

О. Ф. ЧЕЧУЙ

БІОХІМІЯ РОСЛИН



**Міністерство освіти і науки України
Харківський національний аграрний університет
імені В. В. Докучаєва**

О. Ф. Чечуй

БІОХІМІЯ РОСЛИН

Навчальний посібник

**Харків
2021**

УДК 577.1:633](075.8)
ББК П127.2я73
Ч-57

Рецензенти:

доктор біол. наук, ст. наук. співробітник, *Цанко Ю. Л.* (ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського»);
канд. біол. наук, доцент, *Лиманська С. В.* (ХНАУ ім. В. В. Докучаєва);
канд. с.-г. наук, доцент, *Твердохліб О. В.* (ХНПУ ім. Г. С. Сковороди)

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Харківського національного аграрного університету ім. В. В. Докучаєва (протокол № 7 від 23.06.2021 р.)

Чечуй О. Ф.

Біохімія рослин: навчальний посібник / О.Ф. Чечуй. – Харків: ХНАУ ім. В. В. Докучаєва, – ХНАУ, 2021. – 159 с.

У навчальному посібнику на клітинному й позаклітинному рівнях висвітлено хімізм біомолекул та процеси їх перетворення, від яких залежить життєдіяльність та якість рослин. З метою розуміння закономірностей перебігу метаболічних реакцій у рослинах виділяються окремі терміни або визначення, за якими можна систематизувати матеріал видання. Призначено для здобувачів першого (бакалаврського) рівня освіти вищих навчальних закладів III-IV рівнів акредитації спеціальності 201 «Агрономія», викладачів, аспірантів.

ISBN966-8457-25-0

УДК 577.1:633](075.8)
©О. Ф. Чечуй, 2021

© Харківський національний аграрний університет імені В. В. Докучаєва, 2021

ЗМІСТ

Перелік скорочень	6
Частина I. Біохімічні основи вивчення рослин	8
Частина II. Хімічні сполуки як показники якості рослинної продукції	15
Глава 1. Мінеральні сполуки рослин	15
Глава 2. Органічні сполуки рослин	16
2.1. Вуглеводи рослин	16
2.2. Ліпіди та ліпідоподібні сполуки рослин	22
2.2.1. Ліпіди рослин	22
2.2.2. Ліпідоподібні сполуки рослин	31
2.3. Протеїни рослин	35
2.3.1. Амінокислоти як структурні компоненти протеїнів рослин	35
2.3.2. Пептиди та власне протеїни рослин	43
2.4. Нуклеїнові кислоти рослин	48
2.5. Сполуки вторинного походження рослин	58
2.6. Фітогормони	71
Контрольні питання до частини II	78
Частина III. Хімічні процеси забезпечення життєдіяльності рослин	80
<i>Глава 3. Основи метаболізму рослин та принципи його регуляції</i>	80
3.1. Основи метаболізму рослин	80
3.2. Принципи регуляції метаболізму рослин	85
<i>Глава 4. Ензими рослин</i>	90
4.1. Характеристика та структура ензимів рослин	90
4.2. Класифікація ензимів рослин	95
4.3. Мультиензимні комплекси рослин	99
4.4. Регуляція активності ензимів рослин	102
<i>Глава 5. Фотосинтез та дихання рослин</i>	105
5.1. Взаємозв'язок фотосинтезу та дихання у рослинах	105
5.2. Фотосинтез як синтетичний процес у рослинах	106
5.2.1. Поглинання світла та активація субстрат	106
5.2.2. Світлові реакції фотосинтезу рослин	107
5.2.3. Реакції асиміляції Карбону та фотодихання рослин	108
5.3. Дихання як окиснювальний процес у рослинах	112
5.3.1. Активація субстрату дихання рослин	112
5.3.2. Цикл Кребса	113
5.3.3. Дихальний ланцюг	115
<i>Глава 6. Метаболізм вуглеводів у рослинах</i>	117
6.1. Синтез вуглеводів рослин	117
6.1.1. Синтез моносахаридів рослин – цикл Кальвіна	118
6.1.2. Синтез оліго- та полісахаридів рослин – глюконеогенез	120
6.2. Розщеплення вуглеводів	122
6.2.1. Гліколіз	122
6.2.2. Пентозофосфатний цикл	124

