплой воде, образуя истинные растворы, которые неустойчивы и способны к ретроградации – самопроизвольному выпадению в осадок в виде кристаллов. С йодом амилоза дает синее окрашивание. Молекулярная масса колеблется в пределах 50-150 тыс. Каждая молекула содержит от 300 до 500 остатков молекулы глюкозы (рис. 5.10).

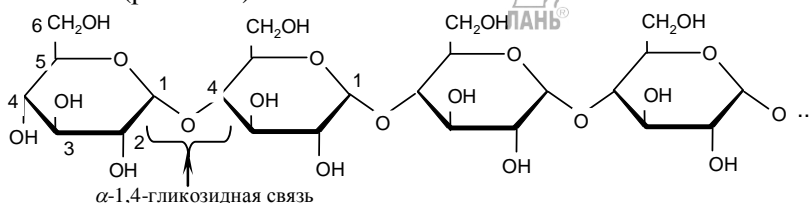


Рис. 5.10. Структурная формула молекулы амилозы

Молекула амилозы имеет линейную структуру, представляет собой длинную цепочку из остатков α -D-глюкопиранозы, соединенных α -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями:

Рентгеноструктурный анализ показывает, что амилоза представляет собой не вытянутую цепочку, а спираль. Один виток спирали (1 шаг) содержит 6 глюкозных остатков. Фрагмент амилозы, содержащий 6 и более спиралей окрашивается йодом в синий цвет. Это связано с тем, что внутри витков спирали втягивается определенное количество молекул йода. Фрагмент амилозы содержащий 2-4 витка спирали окрашивается йодом в красный и красно-бурый цвет. Фрагменты, содержащие менее 2 витков спирали йодом не окрашиваются.

Амилопектин (рис. 5.11) в отличие от амилозы трудно растворим в горячей воде. В раствор он переходит при температуре 120 °C, образуя стойкие, но вязкие растворы. Йодом окра-

шивается в красно-бурый цвет. Молекулярная масса колеблется в пределах от 100 000 до 1 000 000.

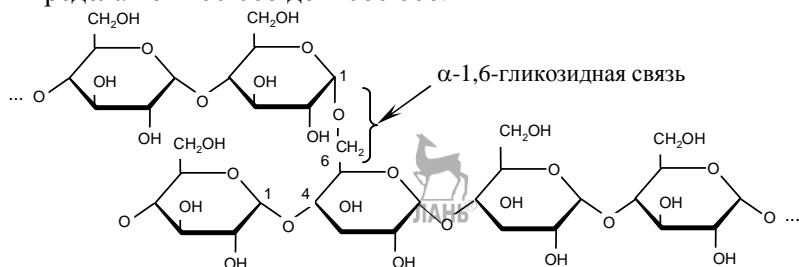


Рис. 5.11. Структурная формула молекулы амилопектина

Амилопектин имеет разветвленную цепочечную (древовидную) структуру; в его молекулу входит до 50 000. α -D-глюкопиранозных остатков, соединенных между собой главным образом α -1,4-гликозидными связями. Амилопектин имеет также α -1,6-гликозидные связи, представляющие собой точки ветвления. Гликозидные α -1,6-связи составляют около 5 % от общего количества связей, содержащихся в молекуле амилопектина.

Несмотря на ветвящуюся структуру амилопектин имеет только один редуцирующий конец. Поэтому крахмал является нередуцирующим полисахаридом. По Майеру в каждой молекуле амилопектина находятся 50-55 ответвлений α -1,6-гликозидных связей, а каждая ветвь содержит 22-27 остатков молекулы глюкозы. Ветвь скручена в спираль, поэтому молекула амилопектина дает красное окрашивание с йодом.

В крахмале большинства растений на долю амилопектина приходится 70-90 %, остальные 10-30 % составляет амилоза. Крахмал картофеля, зерновых и злаковых культур состоит на 20-25 % из амилозы и 75-80 % амилопектина. Однако имеются и отклонения. Так, молодой картофель содержит до 50 % амилозы, есть сахарные сорта кукурузы, содержащие до 80 % амилозы. Крахмал риса состоит на 100 % из амилопектина.

Гликоген (животный крахмал) – основной резервный полисахарид в клетках животных. Содержится в печени и мышцах





животных, плесневых грибах, дрожжах и зернах кукурузы. По своей структуре гликоген близок к амилопектину, но его молекулярная масса выше (200-600 млн), имеет большое количество α -1,6-гликозидных связей (точки ветвления встречаются через каждые 8-10 остатков глюкозы), но ветви короче. Гликоген имеет более компактную и более прочную структуру, чем амилопектин.

Гликоген хорошо растворяется в горячей воде, подобно крахмалу дает цветную реакцию с йодом, окрашиваясь в красно-коричневый или красно-фиолетовый цвет; играет ключевую роль в углеводном обмене организма животного и человека. Распад этого полисахарида служит источником глюкозы – легко усвояемого организмом углевода.

Гидролиз крахмала и гликогена. Амилазы и их роль в биотехнологии. В пищевой промышленности и природе крахмал подвергают интенсивным ферментативным превращениям. Основной реакцией при этом превращении является гидролиз крахмала амилазами. Продуцентами этих ферментов могут быть растения, животные и бактерии. Амилазы в растениях содержатся в семенах хлебных культур, у животных – в слюне и поджелудочной железе. Их синтезируют многие бактерии рода *Bacillus*, микромицеты рода *Aspergillus*, *Rhizopus*. Активные амилазы содержатся в солоде. Зерновые амилазы состоят из двух компонентов: α -амилазы и β -амилазы.

По способу действия амилазы делятся на α -амилазу, β -амилазу и глюкоамилазу. α -Амилаза – декстринирующий фермент, превращающий молекулу крахмала в ее осколки. Она интенсивно разжижает крахмальный клейстер, действуя на глубинные α -1,4-гликозидные связи без определенного порядка (рис. 5.12). При этом образуются декстрины и небольшое количество мальтозы.

β -Амилаза – осахаривающий фермент, гидролизует в крахмале каждую вторую α -1,4-гликозидную связь, начиная с передующего конца полисахаридной цепи (рис. 5.13). Продуктами реакции являются мальтоза и большое количество высокомолекулярных декстринов, называемых β -амилодекстринами.

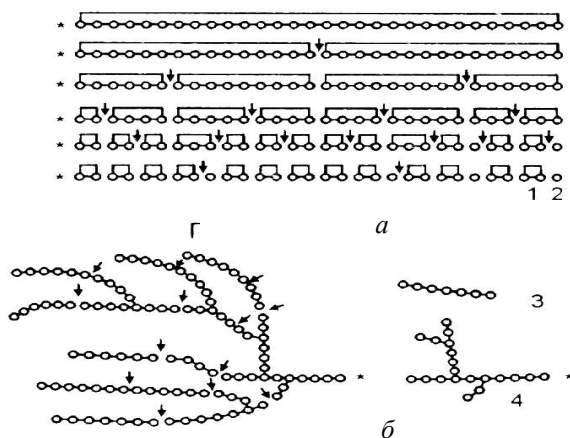


Рис. 5.12. Действие α -амилазы на амилозу (а) и амилопектин (б): 1 – мальтоза; 2 – глюкоза; 3 – нормальный α -декстрин; 4 – конечный α -декстрин; * – редуцирующий конец амилозы или амилопектина; \downarrow действие α -амилазы

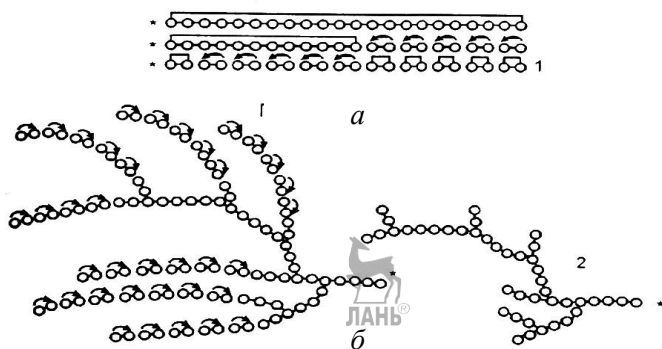


Рис. 5.13. Действие β -амилазы на амилозу (а) и амилопектин (б): 1 – мальтоза; 2 – конечный β -декстрин; * – редуцирующий конец амилозы или амилопектина; \rightarrow действие β -амилазы

Глюкоамилаза (рис. 5.14) в отличие от α - и β -амилаз расщепляет в молекуле крахмала α -1,4- и α -1,6-гликозидные связи, осуществляя полный гидролиз крахмала до глюкозы. α -Амилаза и β -амилаза гидролизуют крахмал на 95 %, 5 % - остаточные конечные декстрины, которые содержат все α -1,6-гликозидные связи.

Амилолитические ферменты α -амилаза, β -амилаза и глюкоамилаза имеют различные физико-химические свойства. α -Амилаза неустойчива к активной кислотности среды, но термостойчива; β -амилаза кислотоустойчива, но термолабильна; глюкоамилаза обладает высокой термической и кислотной устойчивостью.

Амилазы используются для осахаривания крахмала и гликогена в бродильной, крахмалопаточной, хлебопекарной, кондитерской, спиртовой промышленности.

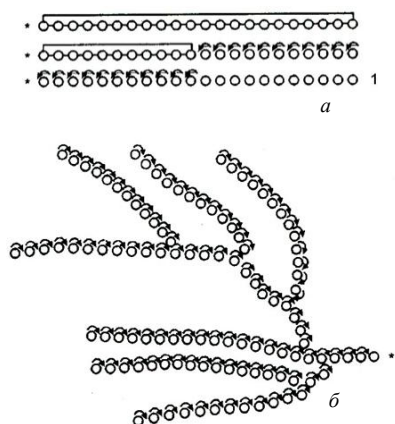


Рис. 5.14. Действие глюкоамилазы на амилозу (а) и амилопектин (б): 1 – глюкоза; * - редуцирующий конец амилозы или амилопектина; → действие глюкоамилазы

Ферментативный гидролиз полифруктозидов. Фруктаны (полифруктозиды) широко распространены в природе. Они представляют собой низкомолекулярные полимеры D-фруктофуранозы, которые играют роль запасных питательных веществ. Особенно широко распространен инулин.

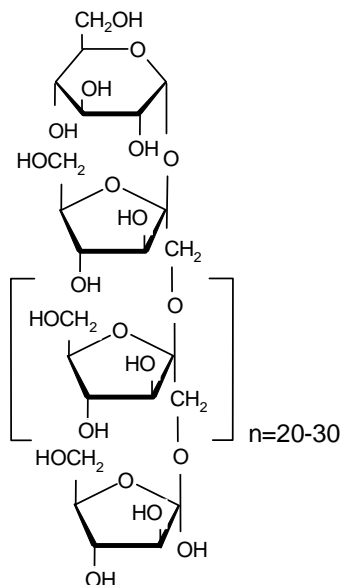


Рис. 5.15. Структурная формула инулина

В больших количествах он содержится в корневище одуванчика, в клубнях георгина, топинамбура (земляная груша), цикория, яконо. Среднее содержание 12-18 %.

Инулин представляет собой полимер, состоящий из остатков β -D-фруктозы (около 95 %) и α -D-глюкопиранозы (около 5 %) и представляет собой цепь из 20-30 фруктозных остатков, соединенных β -(2 \rightarrow 1)-гликозидными связями (рис. 5.15). Инулин хорошо растворим в горячей воде, трудно – в холодной воде. Он легко гидролизуется под действием органических и неорганических кислот, ферментом инулиназой с

образованием D-фруктозы, D-инулибиды, D-глюкозы.

В больших количествах полифруктозиды накапливаются в семенах злаковых в период молочной и восковой спелости семян. В созревших семенах ржи накапливается до 30% полифруктозидов. В конечной стадии созревания семян полифруктозиды превращаются в крахмал.

В клубнях и корневищах инулин подвергается интенсивным превращениям. При хранении клубней топинамбура часть инулина превращается в сахарозу. Особенно интенсивно этот процесс протекает при прорастании клубней и корневища.

Целлюлоза (клетчатка) – высокомолекулярный линейный полисахарид, состоящий из остатков глюкозы, соединенных β -1,4-гликозидными связями (рис. 5.16). Молекула целлюлозы состоит из 1400-14000 остатков глюкозы.

Целлюлоза является самым распространенным органическим соединением на нашей планете; в ней заключено до полови-

ны общего количества CO_2 , вовлекаемого в процесс фотосинтеза зелеными растениями из атмосферы. Она широко распространена в природе, составляет основную массу клеточных стенок растений. Особенно богаты целлюлозой волокна хлопка – 95-98 %; древесные породы содержат до 50 % целлюлозы на сухое вещество.

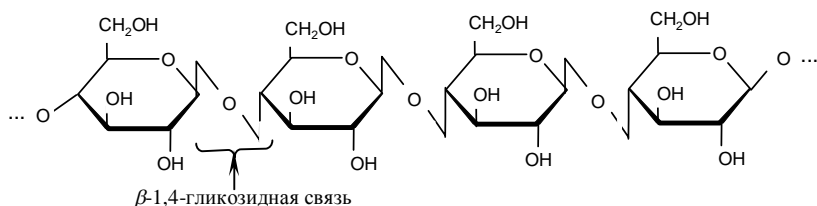


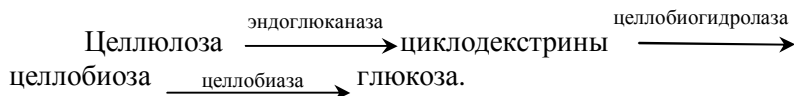
Рис. 5.16. Структурная формула целлюлозы

Целлюлоза не усваивается организмом человека, но усваивается травоядными животными, в желудочно-кишечном тракте которых находится специфическая микрофлора, синтезирующая ферменты целлюлазы, осуществляющие гидролиз целлюлаз. Гидролиз целлюлозы осуществляется тремя основными ферментами:

- эндо- β -1,4-глюканаза (КФ 3.2.1.4) катализирует неупорядоченное расщепление целлюлозных молекул на крупные фрагменты - целлодекстрины;
- экзо- β -1,4-глюканаза (целлобиогидролазы, КФ 3.2.1.91) разрушает каждую вторую β -1,4-гликозидную связь, начиная от нередуцирующего конца целлюлозных молекул. Продуктом гидролиза является целлюбиоза;
- экзо- β -1,4-глюкозидаза (КФ 3.2.1.74) разрушает каждую β -1,4-гликозидную связь, начиная от нередуцирующего конца целлюлозных молекул. Продуктом гидролиза является глюкоза.

Индивидуальные эндо- и экзоглюканы способны расщеплять нативную целлюлозу, однако в природе этот процесс происходит обычно под действием комплекса ферментов.

Для гидролиза целлюлозы используются комплексные ферментные препараты, выделяемые из культур микроскопических грибов и актиномицетов, обладающих способностью синтезировать активные эндоглюканазу, целлобиогидролазу и целлюбиазу. Схема гидролиза целлюлозы:

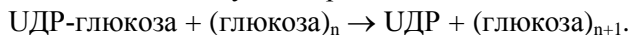


Скорость гидролиза целлюлозы прямо пропорциональна величине удельной поверхности, она увеличивается по мере снижения степени полимеризации (молекулярной массы) целлюлозы.

Она нерастворима в воде, щелочах, кислотах. В результате кислотного гидролиза целлюлозы при температуре 170-180 °С образуется глюкоза, которая используется в биотехнологии для получения кормовых дрожжей, этилового спирта.

При созревании семян злаковых идет интенсивная переработка целлюлозы из стебля и листьев в семена, где она превращается в крахмал. Это явление называется раздревеснением целлюлозы. Важную роль в этом процессе играет система переглюкозилирования.

В биосинтезе целлюлозы принимает участие ферментативная система трансглюкозилирования. Она была выделена из бесклеточных экстрактов бактерий *Acetobacter xylinum*. Синтез осуществляется по следующей реакции:



Гемицеллюлозы и их превращения. Гемицеллюлозы – сложная смесь полисахаридов, не растворяющихся в воде, но растворимых в щелочных растворах. Они всегда сопутствуют целлюлозе; в больших количествах содержатся в соломе, семенах, отрубях, древесине. В кукурузных початках (β -ксилан). Совместно с целлюлозой выполняют структурную функцию. Кислотный гидролиз гемицеллюлозы протекает легче, чем целлюлозы. Продуктами гидролиза различных гемицеллюлоз могут быть манноза, галактоза, арабиноза, ксилоза.

Гемицеллюлозы подразделяются на гексозаны (маннаны, галактаны) и пентозаны (арабаны, ксиланы), которые могут быть как гомо-, так и гетерополисахаридами.

Маннаны - представляют собой полимерные цепи остатков маннозы, соединенных β -1,4- и β -1,6-гликозидными связями; содержат 200-400 остатков маннозы в молекуле. Входят в

состав ряда водорослей, древесины хвойных деревьев. Известны гетерополимеры маннозы и галактозы – галактоманнаны.

Галактоманнан – полисахарид клеточных стенок, выделенный в семействе высших растений (бобовых, сложноцветных, пальмовых, липовых и т.д.). Является запасным полисахаридом, расходуемый при прорастании семян на нужды энергетического метаболизма. В покое семени он выполняет водоудерживающую и защитную функции.

Имеет основную цепь, состоящую из β -1,4-связанных остатков D-маннозы. Боковые ветви представлены единичными остатками галактозы, присоединенными к остаткам маннозы α -1,6-гликозидной связью. Соотношение манноза : галактоза в галактоманнанах бобовых колеблется от 1:1 до 5,7:1,0.

В пищевой промышленности галактоманнан применяют в качестве загустителя, структурообразователя, эмульгатора. Его вводят в состав супов, соусов, мороженого, йогуртов и других кисломолочных продуктов, кремов, желе, напитков, косметических изделий. Галактоманнан не расщепляется собственными ферментами человека, и при введении в пищу выполняет роль пищевых волокон. Ферментативный гидролиз галактоманнана осуществляют три фермента (рис. 5.17):

- α -галактозидаза отщепляет единичные остатки галактозы;
- β -D-маннаназа (1,4- β -D-маннан-манногидролаза, КФ 3.2.1.78) является эндогликаназой, неупорядочно гидролизует глубокие связи 1,4- β -D-маннопиранозида в главной цепи полисахаридов (маннана, глюкоманнана, галактоманнана и галактоглюкоманнана) только после удаления боковых ветвей. При её действии образуются олигосахариды степени полимеризации от 2 до 7. Основными продуктами гидролиза являются: маннозы, маннотриозы и маннобиозы;
- β -маннозидаза гидролизует образовавшиеся олигосахариды до маннозы. Она имеет более высокое сродство к олигомерам $n > 2$, чем к маннобиозе.

Конечными продуктами гидролиза галактоманнана являются глюкоза и манноза.

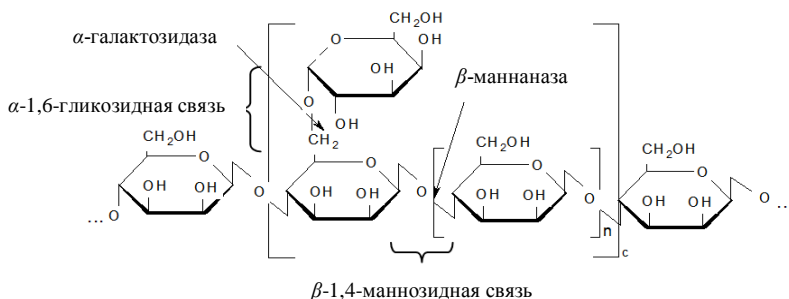
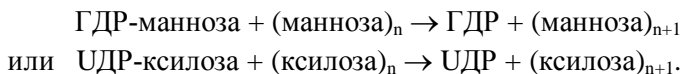


Рис. 5.17. Структурная формула галактоманнана

Маннозе принадлежит центральная роль в функционировании иммунной системы. Снижение концентрации маннозы в крови приводит к снижению сопротивляемости организма по отношению к различным возбудителям заболеваний бактериям, вирусам. Маннозная недостаточность является причиной всевозможных дегенеративных болезней, таких, как рак, лейкоз, СПИД. При полном отсутствии маннозы на клеточном уровне и не поступлении ее в аппарат Гольджи строятся «анормальные» гликопротеины, как внутри клетки, так и клеточные рецепторы.

Внесение маннозы в рацион кормления птиц улучшает их продуктивность и способствует развитию сильной иммунной системы, снижая до минимума риск заболеваний, а также достижению максимальных темпов роста.

В растительных организмах гексозаны легко превращаются в пентозаны. В биосинтезе гемицеллюлоз принимает участие ферментная система трансглюкозилирования, катализирующая реакцию:



Пектиновые вещества и их роль в пищевой промышленности. Пектиновые вещества (полиурониды) – полисахариды клеточных стенок плодов, овощей, стебля растений. Выполняют в

клеточных стенках вместе с целлюлозами и гемицеллюлозами структурную функцию, являются цементирующим материалом этих стенок, объединяют клетки в единое целое. Содержание их в яблоках и сливах составляет 0,8-1,2 %; моркови, картофеле, свекле 1,5-2,5 %. Пектиновые вещества - представляют собой сложные эфиры полигалактуроновой кислоты и метилового спирта. Различают три основных группы пектиновых веществ: пектиновая кислота, пектин и протопектин.

Пектиновая кислота – цепь, состоящая из 5-100 остатков D-галактуроновой кислоты, соединенных α -1,4-гликозидной связью.

Пектин – пектиновая кислота (рис. 5.18), у которой ряд свободных карбоксильных групп образуют сложные эфиры с метиловым спиртом.

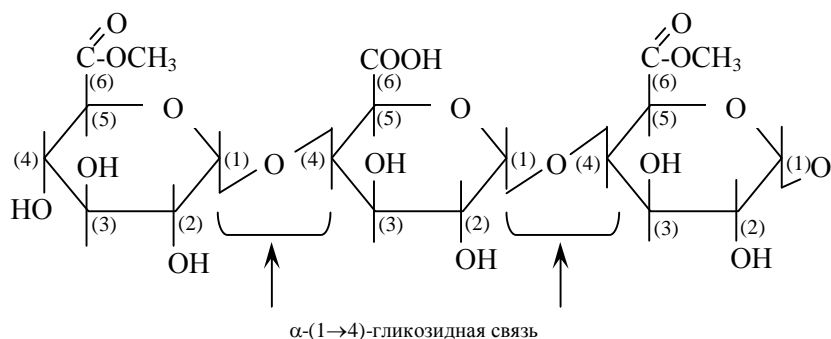


Рис. 5.18. Химическая структура молекулы пектина

Пектин содержит 100-200 остатков D-галактуроновой кислоты. Под действием фермента пектиназы или в щелочной среде гидролизуются сложноэфирные связи. В результате образуется метиловый эфир и полигалактуроновая (пектиновая) кислота. Активная пектиназа содержится в картофеле и плесневых грибах.

Экстракты пектиновых веществ гетерогенны. Растворимы в воде, особенно при нагревании. Пектиновые вещества – аморфные соединения, осаждаются этанолом, ацетоном; осадок имеет вид студня; устойчивы к кислотному гидролизу. Пекти-

новые вещества способны переходить в гелеобразное состояние, образуя при этом желе (студни). Пектиновые вещества обладают жилюющей студнеобразующей способностью. Это свойство широко применяется в кондитерской отрасли при изготовлении желе, джема, зефира, пастилы и начинок для карамели. Жилюющая способность пектина проявляется при концентрации сахаразы 75-80 %, пектина – 0,8-1,5 %, pH 3,5-4,2.

Протопектин – нерастворимое пектиновое вещество, содержащееся в клеточных стенках зеленых (незрелых) овощей и плодов. При их созревании часть протопектина переходит в растворимую форму – плоды и овощи **размягчаются**. В состав протопектина входит пектин, ковалентно связанный с целлюлозой и гемицеллюлозами.

Пектиновые вещества играют в пищевой промышленности и отрицательную роль. В свеклосахарном производстве пектиновая кислота и пектин из свекловичной стружки переходит в диффузионный сок, в котором при его дальнейшей очистке известняковым молоком образуются пектаты кальция, в результате резко возрастает вязкость очищенного сока, что затрудняет его фильтрацию.

ГЛАВА 6. ЛИПИДЫ

Общая характеристика и классификация липидов

Липиды - органические вещества, характерные для живых организмов. Они нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях (сероуглероде, хлороформе, эфире, бензоле), при гидролизе расщепляются до высокомолекулярных жирных кислот. В отличие от белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов – это не высокомолекулярные соединения. Они имеют разнообразную структуру и лишь один общий признак – гидрофобность.

В организме липиды выполняют следующие функции:

- 1) *энергетическую* - являются резервными соединениями, основной формой запаса энергии и углерода. При окислении 1 г нейтральных жиров (триацилглицеролов) выделяется около 38 кДж энергии;
- 2) *регуляторную* – липидами являются жирорастворимые витамины и производные некоторых жирных кислот, которые участвуют в обмене веществ;
- 3) *структурную* - являются главными структурными компонентами клеточных мембран, образуют двойные слои полярных липидов, в которые встраиваются белки-ферменты;
- 4) *защитную* функция: защищает органы от механических повреждений, участвует в терморегуляции.

Образование запасов жира в организме человека и некоторых животных рассматривается как приспособление к нерегулярному питанию и обитанию в холодной среде. Особенно большой запас жира у животных, впадающих в длительную спячку (медведи, сурки) и приспособленных к обитанию в условиях холода (моржи, тюлени). У плода жир практически отсутствует и появляется только перед рождением.

По структуре липиды можно подразделить на три группы:

- простые липиды – к ним относятся только эфиры жирных кислот и спиртов. Сюда относятся: жиры, воски и стериды;
- сложные липиды – в их состав входят жирные кислоты, спирты и другие компоненты различного химического строения, например, фосфолипиды, гликолипиды и др.;
- производные липидов – это в основном жирорастворимые витамины и их предшественники.

В тканях животных жиры находятся в частично свободном состоянии, в большей степени они составляют комплекс с белками. В основе классификации липидов лежат химический состав, строение и функции, выполняемые в живой клетке (рисунок).