<i>Глава 7. Метаболізм ліпідів у рослинах</i>	125
7.1. Синтез ліпідів у рослинах	125
7.2. Окиснення ліпідів у рослинах	127
<i>Глава 8. Метаболізм нуклеїнових кислот і протеїнів у рослинах</i>	131
8.1. Фіксація Нітрогену та його включення в амінокислоти рослин	131
8.2. Метаболізм амінокислот і нуклеотидів у рослинах	133
8.3. Метаболізм нуклеїнових кислот та протеїнів у рослинах	142
8.4. Регуляція генів та генна інженерія у рослинах	146
Контрольні питання до частини III	148
Узагальнення	150
Приклади тестових завдань	152
Словник термінів	155
Література	158

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ГЦ – гліюксилатний цикл
ЩДГ – ізоцитратдегідрогеназа
ЩЛ – ізоцитратліаза
МГДГ – моногліцеролдіацилгліцериди
МДГ – малатдегідрогеназа
МС – малатсинтаза
СДГ – сукцинатдегідрогеназа
ФЕПК – фосфоенолпіруваткарбоксікіназа
ADP – аденозиндифосфат
AMP – аденозинмонофосфат
ATP – аденозинтрифосфат
сAMP – аденозин-циклічний монофосфат
GMP – гуанозин-циклічний монофосфат
CMP – цитидин-монофосфат
CoA-SH, або CoA, – коензим А
FAD – флавінаденіндинуклеотид
FMN – флавінмононуклеотид
NAD⁺ – нікотинамідаденіндинуклеотид окиснений
NADH – нікотинамідаденіндинуклеотид відновлений
NADP⁺ – нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат окиснений
NADPH – нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат відновлений
PIP₃ – фосфатидилінозитол-4,5-фосфат
Gly – гліцин
Ala – аланін
Pro – пролін
Val – валін
Ile – ізолейцин
Met – метіонін
Phe – фенілаланін
Tyr – тирозин
Thr – теронін
Cys – цистеїн
Asn – аспарагін
Gln – глутамін
Ser – серин
Lys – лізин
His – гістидин
Arg – аргінін
Asp – аспартат

ВСТУП

Процеси онтогенезу, або вегетації, рослин залежать від факторів виробництва: фізико-механічних (світловий та температурний режим, швидкість руху хімічних елементів у ґрунті, агротехнологічні операції); хімічних (хімічний склад посадкового матеріалу, ґрунту та добрив) та біологічних (активність ензимів у ґрунті та у біодобривах, наявність певних типів мікроорганізмів в системі ґрунт-рослина).

Біохімія рослин є навчальною дисципліною, що вивчає властивості сполук первинного, вторинного генезу та фітогормонів у рослинах, а також метаболічні зміни останніх у рослинах.

Біохімія рослин, більшою мірою, приділяє увагу біомолекулам – хімічним сполуками органічного походження, тому також має назву «*молекулярна біологія*» рослин.

Сполуки первинного та вторинного генезу присутні у клітинах рослин, а фітогормони – у міжклітинному середовищі. Від вмісту біомолекул та швидкості їх перетворення в ензиматичних та не ензиматичних реакціях залежить життєдіяльність рослин та якість рослинної продукції.

Біохімія рослин є пов'язана із анатомією, фізіологією та біотехнологією рослин, органічною хімією, агрохімією, рослинництвом, плодоовочівництвом і селекцією.

ЧАСТИНА I. БІОХІМІЧНІ ОСНОВИ ВИВЧЕННЯ РОСЛИН

Фактори виробництва рослин, залежно від тривалості інтенсивності, дози або концентрації, можуть як позитивно впливати на якість рослинної сировини, так і, навпаки, виступати як стресори – викликати розвиток *стресу* – неспецифічної, тобто однотипної, реакції рослин на дію стресорів.

В основі розвитку стресової реакції рослин лежить гіперутворення активних форм Оксигену

Адаптація рослин до стресових факторів відбувається за участі антиоксидантів.

Якість рослин залежить від вмісту біомолекул у рослинах та визначає їх екобезпеку для споживачів – людини та тварин

Термін «*біомолекули*», або біологічні молекули, охоплює наступні *органічні* сполуки сільськогосподарських культур:

- 1) сполуки первинного генезу (вуглеводи, ліпіди, амінокислоти, протеїни, нуклеотиди, нуклеїнові кислоти);
- 2) сполуки вторинного генезу (фенольні сполуки, глікозиди, алкалоїди, терпени, фітогормони);
- 3) фітогормони (ауксини, гібереліни, абсцизини, етилен, фенольні сполуки) та сполуки фітогормональної дії (брасиностероїди, жасмонати, саліцилати).

До складу деяких органічних сполук – біомолекул – входять сполуки неорганічного походження – мінеральні сполуки: макро-, мікроелементи, ультрамікроелементи

Як органічні сполуки, так й мінеральні сполуки, складають структуру найменшої одиниці рослин – *клітини*, яка є предметом дослідження біохімії рослин та структуру якої вдається розглянути за допомогою електронного мікроскопу після використання барвників (рис. 1).



Рис. 1. Дослідження структури рослинної клітини за допомогою електронного мікроскопу [5, 8]

Кожна клітина рослин складається з наступних структурних молекулярних компонентів (табл. 1).

Табл. 1. Біомолекули та молекулярні структурні компоненти клітини рослин

<i>Біомолекули клітини</i>	<i>Молекулярні структурні компоненти клітини</i>
Сполуки первинного та вторинного походження	1) <i>поверхневі</i> – біомембрани, що вкривають як саму клітину, так і внутрішньоклітинні органели; 2) <i>внутрішньоклітинні органели</i> : – одномембранні (мікротільця (олеосоми, гліюксисоми та пероксисоми), ендоплазматичний ретикулум, апарат Гольджи); – двомембранні (мітохондрії, пластиди, ядро); 3) <i>внутрішньоклітинне середовище</i> – цитозоль та рідини усередині органел: ядерна, вакуолярна, мітохондріальна, хлоропластна, рибосомальна, мікросомальна
Фітогормони	Зовнішня поверхня біомембран клітин та позаклітинне середовище

На рис. 2 наведено молекулярну структуру біомембран клітини рослин.

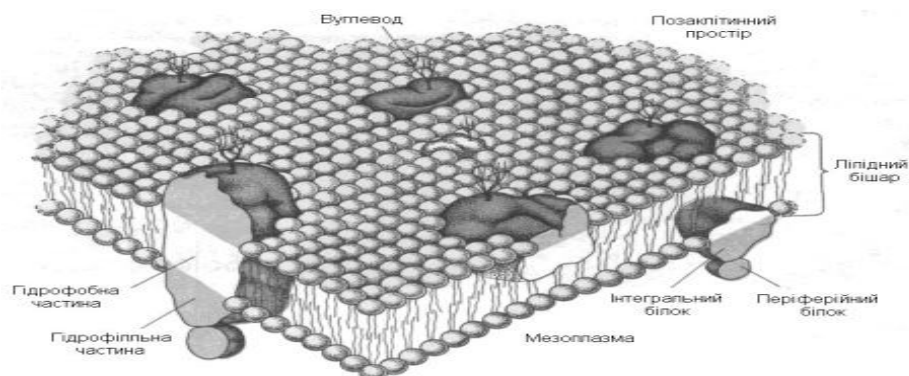


Рис. 2. Молекулярна структура біомембран клітини рослин [4]

Клітини рослин відрізняються за формою, розміром і біохімічними функціями, тому належать до одного з типів тканин: покривних, механічних, утворювальних, видільних, провідних, які, в свою чергу, складають органи рослин. Міжклітинне поєднання здійснюється за допомогою плазмодесм (рис. 3).