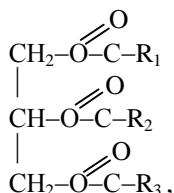
Рисунок. Классификация липидов

Строение и свойства простых и сложных липидов

Простые липиды – соединения, состоящие только из жирных кислот и спиртов. Они делятся на нейтральные ацилглицериды (жиры) и воска.

Жиры – запасные вещества, накапливающиеся в больших количествах в семенах и плодах многих растений, содержатся в организме человека, животных, микробов и даже вирусов.

По химическому строению жиры – смесь глицеридов, построенных по типу:



где $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ – радикалы высокомолекулярных жирных кислот.

Жирные кислоты представляют собой длинноцепочечные монокарбоновые кислоты (содержат от 12 до 20 углеродных атомов). Жирные кислоты, входящие в состав жиров, разделяются на насыщенные (не содержат двойных углерод-углеродных

связей) и ненасыщенные или непредельные (содержат одну и более двойную углерод-углеродную связь). Ненасыщенные жирные кислоты подразделяются:

на моновенасыщенные – содержат одну связь $-\text{CH}=\text{CH}-$;

полиненасыщенные – содержат больше чем одну связь.

Из насыщенных кислот наибольшее значение имеют пальмитиновая ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$), стеариновая ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$).

Наиболее важные из ненасыщенных жирных кислот: олеиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, линолевая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, линоленовая $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$.

Свойства жиров определяются качественным составом жирных кислот, их количественным соотношением, процентным содержанием свободных, не связанных с глицерином жирных кислот и т.п.

Если в составе жира преобладают насыщенные (предельные) жирные кислоты, то жир имеет твердую консистенцию. Напротив, в жидких жирах преобладают непредельные (ненасыщенные) кислоты. Жидкие жиры называют маслами.

Показателем насыщенности жира служит йодное число – количество миллиграмм йода, способного присоединиться к 100 г жира по месту разрыва двойных связи в молекулах непредельных кислот. Чем больше в молекуле жира двойных связей (выше его ненасыщенность), тем выше его йодное число.

Другой важный показатель – число омыления жира. При гидролизе жира образуются глицерин и жирные кислоты. Последние со щелочами образуют соли, называемые мылами, а процесс их образования называется омылением жиров.

Число омыления – количество КОН (мг), идущего на нейтрализацию кислот, образующихся при гидролизе 1 г жира.

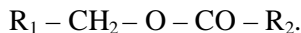
Особенностью жиров является их способность к образованию в определенных условиях водных эмульсий, что важно для питания организма. Примером такой эмульсии служит молоко – секрет молочных желез млекопитающих и человека. Молоко представляет собой тонкую эмульсию жира молока в его

плазме. В 1 см³ молока содержится до 5-6 млн молочных жировых шариков диаметром около 3 мкм. Липиды молока состоят преимущественно из триглицеридов, в которых преобладают олеиновая и пальметиновая кислоты.

Полиненасыщенные жирные кислоты (олеиновая, линолевая, линоленовая и арахидоновая) называют незаменимыми (эссенциальными), т.к. они необходимы человеку, но не синтезируются в его организме. Полиненасыщенные жирные кислоты способствуют выделению из организма холестерина, предупреждая и ослабляя атеросклероз, повышают эластичность кровеносных сосудов.

Благодаря тому что в ненасыщенных жирных кислотах есть двойные связи, они очень легко окисляются. Процесс окисления жира может идти сам по себе за счет присоединения кислорода воздуха по месту двойных связей, однако он может значительно ускориться под влиянием фермента липоксигеназы.

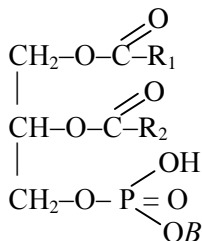
Воска – сложные эфиры высокомолекулярных жирных кислот и одноатомных спиртов с длинной углеродной цепью. Это твердые соединения с ярко выраженными гидрофобными свойствами. Жирные кислоты в них содержат от 24 до 30 углеродных атомов, а высокомолекулярные спирты – 16-30 атомов углерода:



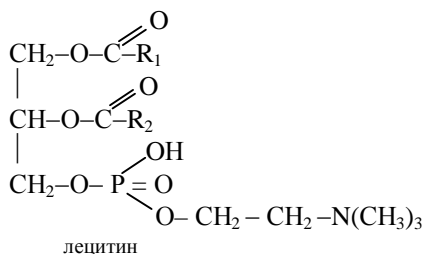
Основная функция природных восков – образование защитных покрытий на листьях, стеблях и плодах растений, которые предохраняют их от высыхания и поражения микроорганизмами. Под покровом из пчелиного воска хранится мед и развиваются личинки пчелы. Ланолин – воск животного происхождения предохраняет волосы и кожу от действия воды.

Стериды – сложные эфиры циклических спиртов (стеролов) и высших жирных кислот. Они образуют омыляемую фракцию липидов. Омыляемую фракцию липидов образуют стеролы.

Фосфатиды (фосфолипиды) – жиры, содержащие в своем составе фосфорную кислоту, связанную с азотистым основанием или другим соединением (В).

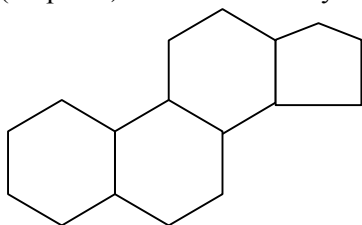


Если В представляет собой остаток холина, то фосфатид называется лецитином; если коламинам – кофалином. В зерне и семенах преобладает лецитин, кефалин сопровождает его в небольших количествах.



Фосфолипиды являются основными компонентами биологических мембран. Их применяют в пищевой промышленности в качестве эмульгаторов и антиокислителей.

Циклические липиды. Все стероиды – производные цикlopentanопергидрофенантрена. К стероидам относятся стеарины (стеролы) – высокомолекулярные циклические спирты и стериды – сложные эфиры стерина.



Стероиды не растворяются в воде, но хорошо растворимы в всех жировых растворителях. При извлечении жира из зерна диэтиловым эфиром в состав сырого жира входят также и стероиды.

Стерины, образуя с белками сложные комплексы, играют важную роль в составе протоплазмы. Они участвуют в построении биологических мембран, регулирующих обмен веществ в клетке. Характерным представителем стерина является эргостерол. При его облучении УФ лучами образуются витамины

группы D (антирахитические витамины). Из животных стерина следует назвать холестерин. При нарушении обмена веществ он откладывается на стенках кровеносных сосудов, приводя к тяжелой болезни – атеросклерозу.

РАЗДЕЛ 2. ДИНАМИЧЕСКАЯ БИОХИМИЯ

ГЛАВА 7. ОБМЕН ВЕЩЕСТВ И ЭНЕРГИИ В ЖИВЫХ СИСТЕМАХ

В живых клетках протекает множество ферментативных реакций. Всю совокупность этих реакций объединяют общим понятием «*метаболизм*» (*обмен веществ*). Он выполняет следующие специфические функции:

- 1) снабжение химической энергией,
- 2) превращение молекул пищевых веществ в строительные блоки, которые в дальнейшем используются клеткой для построения макромолекул;
- 3) сборка белков, нуклеиновых кислот, липидов, полисахаридов и прочих клеточных компонентов из этих строительных блоков;

Выделяют внешний и промежуточный обмен веществ:

Внешний – внеклеточное переваривание веществ на путях их поступления и выделения из организма;

Промежуточный - это превращение веществ внутри клеток с момента их поступления до образования конечных продуктов.

Попав внутрь клетки, питательное вещество метаболизируется, т.е. претерпевает ряд химических изменений, катализируемых ферментами. Определённая последовательность таких химических изменений называется *метаболическим путём*, а образующиеся промежуточные продукты – метаболитами.

Большей частью метаболические пути *линейны*. На рис. 7.1 показано, что в результате четырех последовательных ферментативных реакций предшественник А превращается в продукт Е, а продукт одной ферментативной реакции служит субстратом следующей:

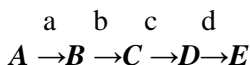


Рис. 7.1 Линейный метаболический путь

Кроме линейных, выделяют циклические метаболические пути. Обычно они имеют разветвления, в которых какие-нибудь продукты реакций выходят из цепи реакций данного метаболического пути или, наоборот, вливаются в нее (рис. 7.2).

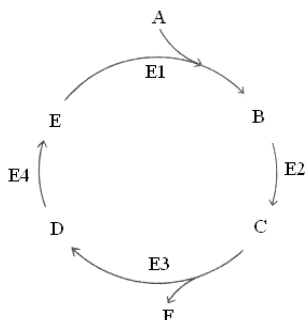


Рис. 7.2. Циклический путь: А – исходное вещество; Е – конечный продукт; В, С, Д – промежуточные продукты метаболизма; а, b, с, d – ферменты, катализирующие реакции метаболизма

Все метаболические пути делят на центральные (первичные) и специальные (вторичные). Центральные метаболические пути – пути превращения основных пищевых веществ в клетке (углеводов, жиров, белков и нуклеиновых кислот). На этих путях потоки метаболитов довольно внушительны. Например, в организме взрослого человека ежедневно окисляется несколько сотен граммов глюкозы до CO_2 и воды. Последовательности химических превращений на каждом из центральных метаболических путей, в принципе, у всех живых форм едины.

Кроме центральных путей, есть и другие метаболические пути со значительно меньшим потоком метаболитов. Это специальные метаболические пути, составляющие вторичный метаболизм, роль которого выражается в образовании различных спе-

циализированных веществ, требующихся клеткам в малых количествах. К вторичным метаболическим путям принадлежит, например, биосинтез коферментов и гормонов, токсинов, антибиотиков и т.д.

Метаболизм складывается из двух процессов: катаболизма и анаболизма. *Катаболизм* – это процесс расщепления сложных органических молекул до более простых конечных продуктов. Углеводы, жиры и белки, поступившие в клетку в качестве запасных веществ, распадаются в серии последовательных реакций до таких соединений, как молочная кислота, CO_2 и аммиак.

В катаболизме различают три главные стадии (рис. 7.3). На первой стадии макромолекулы клетки распадаются на свои основные «строительные блоки»: полисахариды - до гексоз или пентоз, жиры - до жирных кислот, глицерола и других компонентов, белки - до аминокислот. На второй стадии эти «строительные блоки» превращаются в один общий продукт - ацетил- CoA . На третьей стадии различные катаболические пути сливаются в один общий путь – цикл лимонной кислоты; в результате всех этих превращений образуются только CO_2 и H_2O .

Анаболизм (биосинтез) – процесс, в котором из малых молекул-предшественников, или «строительных блоков», синтезируются белки, нуклеиновые кислоты и другие макромолекулярные компоненты клеток. Биосинтез – процесс, требующий энергетических затрат. Источником энергии служит АТФ, образующаяся в процессах катаболизма.

В отличие от катаболизма для анаболизма характерно расхождение метаболических путей. Из сравнительно небольшого числа простых молекул-предшественников образуется, в конечном счете, весьма широкий набор разнообразных макромолекул. На центральных путях анаболизма имеется много ответвлений, что и дает в результате сотни различных клеточных компонентов. Катаболические и анаболические реакции протекают в клетках одновременно, однако их скорости регулируются независимо, они часто локализованы в разных участках клетки.

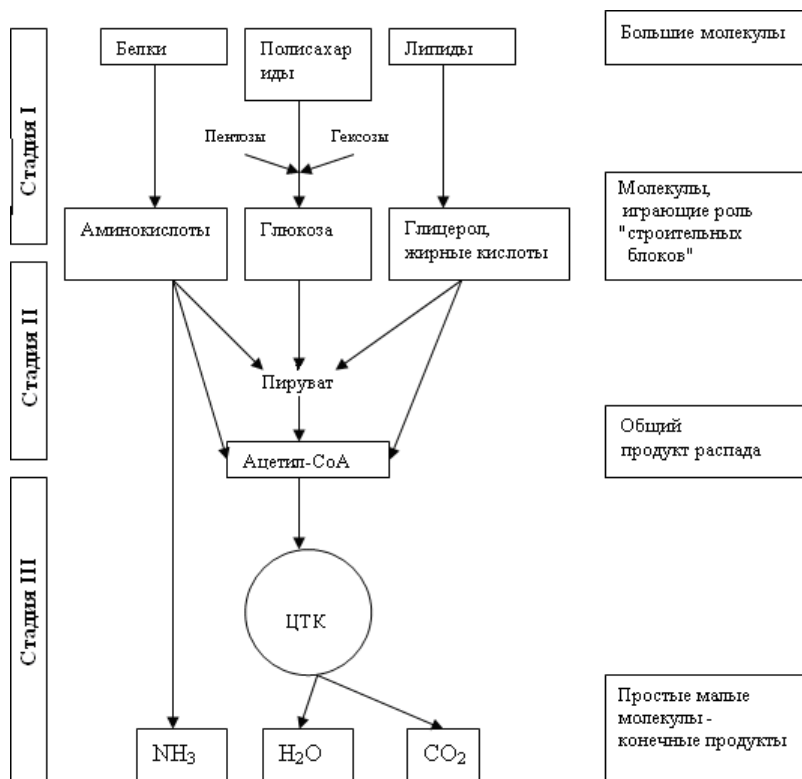
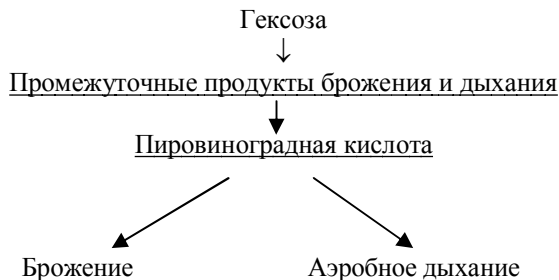


Рис. 7.3. Общая схема обмена веществ

Обмен углеводов

Катаболизм углеводов. Распад углеводов в организме начинается с гидролиза олиго- и полисахаридов до моносахаридов, которые подвергаются дальнейшему распаду, который может быть представлен схемой:



Процесс образования ПВК протекает в анаэробных условиях в основном по гликолитическому пути.

Гликолиз – это ферментативный распад глюкозы до пировиноградной кислоты. Этот процесс условно можно разделить на две стадии.

Первая стадия гликолиза включает реакции превращения молекулы глюкозы в две молекулы фосфотриоз. Эта стадия сопровождается затратой 2 молекул АТФ (рис 7.4).

Начальной реакцией распада глюкозы в клетке является её фосфорилирование в результате взаимодействия с АТФ (реакция 1). Эта реакция в условиях клетки протекает только в одном направлении. Биологическая роль реакции фосфорилирования глюкозы заключается в том, что глюкозо-6-фосфат, в отличие от свободной глюкозы, не может проникать через клеточную мембрану обратно в кровь. В большинстве тканей реакцию фосфорилирования глюкозы катализирует фермент гексокиназа, которая обладает высоким сродством к глюкозе, способна также фосфорилировать фруктозу и маннозу и ингибируется избытком глюкозо-6-фосфата. В клетках печени, кроме того, есть фермент глюкокиназа, которая имеет низкое сродство к глюкозе, не ингибируется глюкозо-6-фосфатом и не участвует в фосфорилировании других моносахаридов.

В следующей реакции глюкозо-6-фосфат изомеризуется во фруктозо-6-фосфат (реакция 2).

Продукт реакции изомеризации подвергается повторному фосфорилированию за счёт АТФ (реакция 3). Эта реакция – наиболее медленно протекающая и, подобно фосфорилирова-

нию глюкозы, необратима. Фермент – фосфофруктокиназа – является аллостерическим, активируется АДФ и АМФ, ингибируется цитратом и высокой концентрацией АТФ.

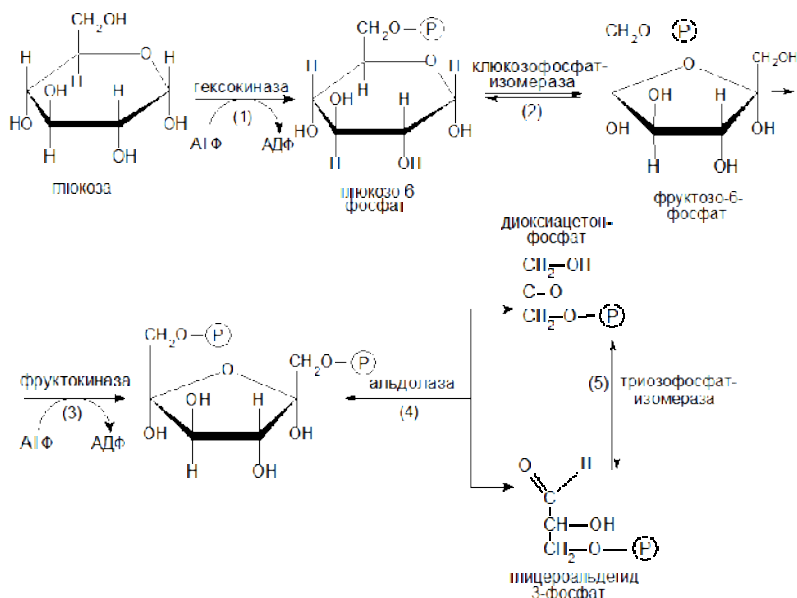


Рис. 7.4. Реакции первой стадии гликолиза

На следующем этапе фруктозо-1,6-дифосфат подвергается расщеплению на две фосфотриозы (реакция 4). Таким образом, химическое соединение, содержащее 6 углеродных атомов, превращается в два, содержащих по 3 атома углерода.

Далее происходит изомеризация триозофосфатов (реакция 5). В этой реакции диоксиацетонфосфат переходит в глицеральдегид-3-фосфат. Таким образом, в первой стадии гликолиза молекула глюкозы превращается в две молекулы глицеральдегид-3-фосфата.

Вторая стадия гликолиза (рис. 7.5) заключается в дальнейшем окислении фосфотриоз. Стадия начинается с переноса фосфатной группы от кислорода при 3 атоме углерода к кислороду 2 углеродного атома под действием фосфоглицератмутазы, в результате образуется 2-фосфоглицериновая кислота. Далее

осуществляется реакция дегидротации 2-фосфоглицериновой кислоты до фосфоенолпировиноградной кислоты, которая под действием фермента пируваткиназы отдает фосфатную группу АДФ. Образовавшийся при этом енол самопроизвольно превращается в пировиноградную кислоту. На этой стадии образуются 4 молекулы АТФ.

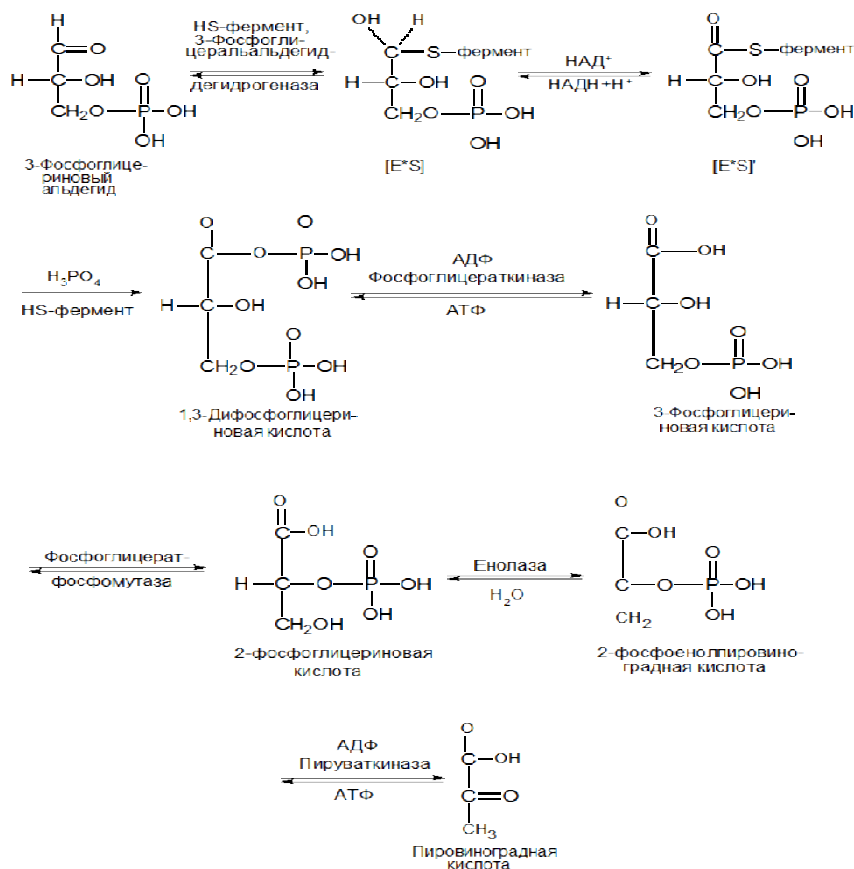


Рис. 7.5. Реакции второй стадии гликолиза

Биологическое значение процесса гликолиза заключается в образовании богатых энергией фосфорных соединений. На первых стадиях гликолиза затрачиваются две молекулы АТФ (гексокиназная и фосфофруктокиназная реакции). На последующих образуются четыре молекулы АТФ (фосфоглицераткиназная и пируваткиназная реакции).

Таким образом, энергетическая эффективность гликолиза в анаэробных условиях составляет две молекулы АТФ на одну молекулу глюкозы. Известно, что изменение свободной энергии при расщеплении глюкозы до двух молекул молочной кислоты составляет около 210 кДж/моль. Из этого количества энергии около 126 кДж рассеивается в виде тепла, а 84 кДж накапливается в форме богатых энергией макроэргических связей АТФ.

Дыхание. Цикл трикарбоновых кислот

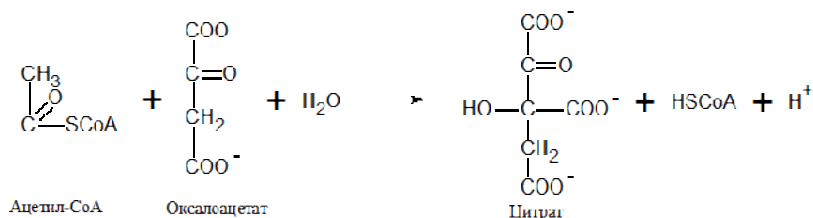
Образовавшийся в стадии гликолиза пируват у аэробных организмов подвергается дальнейшему превращению – окислительному декарбоксилированию с образованием ацетил – КоА, который далее полностью окисляется до CO_2 и H_2O , вовлекаясь в цикл трикарбоновых кислот. Сущность цикла заключается в окислительном разложении ацетильного остатка, в результате чего освобождаемая энергия запасается в виде АТФ.

Цикл Кребса — это ключевой этап дыхания всех клеток, использующих кислород, центр пересечения множества метаболических путей в организме. Кроме значительной энергетической роли, циклу отводится также и существенная пластическая функция, то есть это важный источник молекул-предшественников, из которых в ходе других биохимических превращений синтезируются такие важные для жизнедеятельности клетки соединения, как аминокислоты, углеводы, жирные кислоты и др.

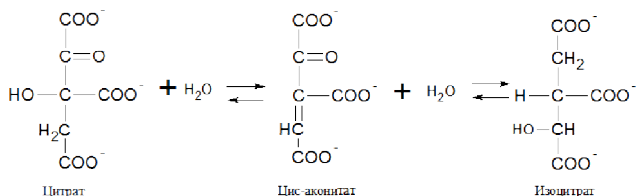
Цикл протекает в матриксе митохондрий и представляет собой восемь последовательных реакций, после которых вновь образуется оксалоацет. Основные реакции ЦТК – это дегидрирование и декарбоксилирование с участием специфических ферментов. В результате происходит перенос водородных атомов от одного вещества к другому, в результате образуется ряд веществ – предшественников макромолекул клетки.

Реакции цикла трикарбоновых кислот.

1. *Конденсация ацетил- Со А с щавелево-уксусной кислотой.* В этой реакции метильный углерод ацетильной группы ацетил- Со А связывается с карбоксильной группой щавелево-уксусной кислоты, при этом освобождается кофермент А. Катализатором этой реакции является цитратсинтаза. Высвободившийся кофермент А может вновь использоваться в реакции окислительного декарбоксилирования пировиноградной кислоты.

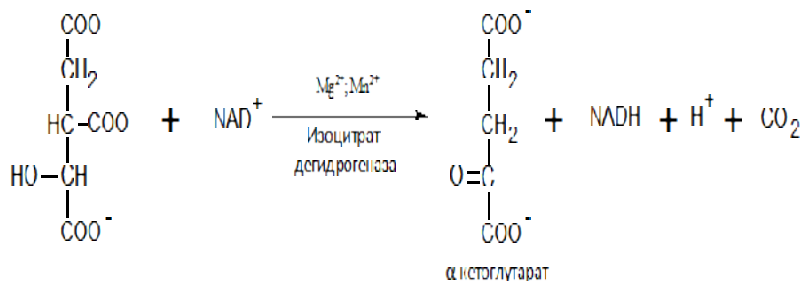


2. *Превращение лимонной кислоты в изолимонную через образование цис-аконитовой кислоты под действием фермента аконитазы, которая катализирует обратимое присоединение воды.*



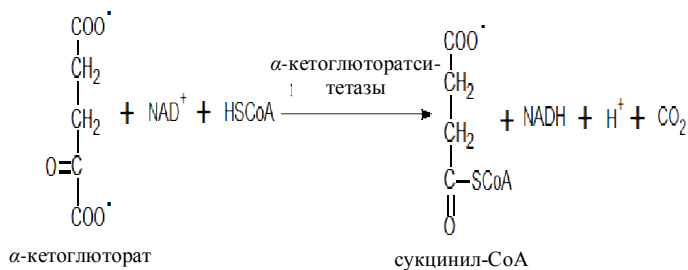
3. *Окислительное декарбоксилирование изолимонной кислоты.* Реакция катализируется изоцитратдегидрогеназой. В качестве промежуточного соединения образуется щавелево-янтарная кислота, прочно связанная с ферментом. Для действия NAD' (зависимой дегидрогеназы) необходимо присутствие Mg' и Mn'. Предполагают, что наличие двух типов ферментов связано с регуляцией цикла. Одновременно с дегидрированием изолимонной кислоты происходит ее декарбоксилирование

у С₃-изоцитрата, который принадлежит молекуле щавелевоуксусной кислоты.