Рис. 3. Поєднання клітин рослин за участю плазмодесм [8]

Хімізм біомолекул рослин залежить від специфічного розташування функціональних груп, стереохімії, типів взаємодій між їх структурними компонентами: між амінокислотами, пептидами та протеїнами – пептидний зв’язок, між вуглеводами – простий ефірний, між ліпідами – фосфодіефірний, між нуклеїновими кислотами – складний ефірний, а між сполуками вторинного походження – глікозидний, ефірний, складноефірний або водневий.

Взаємоперетворення біомолекул у клітинах рослин – **метаболізм** – відбувається в ензиматичних (за участі ензимів) та неензиматичних (без участі ензимів, але з використанням енергії) процесах, заснованих на перебігу чотирьох типів хімічних реакцій у клітинах рослин (табл. 2).

Ензими забезпечують швидкість перебігу ензиматичної реакції, але не належать до біомолекул – біомолекулами є субстрати, коензими та продукти ензиматичних реакцій

Табл. 2. Типи та приклади хімічних реакцій перетворення біомолекул у рослинах

<i>Клас хімічної реакції</i>	<i>Приклади реакцій у біомолекулах рослин</i>
Окисно-відновні реакції	Дегідрогенізація, виникнення відновних потенціалів, перетворення макроергів
Реакції синтезу/ розщеплення С-С зв’язків	Альдольна та кляйзенівська конденсація, альдольне розщеплення
Перегрупування	Ізомеризація моносахаридів, амінокислот та нуклеотидів
	Переміщення та/або утворення подвійних зв’язків С=C
	Перенесення фосфатної групи ($-HPO_4^{2-}$) у складі нуклеотидів в біоенергетичних реакціях або аміногрупи ($-NH_2$) у складі амінокислот в трансферазних реакціях
Вільнорадикальні реакції	Фентона реакція, ліпо- й протеїнопероксидація

Метаболізм хімічних сполук у *клітинах* рослин контролюється за наступними принципами регуляції:

1. *генетичному* – ґрунтується на збереженні в нуклеїнових кислотах генетичного коду та передаванні генетичної інформації (завдяки реплікації, транскрипції, трансляції та пострансляційних процесів) у клітинах рослин, що визначається відповідною локалізацією та функціями: ядро – синтез нуклеїнових кислот, рибосоми та цитоплазма – протеїнів. Головною одиницею генетичної інформації у клітині рослин є ген;

Обидва види клітинної регуляції у рослинах – мембранний і генетичний – є взаємопов'язаними: властивості мембран залежать від генної активності, а активність самих генів перебуває під контролем мембран рослинних клітин

2. *мембранному* – беруть участь клітинні біомембрани, що виконують у рослинах бар'єрну, транспортну та сигнальну функції, вони чутливі до хімічних модифікацій біомолекул у клітині та позаклітинному середовищі рослин, які залежать від фітогормонів.

Метаболізм хімічних сполук у *позаклітинному*, або міжклітинному, середовищі у рослинах, підлягає наступним принципам регуляції:

1. *фітогормональному* – базується на метаболізмі фітогормонів у відповідь на внутрішньоклітинні та зовнішні (екзогенні) хімічні зміни;

2. *мінеральному* – хімічному процесу, що включає поглинання, розподіл, метаболізм, запасання та виділення мінеральних, або неорганічних, елементів: макро-, мікро- та ультрамікроелементів у рослинах, що здійснюється їх коренями або усією поверхнею.

Усі біохімічні процеси у рослинах є взаємопов'язаними

Вміст хімічних сполук та активність ензимів у рослинах визначають біохімічними (молекулярними) методами, що включають:

1) *екстракцію*, або гомогенізацію, хімічних сполук первинного, вторинного генезу та фітогормонів з рослинного матеріалу, що здійснюється шляхом подрібнення наважки рослинного матеріалу у порцеляновій ступці з певним об'ємом розчинника;

Біохімічний аналіз вмісту органічних сполук здійснюють у свіжому рослинному матеріалі, а мінеральних – після його висушування та озолення

- 2) очищення гомогенату рослин шляхом *фільтрації* через скляну лійку із фільтрувальним папером з певним діаметром пор;
- 3) розділення хімічних сполук рослинного фільтрату на:
 – *клітинні фракції* – ядерну, мітохондріальну, постмітохондріальну, рибосомальну, мікросомальну, цитозольну – шляхом центрифугування, заснованого на швидкості обертання ротору приладу (центрифуги) за хвилину (рис. 4).

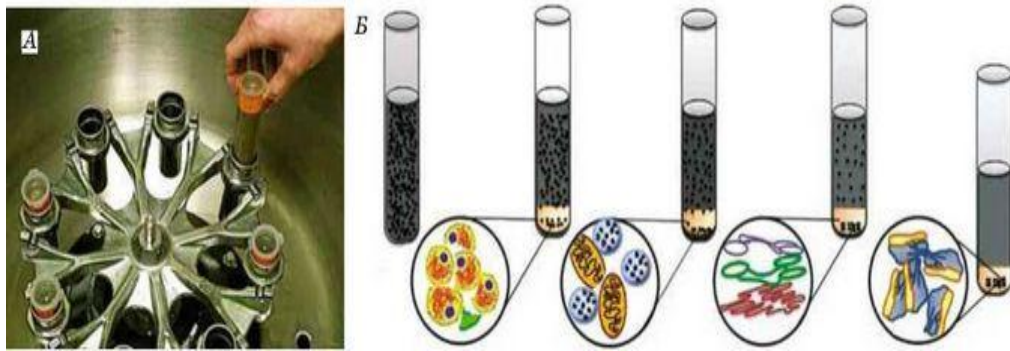


Рис. 4. Розділення клітинних фракцій з рослинного гомогенату на центрифугі [10]

- 4) *окремі складові* біомолекул: протеїни – на амінокислоти – електрофоретично із використанням електрофоретичних камер, а ліпіди – на жирні кислоти, ацилгліцероли, фітостерини – хроматографічно із використанням хроматографічних камер;
- 5) визначення *концентрації* дослідного показника – вміст сполук первинного та вторинного генезу, фітогормонів, мінеральних сполук та активність ензимів – за допомогою оптичних (фотоколориметричних, спектрофотометричних, флуориметричних або атомно-адсорбційних), титриметричних, кінетичних методів;
- 6) на основі даних – концентрації зразків, маси наважки, ступеню її розчинення, кількості відібраного фільтрату для аналізу, коефіцієнту калібрувальної кривої – розраховують *вміст* хімічних сполук (у г, мг, мкг або нг на масу наважки або об'єм розчину), а також *активність* ензимів (у мкг, мг, нг субстрату або продукту ензиматичної реакції за час її проведення в об'ємі зразку або у кількості протеїну).

ЧАСТИНА II. ХІМІЧНІ СПОЛУКИ РОСЛИН ЯК ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ РОСЛИННОЇ ПРОДУКЦІЇ

ГЛАВА 1. Мінеральні сполуки рослин

Мінеральні сполуки, або неорганічні сполуки, – це хімічні складові рослин, що впливають на якість рослин, вони не містять атоми С, Н, О (органічні сполуки завжди містять ці атоми) та, залежно від вмісту у рослинах, поділяються на макро-, мікро- та ультрамікроелементи та які:

1) беруть участь у мінеральному живленні рослин.