α -Кетоглутаровая кислота наряду с пировиноградной кислотой обеспечивает вовлечение в стадию аэробного дыхания аминокислот, липидов и других соединений. Процессы переаминирования или окисления глутаминовой кислоты - важный источник α -кетоглутаровой кислоты в метаболизме животных и растений. Кроме того, все аминокислоты, которые могут превращаться в глутаминовую кислоту, являются потенциальным источником α -кетоглутарата. К ним относятся аминокислоты орнитин, пролин, гистидин и оксипролин.

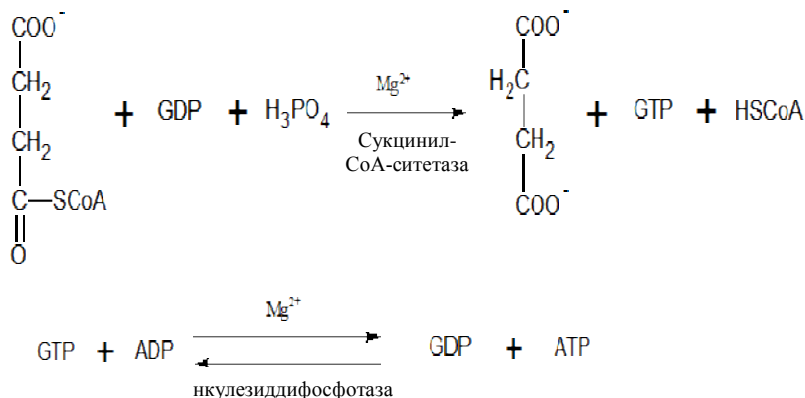
4. Окислительное декарбоксилирование α -кетоглутарата.



Эта реакция аналогична окислительному декарбоксилированию пировиноградной кислоты. Она также катализируется мультиферментным комплексом. Одновременно с дегидрированием происходит декарбоксилирование α -кетоглутарата. В этой реакции карбоксильная группа, близлежащая к карбонильной, выделяется в виде CO_2 , углерод которого принадлежит шавелево-уксусной кислоте. Реакция необрати-

ма и предопределяет направленность цикла лимонной кислоты в целом.

5. *Превращение сукцинил-СоА в сукцинат.*

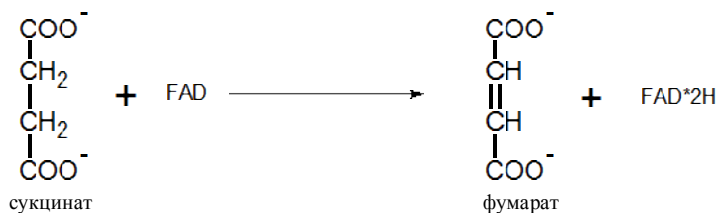


Сукцинил-СоА является высоко энергетическим соединением. При гидролизе тиоэфирной связи в его составе выделяется энергия, которая накапливается в гуанозинтрифосфате (GTP). Образование сукцинил-СоА и синтез GTP являются сопряженными, поэтому эта реакция называется фосфорилированием на субстратном уровне.

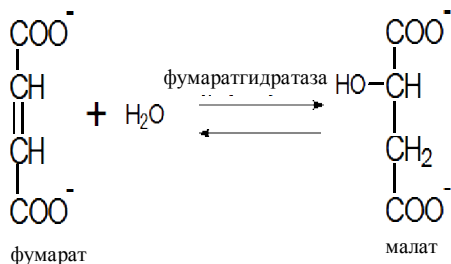
Энергия, содержащаяся в GTP, используется для синтеза АТФ. Из четырех атомов углерода сукцината два, образующие CH_2COOH -единицу, происходят из ацетильного остатка и два других, также образующих CH_2COOH -единицу, - из двух центральных углеродных атомов щавелево-уксусной кислоты. На этой стадии лимонного цикла двухуглеродная единица из ацетил-СоА теряет свою индивидуальность, поскольку следующий фермент — сукцинатдегидрогеназа не может различить две CH_2COOH -единицы сукцината.

6. *Дегидрирование сукцината.* Окисление сукцината катализируется сукцинатдегидрогеназой, единственной реакцией дегидрирования, в которой участвует не NAD, а FAD. Фермент

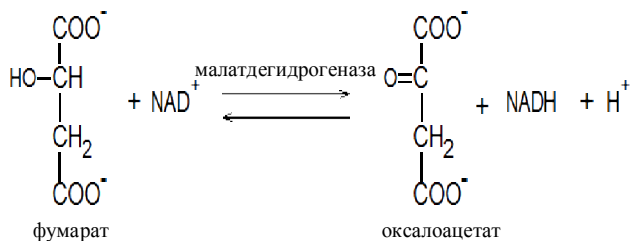
состоит из двух субъединиц. Более крупный белок содержит FAD, обе субъединицы содержат негеминное железо.



7. *Гидратация фумаровой кислоты.* Эта реакция стереоспецифична по отношению присоединения -Н и -ОН воды по двойной связи фумарата и приводит к образованию только L-формы яблочной кислоты.



8. Регенерация щавелево-уксусной кислоты.



Этой реакцией цикл лимонной кислоты, или цикл Кребса, полностью свершается, и регенерированный оксалоацетат может конденсироваться с новой молекулой ацетил- Co A. Таким образом, для протекания цикла необходима лишь одна молекула щавелево-уксусной кислоты.

Промежуточные продукты цикла лимонной кислоты используются клеткой в качестве предшественников при синтезе

многих биомолекул - аминокислот, жирных кислот, а также терпенов, витаминов и многих других (рис. 7.6).

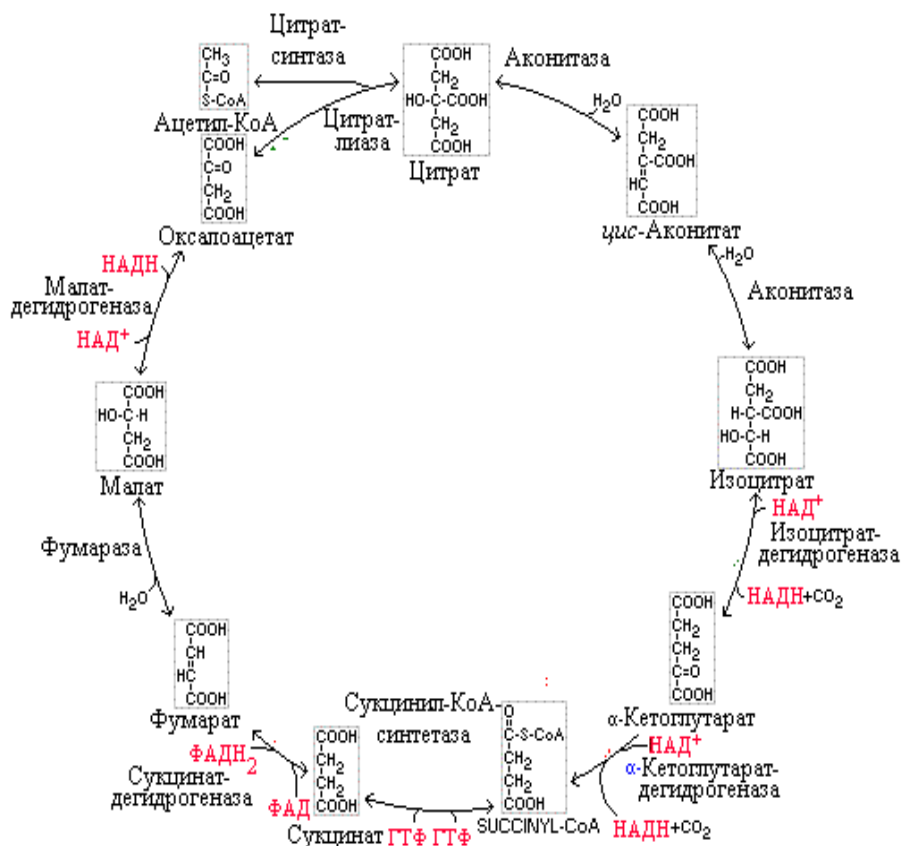


Рис. 7.6. Цикл трикарбоновых кислот

Окислительное фосфорилирование

При всех реакциях дегидрирования в цикле Кребса атомы водорода, отщепляемые специфическими дегидрогеназами, акцептируются коферментами НАД и НАДФ и затем переносятся по цепи переносчиков. Однако фактически происходит перенос

не атомов водорода, а только электронов. Ядра атомов водорода, по-видимому, свободно перемещаются по растворителю в виде протонов. По этой причине цепь переносчиков часто называют цепью переноса электронов, или дыхательной цепью. Цепь переноса электронов содержит переносчики — молекулы трех различных групп, представляющие собой окислительно-восстановительные ферменты, такие, как флавопротеиды, хиноны и цитохромы.

Флавопротеиды содержат в качестве простетических групп флавинадениндинуклеотид (ФАД) или флавинмононуклеотид (ФМН); они передают электроны от восстановленных пиридиновых нуклеотидов к последующим переносчикам дыхательной цепи. Хиноны (наиболее распространен убихинон или кофермент Q) представляют собой небелковые переносчики с небольшой молекулярной массой. Они являются промежуточными компонентами между флавопротеидами и цитохромами. Цитохромы содержат железопорфириновые простетические группы и напоминают гемоглобин и миоглобин. При переносе электронов цитохромами происходит обратимое окисление атома железа:



Электроны, отнятые от органического субстрата, переносятся последовательно через промежуточные переносчики — флавопротеид, убихинон (кофермент Q) и цитохромы, пока последний переносчик в восстановленном состоянии не прореагирует с молекулярным кислородом. Последняя реакция катализируется ферментом цитохромоксидазой. В итоге такого необратимого конечного окисления вся цепь переносчиков электронов переходит в окисленное состояние, а молекулярный кислород восстанавливается до H_2O .

При переносе электронов на отдельных участках дыхательной цепи выделяется значительное количество свободной энергии. Для того чтобы использовать освобождающуюся свободную энергию, в микробной клетке имеется механизм, объе-

диняющий в единый процесс выделение энергии и образование богатых энергией фосфатных связей (АТФ). Этот процесс называется окислительным фосфорилированием.

Дыхательные цепи локализованы в цитоплазматической мембране и мезосомах.

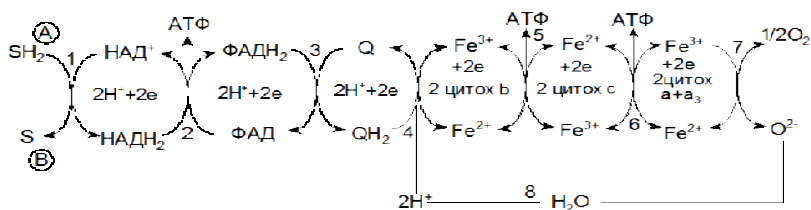


Рис. 7.7. Схема дыхательной цепи

Таким образом, дыхание — это процесс, при котором электроны переносятся от органических веществ на молекулярный кислород, то есть при дыхании роль акцептора электронов играет кислород (рис. 7.7).

Синтез углеводов. Глюконеогенез

Глюконеогенез — процесс синтеза глюкозы из неуглеродных предшественников. Главная функция этого процесса заключается в поддержании уровня глюкозы в крови во время голодания и интенсивной физической работы. Большинство реакций глюконеогенеза протекает за счет обратимых реакций гликолиза и катализируется теми же ферментами. Однако образование фосфоенолпирувата, гидролиз фруктозо-1,6-бисфосфата и глюкозо-6-фосфата термодинамически необратимы и протекают другими путями (рис. 7.8).

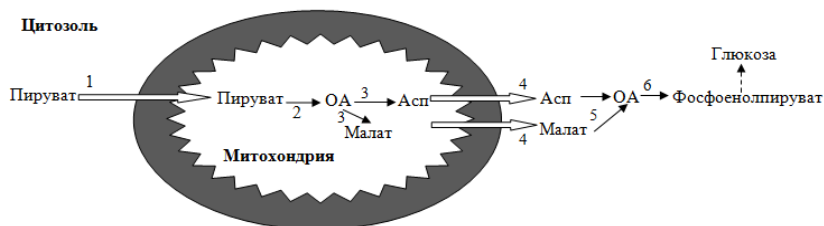
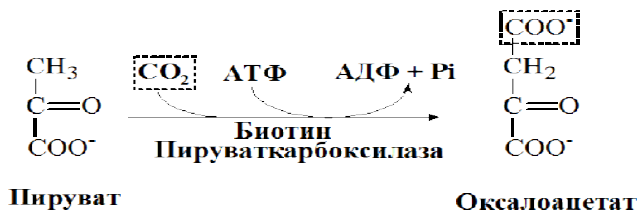


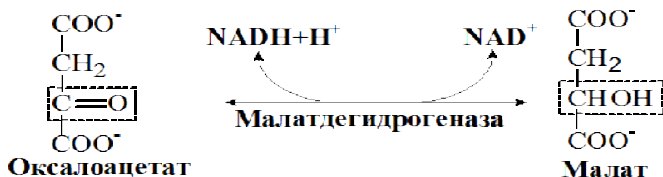
Рис. 7.8. Образование оксалоацетата, транспорт в цитозоль и превращение в фосфоенолпируват: 1 – транспорт пирувата из цитозоля в митохондрию; 2 – превращение пи-рувата в оксалоацетат (ОА); 3 – превращение ОА в мала́т или аспарта́т; 4 – транспорт аспартата и мала́та из митохондрии в цитозоль; 5 – превращение аспартата в ОА; 6 – превращение ОА в фосфоенолпируват

Образование фосфоенолпирувата из пирувата происходит в ходе двух реакций: пируват из цитозоля переносится в митохондрии и там карбоксилируется с образованием оксалоацетата.