Посадковий рослинний матеріал, посіяний у ґрунт, на стадії розвитку паростка поглинає мінеральні сполуки, які містяться у ґрунті певної ґрунтово-кліматичної зони, у формі солей та оксидів.

Для забезпечення генетично обумовленого росту і розвитку рослин у певні фази онтогенезу ґрунт повинен містити наступні мінеральні сполуки:

– макроелементи – N, P, K, Ca, Mg, Na, S;

– мікроелементи – Fe, Co, B, Mo, Zn, Cu, Se

– ультрамікроелементи – Al, Ni, Au, Ag, Cl, J, Si, Ni, Cr.

Крім того, ґрунти можуть містити важкі метали, наприклад, Cd, Sn, Pb, Ba, As, Sb, St, Hg, Be, які часто негативно впливають на біохімічні процеси у рослинах, що виявляється у зниженні якості та кількості рослинної продукції.

Важливою в агрономії умовою отримання якісної рослинної сировини, а також фактором підтримання й збільшення родючості ґрунту є використання добрив та засобів захисту рослин

Мінеральні сполуки входять до складу добрив (мінеральних, органіко-мінеральних органічних добрив, мікродобрив, комплексних добрив, деяких бактеріальних добрив), наразі існує великий їх асортимент. Поглинання мінеральних сполук клітинами кореневої системи рослин, швидкість їх руху по тканинам та органам рослин, ступеню включення їх у метаболічні процеси, а також виділення їх із рослинних клітин, має назву **мінеральне живлення**;

В процесі фотосинтезу в зелених частинах рослин відбувається перетворення неорганічної речовини CO₂ до органічних молекул

2) є компонентами біомолекул, активаторами ензимів атичнийактивного центруензиів або простетичних груп ензимів у рослинах (табл. 3).

Табл. 3. Мінеральні сполуки у складі біомолекул, а також ензимів або їх простетичних груп у рослинах

Макроелементи	Біомолекула
Нітроген, або Азот (N)	Протеїни, амінокислоти, нуклеїнові кислоти, азотисті основи, алкалоїди, глікозиди ціаногенні, індоліл-3-оцтова кислота, біотин, фолієва кислота, тіамін, S-метилметіонін тощо
Фосфор (P)	Складні протеїни, нуклеїнові кислоти та

	їхні нуклеотиди, фосфогліцерина рибулозобіфосфат, альдегід тощо	КОМПОНЕНТИ кислота, фосфогліцериний
Сульфур, або Сірка (S)	Амінокислоти цистеїн, метіонін, трипептидглютатіон, S-метилметіонін, ацетилкоензим тощо	
Магній (Mg), Кальцій (Ca)	Магнієвмісні протеїни	
Калій (K) і Натрій (Na)	Ензими типу K-Na-АТРази	
Мікроелементи		Ензим
Ферум (Fe^{2+} , Fe^{3+})	Пероксидаза, каталаза, цитохромоксидаза, супероксиддисмутаза, сукцинатдегідрогеназа протокатехит-3,4- діоксигеназа, ліпооксигеназа	
Кобальт (Co^{2+} , Co^{3+})	Метилкобальт-СоА-мутаза	
Купрум (Cu^{2+})	Аскорбатоксидаза, галактооксидаза, поліфенолоксидаза, катехолоксидаза, тирозиназа, цитохром-с-оксидаза, супероксиддисмутаза	
Молібден (Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} , Mo^{3+})	Ксантиоксидаза, нітратредуктаза, альдегідоксидаза	
Манган (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+})	Ауксиоксидази, РНК-полімераза II, еноїл-СоА-дисмутаза, нітратредуктаза, гідроксиламіноредуктаза, ізоцитратдегідрогеназа, піруваткарбоксилаза, глутамінсинтетаза	
Селен (Se^{2+} , Se^{4+} , Se^{6+})	Глутатіонпероксидаза, тіодоксинредуктаза, глутатіонредуктаза	
Цинк (Zn^{2+})	Супероксиддисмутаза, рибонуклеотидре дуктаза, дезоксирибонуклеаза, метиласпартатмутаза, метіонінсинтетаза, тріофостатдегідрогеназа, глутаматдегідрогеназа	

Перед визначення вмісту мінеральних сполук у рослинній сировині проводять процес озолення – руйнування органічних сполук в присутності концентрованих кислот за температури кипіння з метою отримання розчину, що міститься мінеральні сполуки, вміст яких визначають фотоколориметрично (макроелементи), а також атомно-адсорбційно і флуориметрично (мікро- та ультрамікроелементи).

ГЛАВА 2. Органічні сполуки як показники якості рослинної продукції

2. 1. Вуглеводи рослин

Вуглеводи рослин, або цукри, – це біомолекули, які поділяються на дві основні групи:

- моносахариди (моноцукри);
- полісахариди (поліцукри): оліго- та полісахариди.

Моносахариди – похідні спиртів, що містять від трьох до шести атомів карбону, один з яких заміщений на карбонільну групу (–СОН) або кетонну групу (С=О) з утворенням альдоз та кетоз, відповідно (табл. 4).

Табл. 4. Класифікація моносахаридів у рослинах

<i>Альдози</i>	<i>Кетози</i>
<i>Тріози – три атоми Карбону</i>	
Гліцеральдегід	Дигідроксиацетон
<i>Тетрози – чотири атоми Карбону</i>	
Еритроза, треоза	Еритрулоза
<i>Пентози – п'ять атомів Карбону</i>	
Рибоза, дезоксирибоза, арабіноза, ксилоза	Рибулоза, ксилулоза
<i>Гексози – шість атомів Карбону</i>	
Глюкоза, галактоза, маноза, талоза	Фруктоза, тагалоза

Ці сполуки утворюються з CO_2 та H_2O у *пластидах* клітини рослин при фотосинтезі у відновних реакціях, а розщеплюються в цих органелах при фотодиханні в окисних реакціях або у *мітохондріях* в дихальному ланцюзі до вказаних мінеральних сполук, тобто вступають у протилежні, взаємопов'язані реакції *окиснення* \leftrightarrow *відновлення*: у першому випадку – це вплив O_2 на карбонільну групу моносахаридів з утворенням органічних (моно- або дикарбонових) кислот, а, у другому – вплив 2H^+ на карбонільну або альдегідну групу моносахаридів з утворенням багатоатомних спиртів за схемами:

$\text{CHO} \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{COOH}$ або $\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -2\text{H}^+ \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{COOH}$, а також $\text{CHO} \rightarrow +2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ або $-\text{C}=\text{O} \rightarrow +2\text{H}^+ \rightarrow \text{CHOH}$.

Органічні кислоти, утворені при окисненні моносахаридів, поділяються на:

- монокарбонові (оцтова, пропіонова, гліоксилова, гліколева, піровиноградна),
- дикарбонові (щавелева, яблучна, фумарова, янтарна, винна, щавелевооцтова);

–трикарбонові (лимонна, ізолимонна, аконітова, щавелевоянтарна, α -кетоглутарова).

На рис.5 наведені блучна, лимонна та гліоксилова кислоти.

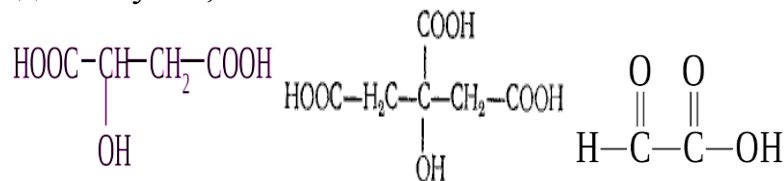


Рис. 5. Приклади органічних кислот – продуктів окиснення моноцукрів рослин: яблучна, лимонна, гліоксилова

Наведені органічні кислоти беруть участь у циклі Кребса – важливому процесі дихання рослин

До окиснювальників, крім O_2 , належать оксигеновмісні сполуки, а також мікроелементи зі змінною валентністю, наприклад, Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

Наряду із реакціями окиснення моносахаридів, відбуваються реакції їх розщеплення внаслідок *альдольної конденсації* – перетворення моносахаридів із більшою кількістю атомів Карбону до моносахаридів із меншою їх кількістю, наприклад, перетворення пентоз (із шестью атомами С) до тріоз (із трьома атомами С) відбувається у рослинах за дії ензиму альдолази (рис. 6).