Фермент пируваткарбоксилаза, катализирующий данное превращение пирувата, в качестве кофермента содержит биотин. Реакция протекает с затратой молекулы АТФ:



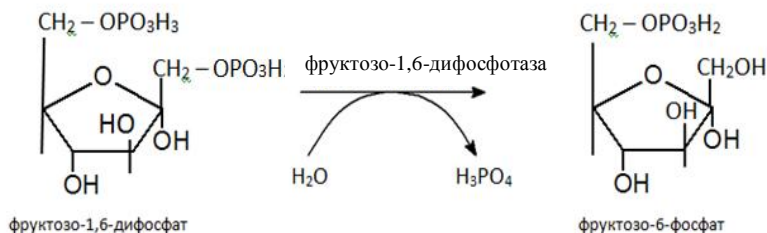
Мала́т окисляется мала́тдегидрогеназой до оксалоацетата:



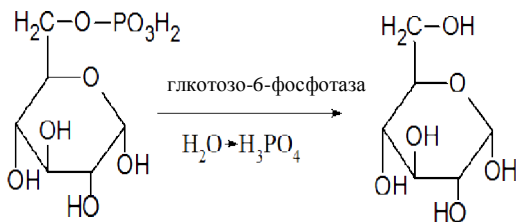
В последующей реакции, катализируемой ферментом фосфоенолпируваткарбоксикиназой, из оксалоацетата образуется фосфоенолпируват:



После образования фосфоенолпирувата процесс глюконеогенеза идет по обратимым реакциям гликолиза, вплоть до синтеза фруктозо-1,6-бисфосфата. Превращение фруктозо-1,6-бисфосфата во фруктозо-6-фосфат – необратимая реакция глюконеогенеза, а потому отщепление фосфатной группы катализируется фруктозо-1,6-фосфатазой:

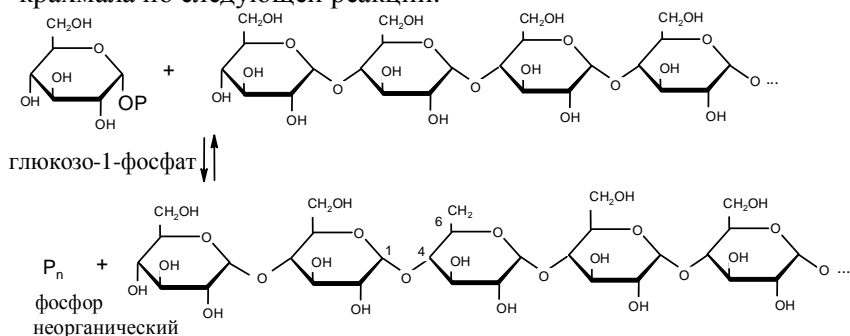


Образовавшийся фруктозо-6-фосфат фосфоглюкоизомеразой переводится в глюкозо-6-фосфат, который под действием глюкозо-6-фосфатазы (в процессе гликолиза этот фермент не участвует, и это еще одна необратимая реакция глюконеогенеза) теряет фосфатную группу и превращается в свободную глюкозу:



Синтез полисахаридов

При исследовании предполагалось, что биосинтез крахмала и гликогена осуществляется за счет обратимости действия амилаз. Но опыт этого не подтвердили. Затем был выделен фермент фосфорилаза, который осуществляет обратимый синтез крахмала по следующей реакции:



Фосфорилазы обнаружены в микроскопических грибах, бактериях и печени млекопитающих. Фосфорилазы участвуют только в расщеплении крахмала и гликогена в живом организме до образования глюкозо-1-фосфата. В синтезе полисахарида фосфорилаза не принимает участия.

Биосинтез синтез крахмала и гликогена происходит при участии мононуклеотидов. В растениях и микроорганизмах участвует АДР, ГДР и ЦДР, в животных организмах – УДР.

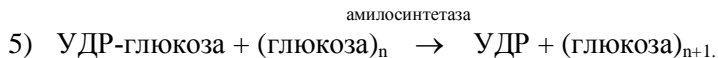
Синтез крахмала протекает двухступенчато. Вначале синтезируется амилоза как более простой компонент. Затем часть амилозы используется для синтеза амилопектина. Синтез крахмала с участием мононуклеотида идет следующим образом:

- 1) глюкоза + АТР \rightarrow глюкозо-6-фосфат + АДР;
- 2) глюкозо-6-фосфат \rightarrow глюкозо-1-фосфат;
- 3) глюкозо-1-фосфат + УДР \rightarrow УДР-глюкоза + PP_n .

Эта реакция катализируется с помощью пиррофосфорилазы (PP_n);

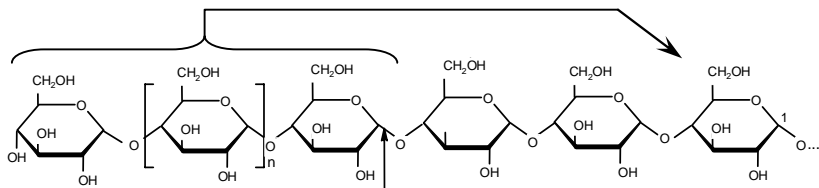
- 4) $PP_n + H_2O \leftrightarrow 2 P_n$ (P_n – фосфор неорганический - фосфорная кислота).

В дальнейшем процессе синтеза принимает участие крахмалсинтаза;

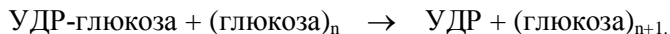


Таким образом происходит наращивание цепи на 1 молекулу глюкозы, т.е. идет синтез амилозы. Эта реакция протекает лишь в том случае, если $n \geq 4$. Чем больше n , тем выше скорость реакции.

Синтез амилопектина происходит под действием фермента амило-(1,4→1,6)-трансгликозидазы. Этот фермент отщепляет от молекулы амилозы фрагмент, состоящий из 6-7 глюкозидных колец, переносит его на 6-С-атом этой же молекулы глюкозы или другой.



Биосинтез гликогена осуществляется у животных во всех тканях, но особенно активны в этом отношении печень и скелетные мышцы. Синтез гликогена происходит с помощью гликогенсинтазы аналогичным путем, но источником глюкозных единиц является УДР-глюкоза:

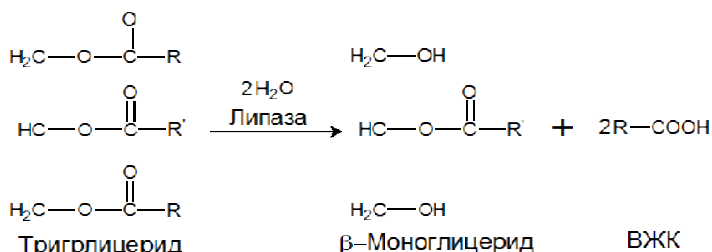


ГЛАВА 8. ОБМЕН ЛИПИДОВ

Катаболизм жиров

Катаболизм триацилглицеридов можно разделить на три фазы: 1) гидролитическое расщепление трех эфирных связей; 2) катаболизм глицерина и 3) катаболизм жирных кислот.

Гидролиз жиров. В первой фазе распада ацилглицериды подвергаются гидролизу под действием липаз на свободные жирные кислоты и глицерин. Действие липаз можно представить в виде следующей схемы:



Имеется несколько разновидностей липаз, содержащихся в клетках животных и растений. Кислая липаза находится в лизосомах, щелочная — в микросомах, нейтральная — в цитоплазме. Липазы широко распространены в семенах и вегетативных органах растений. Особенно богаты липазой бобы клещевины.

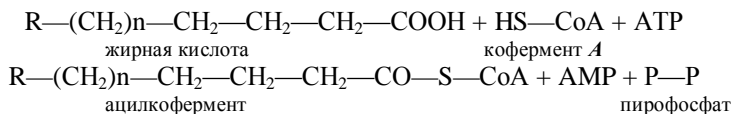
Известно, что гидролиз внутриклеточных триглицеридов не приводит к накоплению жирных кислот и глицерина. Это свидетельствует о том, что скорость гидролиза сбалансирована со скоростью окисления продуктов гидролиза внутри клетки.

Скорость, с которой гидролизуются нейтральные жиры, как правило, повышается с увеличением числа остатков жирной кислоты в молекуле жира, с длиной цепи и со степенью непредельности жирной кислоты. Образующийся в результате гидролиза ацилглицеролов глицерин вовлекается в цитоплазме в процесс гликолиза.

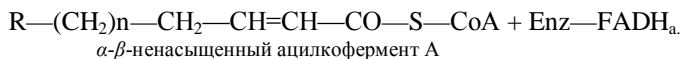
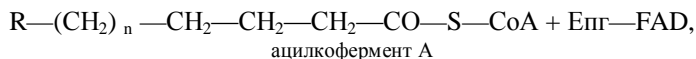
Что касается жирных кислот, то они подвергаются распаду по механизму так называемого β -окисления.

Механизм β -окисления жирной кислоты. В начале распада происходит разрыв углеродной цепочки жирной кислоты между α - и β -углеродными атомами с образованием ацетильного радикала и новой высокомолекулярной жирной кислоты, содержащей на два углеродных атома меньше, чем подвергшаяся окислению первоначальная жирная кислота.

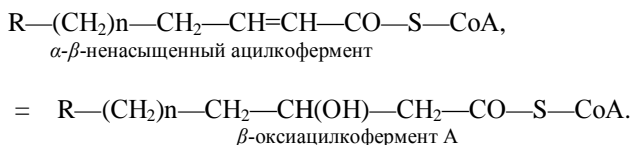
Процесс β -окисления жирных кислот осуществляется при участии кофермента А и начинается с его присоединения к молекуле жирной кислоты:



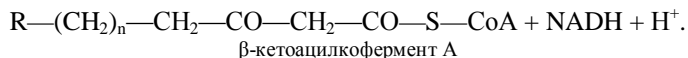
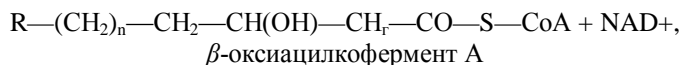
Затем происходит отнятие водорода в α - β -положении, осуществляемое под действием флавинового фермента.



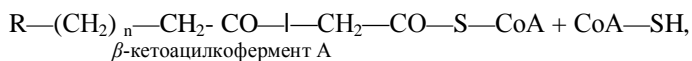
Далее по месту двойной связи присоединяется молекула воды и образуется β -оксикислота:

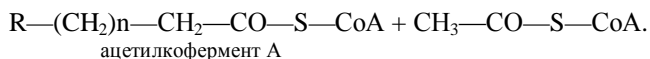


Образовавшаяся β -оксикислота подвергается окислению путем отнятие водорода, которое происходит при участии NAD^+ , что приводит к образованию β -кетокислоты:



Последний этап β -окисления жирной кислоты — расщепление возникающей β -кетокислоты, происходящее под действием новой молекулы кофермента А.





В результате образуется ацетилкофермент А и соединенный с другим остатком коэнзима А радикал новой жирной кислоты, содержащей на два углеродных атома меньше, чем молекула исходной жирной кислоты. Новая кислота может снова подвергнуться β -окислению, пока не окислится полностью. Таким образом, конечный продукт β -окисления жирных кислот — ацетил-СоА.

Синтез жиров

Известно, что в живом организме жиры чрезвычайно легко образуются из углеводов. Главные этапы синтеза жира в растительном организме могут быть представлены в виде схемы:

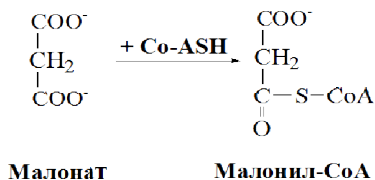


Из этой схемы следует, что составные части жира — глицерин и жирные кислоты — образуются из сахаров. Главным источником компонентов жира являются гексозы, в первую очередь, глюкоза и фруктоза. Установлено также, что микроорганизмы легко образуют жир из этилового спирта, пировиноградной кислоты, ацетальдегида и уксусной кислоты. Таким образом, исходным веществом, используемым на синтез жира в растительном организме, могут быть не только гексозы, но и продукты глубокой диссимиляции углеводов. Особое значение в этом смысле приобретает уксусная кислота, которая чрезвычайно легко используется для синтеза жиров.

Глицерин, необходимый для синтеза жиров, образуется в процессе анаэробной диссимиляции углеводов путем восстановления глицеринового альдегида, получающегося из фруктозо-дифосфата под действием фермента альдозазы.

Из глицерина и жирных кислот при участии кофермента А образуется жир. Биосинтез жирных кислот идет другим путем, чем их окисление. Основные отличия этих двух процессов следующие.

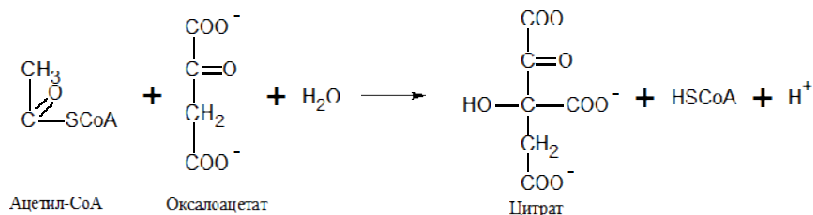
1. Роль непосредственных предшественников двухуглеродных единиц жирных кислот играют трехуглеродные остатки малоновой кислоты в виде тиоэфира малонил- Co A:



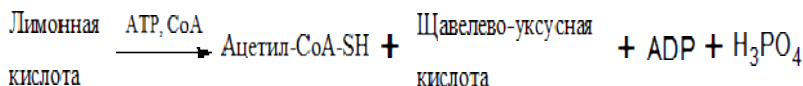
В процессе биосинтеза удлиняется цепь жирных кислот путем последовательного присоединения двухуглеродных фрагментов, образующихся из малонил- Co A. Причем первый из них присоединяется к ацетил-CoA.

2. Промежуточные продукты представляют собой тиоэфиры не CoA, а низкомолекулярного ацилпереносящего белка (ACP-SH), у которого есть реакционноспособные -SH-группы.

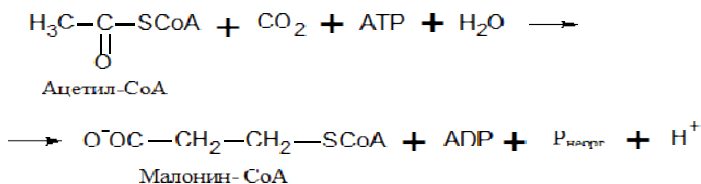
3. Биосинтез жирных кислот протекает в цитоплазме. Малонил-Co A, служащий предшественником большей части двухуглеродных фрагментов в ходе биосинтеза жирных кислот, образуется из ацетил- Co-A в цитоплазме. Как указывалось выше, ацетил- Co-A образуется в митохондриях в результате окисления пировиноградной кислоты и жирных кислот. Образуется он также и при расщеплении углеродных скелетов аминокислот. Так как мембрана митохондрий непроницаема для ацетил-CoA, переход его в цитоплазму осуществляется через ряд промежуточных реакций. Предварительно ацетил Co-A взаимодействует с щавелево-уксусной кислотой, образуя лимонную кислоту:



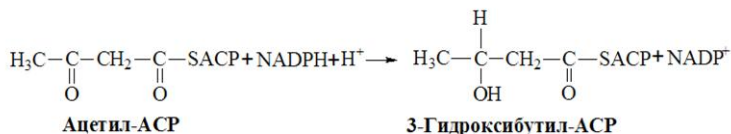
Лимонная кислота уже способна пройти сквозь мембрану митохондрии и перейти из матрикса в цитоплазму. В мембране митохондрии в этом переходе участвует транспортный фермент, образующий трикарбоксилаттранспортирующую систему. При переходе лимонная кислота образует комплекс с транспортным белком-ферментом и в таком виде проходит через мембрану. В цитоплазме лимонная кислота реагирует с АТФ и СоА, распадаясь на ацетил-СоА и щавелево-уксусную кислоту:



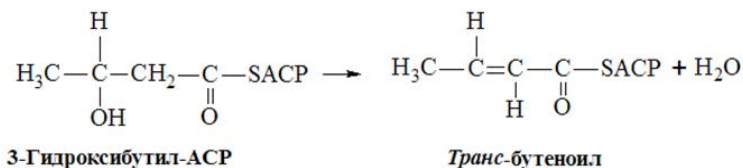
Ацетил-СоА в цитоплазме подвергается карбоксилированию, в результате чего образуется малонил-СоА. Эту реакцию катализирует ацетил-СоА-карбоксилаза, которая содержит в качестве простетической группы биотин. На эту реакцию расходуется 1 молекула АТФ;



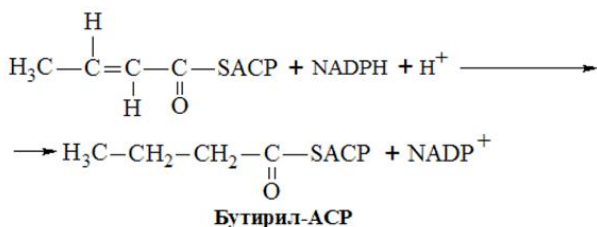
Синтез пальмитиновой кислоты $\text{C}_{16:0}$ осуществляется под действием семи ферментов, объединенных в мультиферментный комплекс — синтетазу жирных кислот (пальмитилсинтетаза). Центральное место в ней занимает ацилпереносящий белок (АСР), с которым ковалентно связываются промежуточные про-



В ходе третьего этапа цикла синтеза жирной кислоты происходит дегидратация 3-гидроксibuтил-ЛСР под действием 3-гидроксi-ацид-АСР-дегидратазы. При этом образуется ненасыщенное соединение:



На четвертом этапе, свершающем один цикл реакций синтеза жирных кислот, происходит насыщение водородом двойной связи с образованием бутирил-АСР, т. е. масляной кислоты, ковалентно связанной с АСР. Эта реакция катализируется еноил-АСР-редуктазой, в качестве донора этой реакции выступает $\text{NADPH} + \text{H}^+$:



Далее начинается новый цикл реакций, приводящих к удлинению цепи еще на одно двухуглеродное звено, и т. д. После семи таких циклов образуется конечный продукт - пальмитоил-АСР и процесс наращивания цепи заканчивается на 16-м углеродном атоме.

ГЛАВА 9. ОБМЕН БЕЛКОВ

Синтез аминокислот

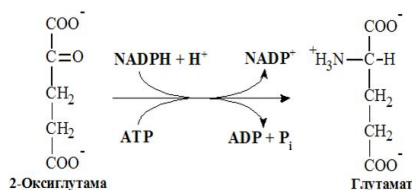
В синтезе аминокислот источником азота служит аммиак в форме NH_4^+ , источником углерода являются промежуточные продукты цикла трикарбоновых кислот, гликолиза и других путей метаболизма.

Существует три основных пути синтеза заменимых аминокислот.

1. Восстановительное аминирование – по этому пути неорганический азот превращается в органический. Под действием фермента глутаматдегидрогеназы из NH_4^+ и 2-оксоглутарата синтезируется глутамат, в качестве восстановителя используется NADPH.

Глутамат является донором аминогрупп при биосинтезе всех аминокислот. Он же – предшественник синтеза пролина и оксипролина, а также глутамина, участвующего в ассимиляции аммиака (перевода его в органическую форму).

Реакцию катализирует фермент глутаминсинтетаза. Глутамин служит затем источником азота в биосинтезе биомолекул, например, пиримидинов и пуринов. По аналогичному пути в растениях идет синтез аспарагина.



Глутаматдегидрогеназа и глутаминсинтетаза являются активными ферментами и препятствуют накоплению токсического аммиака в живой клетке в повышенных концентрациях,

переводя его в связанную органическую форму – глутамат и глутамин.

2. Трансаминирование – перенос аминогруппы от аминокислоты – донора к α -кетокислоте – акцептору групп. В этой реакции донором аминогрупп служит в основном глутамат, их акцептором 2-оксикислот – промежуточные продукты катаболизма моносахаров; при этом образуется 2-оксоглутарат и соответствующая аминокислота. Эта реакция катализируется ферментом *трансаминазой*.

В качестве оксокислот могут быть: пируват – конечный продукт гликолиза, из которого при трансаминировании образуется аланин; оксалоацетат – конечный продукт цикла трикарбонных кислот, из которого образуется аспарат. Эти аминокислоты синтезируются с помощью простых одностадийных реакций

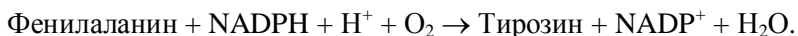


Пируват + глутарат \rightleftharpoons Аланин + 2-оксоглутарат;

Оксалоацетат + глутамат \rightleftharpoons Аспарат + 2-оксоглутарат.

3. Превращение одной аминокислоты в другую. Пролин, тирозин, цистеин образуются в результате биохимических превращений других аминокислот, в которых принимают участие специфические ферментные системы.

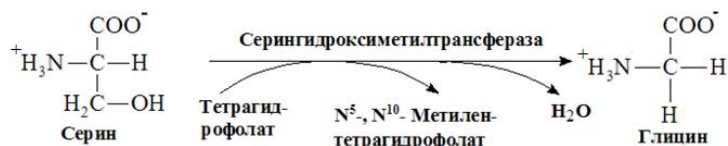
Предшественником тирозина является незаменимая аминокислота фенилаланин. Он образуется путем гидроксилирования фенильной группы в положении 4. Эта реакция катализируется фенилаланин 4-монооксигеназой в присутствии NADPH и кислорода:



Таким образом, отсутствие в пище фенилаланина ведет к отсутствию в организме тирозина.

Предшественником глицина является серин. Основной путь превращения заключается в переходе трехуглеродной мо-

лекулы серина в двухуглеродную молекулу глицерина путем отщепления β -углеродного атома:



Биосинтез белков в организме

Синтез белка является сложным биосинтетическим процессом. Он требует очень большого количества ферментов и других специфических макромолекул, общее количество которых доходит до трёхсот. Но несмотря на большую сложность, синтез протекает с чрезвычайно высокой скоростью. Процесс может замедляться и даже останавливаться ингибиторами-антибиотиками.

Информация о первичной структуре (порядке аминокислот) белковой молекулы закодирована последовательностью нуклеотидов в соответствующем участке молекулы ДНК – гене.

Ген – это участок молекулы ДНК, определяющий порядок аминокислот в молекуле белка. Следовательно, от последовательности нуклеотидов в гене зависит порядок аминокислот в полипептиде, т.е. его первичная структура, которая в свою очередь определяет свойства и функции белковой молекулы. Система записи генетической информации в ДНК (и - РНК) в виде определенной последовательности нуклеотидов называется генетическим кодом, то есть единица генетического кода (кодон) — это триплет нуклеотидов в ДНК или РНК, кодирующий одну аминокислоту.

Всего генетический код включает 64 кодона, из них 61 кодирующий и 3 не кодирующих (кодона-терминаторы, свидетельствующие об окончании процесса трансляции).

Кодона-терминаторы в и-РНК: УАА, УАГ, УГА, в ДНК: АТТ, АТЦ, АЦТ.

Генетический код обладает характерными свойствами.

1. Универсальность — код одинаков для всех организмов. Один и тот же триплет (кодон) в любом организме кодирует одну и ту же аминокислоту.

2. Специфичность — каждый кодон шифрует только одну аминокислоту.

3. Вырожденность — большинство аминокислот могут кодироваться несколькими кодонами. Исключение составляют 2 аминокислоты — метионин и триптофан, имеющие лишь по одному варианту кодона.

4. Между генами имеются «знаки препинания» — три специальных триплета (УАА, УАГ, УГА), каждый из которых обозначает прекращение синтеза полипептидной цепи.

5. Внутри гена «знаков препинания» нет.

Процесс синтеза белка протекает в пять этапов.

1. Активация аминокислот. Каждая из 20 аминокислот белка соединяется ковалентными связями с определённой т-РНК, используя энергию АТФ. Реакция катализуется специализированными ферментами, требующими присутствия ионов магния.

2. Инициация белковой цепи. и-РНК, содержащая считанную с ДНК информацию о данном белке, связывается с малой частицей рибосомы и с инициированной аминокислотой, прикреплённой к соответствующей т-РНК. т-РНК комплементарна находящемуся в составе и-РНК антикодону, сигнализирующему о начале белковой цепи.

3. Элонгация. После присоединения аминокислоты к рибосоме полипептидная цепь удлиняется за счёт последовательного присоединения других аминокислот, каждая из которых доставляется к рибосоме и встраивается в определённое положение при помощи соответствующей т-РНК.

4. Терминация. После завершения синтеза цепи, о чём сигнализирует ещё один специальный кодон и-РНК, полипептид высвобождается из рибосомы.

5. Сворачивание и процессинг. Чтобы принять обычную форму, белок должен свернуться, образуя при этом определённую пространственную конфигурацию. До или после сворачивания полипептид может претерпевать процессинг, заключающийся в удалении лишних аминокислот, присоединении фосфатных, метильных и других групп (рисунок).

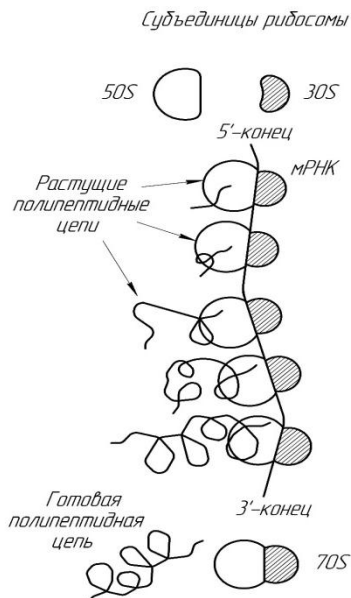


Рисунок. Схема синтеза полипептидной цепи

Начало процесса трансляции определяет кодон-инициатор (АУГ, в ДНК — ТАЦ), кодирующий аминокислоту метионин. Этот кодон первым входит в рибосому. Впоследствии метионин, если он не предусмотрен в качестве первой аминокислоты данного белка, отщепляется.

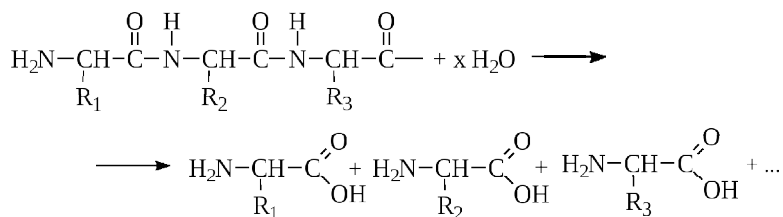
Синтез белка требует больших затрат энергии — около 24,2 ккал/моль. После окончания синтеза белок при помощи специального полипептидного лидера доставляется к месту своего назначения.

Синтез белка контролируют гены-операторы. Совокупность рабочих генов — операторов и структурных генов — называется оперон. Опероны не являются самостоятельной системой, а «подчиняются» генам-регуляторам, отвечающим за начало или прекращение работы оперона. Свой контроль гены-регуляторы осуществляют при помощи специального вещества, которое они при необходимости синтезируют. Это вещество реагирует с

оператором и блокирует его, что влечёт за собой прекращение работы оперона. Если же вещество реагирует с небольшими молекулами – индукторами, это будет являться сигналом к возобновлению работы системы.

Катаболизм белков и аминокислот

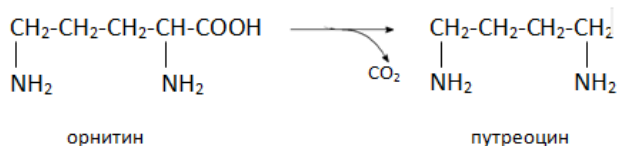
Распад белков до аминокислот протекает в несколько стадий. Первой стадией распада белков является их гидролиз с помощью протеиназ. Процесс гидролиза белков при участии протеиназ протекает по следующей схеме:



Конечным продуктом гидролиза белков являются аминокислоты. Свободные аминокислоты, образующиеся в результате гидролиза белков, используются в основном для ресинтеза белка и небольшая их часть подвергается дальнейшей деструкции.

Пути распада аминокислот

Декарбоксилирование – процесс отщепления карбоксильной группы аминокислот в виде CO_2 , приводящий к образованию биогенных аминов, обладающих высокой биологической активностью:



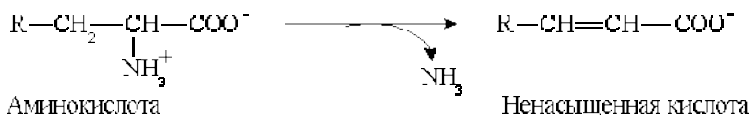
Декарбоксилирование аминокислот катализируется декарбоксилазами, коферментом которых обычно является пиридоксальфосфат. Продуктами реакции являются CO_2 и биогенные

амины. Образовавшиеся при декарбоксилировании аминокислот амины служат субстратами окисления для моноамино- и диаминооксидаз. Реакции декарбоксилирования в отличие от других процессов промежуточного обмена аминокислот являются необратимыми.

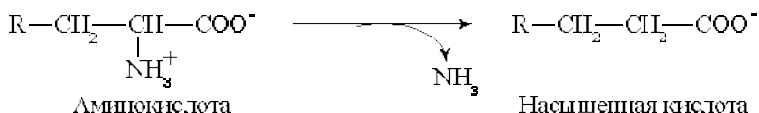
Дезаминирование – отщепление от аминокислоты аминной группы $-\text{NH}_2$ при участии ферментов дезаминаз или оксидаз, сопровождающееся выделением энергии. Во всех случаях NH_2 - группа аминокислоты освобождается в виде аммиака.

Существует 4 типа дезаминирования аминокислот.

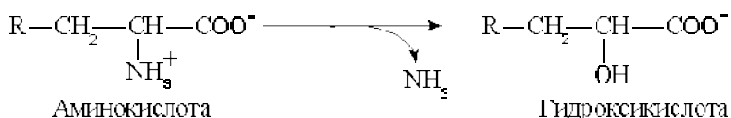
1. Внутримолекулярное – с образованием ненасыщенной жирной кислоты:



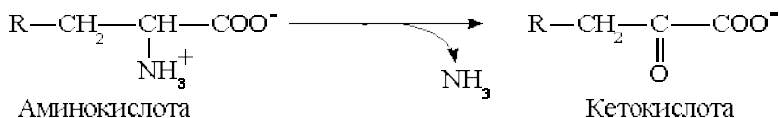
2. Восстановительное – с образованием насыщенной жирной кислоты:



3. Гидролитическое – с образованием карбоновой гидроксикислоты:



4. Окислительное – с образованием кетокислот:



Образующиеся при распаде аминокислот аммиак и амины претерпевают дальнейшие превращения: обезвреживание ам-

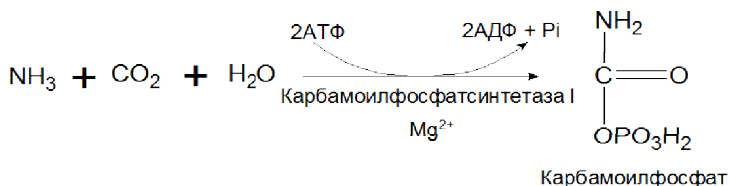
миака происходит преимущественно путем образования мочевины, углеродный скелет аминов (в виде альдегидов) подвергается дальнейшему окислению.

Синтез мочевины. Орнитиновый цикл

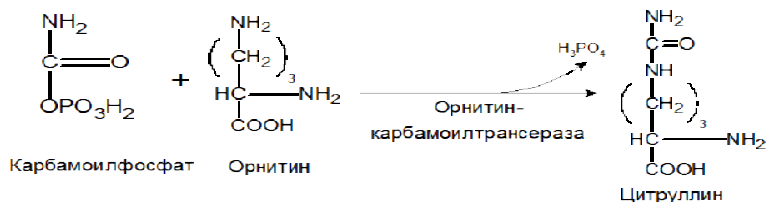
Практически весь аммиак удаляется из организма в виде мочевины. Мочевина - основной конечный продукт азотистого обмена, в составе которого из организма выделяется до 90 % всего выводимого азота.

В 40-х годах XX века немецкие биохимики Г. Кребс и К. Гензеляйт установили, что синтез мочевины представляет собой циклический процесс, состоящий из нескольких стадий, ключевым соединением которого, замыкающим цикл, является орнитин. Поэтому процесс синтеза мочевины получил название "орнитиновый цикл", или "цикл Кребса-Гензеляйта".

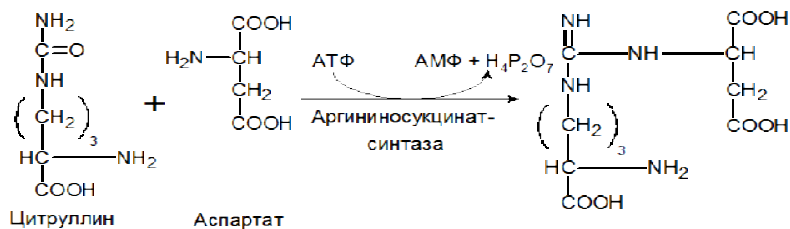
Процесс обезвреживания аммиака в тканях осуществляется через синтез глутамина, который затем используется в анаболических процессах и для обезвреживания веществ в печени. Процесс протекает с участием ферментов глутаматдегидрогеназы и глутаминсинтетазы, которые обуславливают скорость процессов образования и обезвреживания аммиака. Образование карбамоилфосфата осуществляется под действием карбамоилфосфатсинтетазы:



Далее под действием орнитинкарбамоилтрансферазы карбамоильная группа карбамоилфосфата переносится на α-аминокислоту орнитин, и образуется другая α-аминокислота – цитруллин:

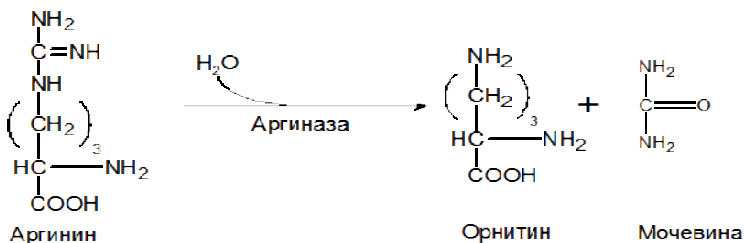


В следующей реакции аргининосукцинатсинтетаза связывает цитруллин с аспартатом и образует аргининосукцинат (аргининоянтартную кислоту). Этот фермент нуждается в ионах Mg^{2+} . В реакции затрачивается 1 моль АТФ, но используется энергия двух макроэргических связей:



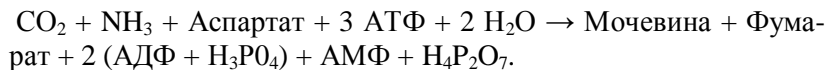
Далее фермент аргининосукцинатлиаза расщепляет аргининосукцинат на аргинин и фумарат, при этом аминогруппа аспартата оказывается в молекуле аргинина.

Аргинин подвергается гидролизу под действием аргиназы, при этом образуются орнитин и мочевина. Кофакторами аргиназы являются ионы Ca^{2+} или Mn^{2+} . Высокие концентрации орнитина и лизина, являющихся структурными аналогами аргинина, подавляют активность этого фермента:



Образующийся орнитин взаимодействует с новой молекулой карбамоилфосфата, и цикл замыкается.

Суммарное уравнение синтеза мочевины:



В образовании одной молекулы мочевины участвует 1 молекула NH_4^+ , 1 молекула CO_2 , аминогруппа 1 молекулы аспарагиновой кислоты, затрачивается 4 макроэргических связи 3 молекул АТФ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

Биохимия растений [Электронный ресурс] / Ганс-Вальтер Хелдт ; пер. с англ. М. А. Брейгиной [и др.] ; под. ред. А. М. Носова, В. В. Чуба. - 2-е изд. (электронное). - Москва : Бином. Лаб. знаний, 2014. - 471 с.

Димитриев, А. Д. Биохимия [Текст] : учеб. пособие / А. Д. Дмитриев, Е. Д. Амбросьева. – М. : Изд-во : Дашков и К, 2009. - 166 с.

Нельсон, Д. Основы биохимии Ленинджера [Текст] / Д. Нельсон, М. Кокс. пер. с англ. - 3-е изд., испр. - М. : Лаборатория знаний, 2017. — 694 с.

Плакунов, В. К. Основы динамической биохимии [Электронный ресурс] / В. К. Плакунов, Ю. А. Николаев – М. : Изд-во Логос, 2010. – Режим доступа: <http://www.knigafund.ru>. – Загл. с экрана

Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия [Электронный ресурс] : Учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, С. Э. Зубарян. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012 – 416 с. Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/book/ISBN9785970421024.html>

УМК (лекции, тесты, тематика контрольных работ). [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Режим доступа: - <http://cnit.vgta.vrn.ru>. – Загл. с экрана.

Электронная библиотечная система “Книгафонд” [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.knigafund.ru>. – Загл. с экрана.

Дополнительный

Жеребцов, Н. А. Биохимия [Текст] / Н. А. Жеребцов, Т. Н. Попова, В. Г. Артюхов. – Воронеж : ВГУ, 2002. – 696 с.

Жеребцов, Н. А. Ферменты: их роль в технологии пищевых продуктов [Текст] / Н. А. Жеребцов, О. С. Корнеева. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1999. - 120 с.

Казаков, Е. Д. Биохимия зерна и хлебопродуктов [Текст] / Е. Д. Казаков, Г. П. Карпиенко. – СПб. : ГИОРД, 2005. – 512 с.

Кислухина, О. В. Биотехнологические основы переработки растительного сырья [Текст] / О. В. Кислухина, И. Кюдулас. – Каунас : Технология, 1997.- 184 с.

Корнеева, О. С. Карбогидразы: препаративное получение, структура и механизм действия на олиго- и полисахариды [Текст] / О. С. Корнеева. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 2001. - 184 с.

Учебное издание

КОРНЕЕВА Ольга Сергеевна
ЯКОВЛЕВА Светлана Федоровна
СВИРИДОВА Татьяна Васильевна
ШУВАЕВА Галина Павловна
МОТИНА Екатерина Александровна
МЕЩЕРЯКОВА Ольга Леонидовна
ОЖЕРЕЛЬЕВА Ольга Николаевна

КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ ПО БИОХИМИИ

(Бакалавриат)

Подписано в печать 12.11.2019. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 7,4. Тираж 50 экз. Заказ С. – 37.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
Отдел полиграфии ФГБОУ ВО «ВГУИТ»
Адрес университета и отдела полиграфии:
394036, Воронеж, пр. Революции, 19