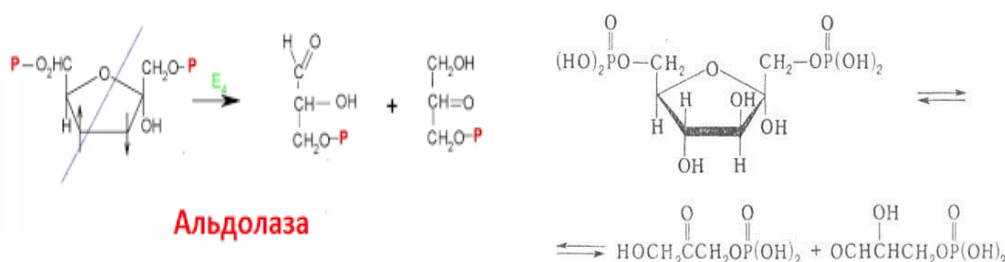


Рис. 6. Приклад альдольного розщеплення фруктозо-1,6-фосфату до ДАФ та 3-ФГК у рослинах

Протилежною реакцією до окиснення моносахаридів є реакція їх *відновлення* за дії 2H^+ з утворенням багатоатомних спиртів, так, при відновленні манози утворюється манніт, рибози – рибіт, а глюкози та фруктози – сорбіт (рис. 7).

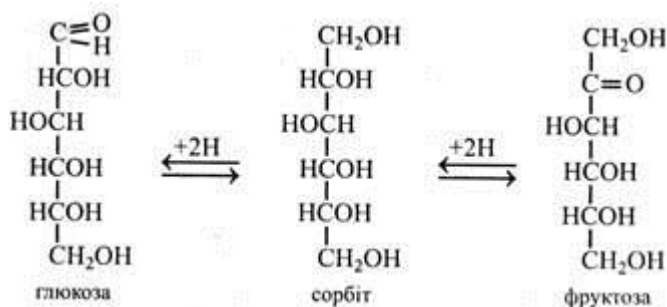


Рис. 7. Приклад спирту – продукту відновлення моносахаридів рослин

Спирти сорбіт та манніт є заміниками сахарози для людини, які у великій кількості містяться в ягодах рябини, вишнях, сливах, яблуках, грушах, рибіт є компонентом нуклеотидів рослин. Глюкоза у великих кількостях міститься у винограді, тому її називають виноградним цукром, а фруктоза – у плодах, тому її називають плодовим цукром. Глюкоза може окиснюватися до ПВК, яка може далі окиснюватись до CO_2 і H_2O , але може бути попередником утворення, наприклад, амінокислот: $\text{ПВК} + \text{NH}_3 + \text{NADH}_2 \leftrightarrow \text{аланін} + \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Органічні кислоти як продукти окиснення моносахаридів, є проміжними метаболітами при утворенні багатьох біомолекул, наприклад, попередником утворенням пентоз є утворюється глюкуронова кислота, яка також є попередником аскорбінової кислоти, або вітаміну С.

Призаміщенні гідроксильної ($-\text{OH}$) групи моносахаридів на O , S , N , C з утворенням відповідних глікозидів сполук: O -, S -, N - або C -глікозидів – сполук вторинного походження, щоскладаються з вуглеводної частини – глікону, а також неуглеводної – аглікону, поєднання яких відбувається за допомогою глікозидного зв'язку (рис. 8).

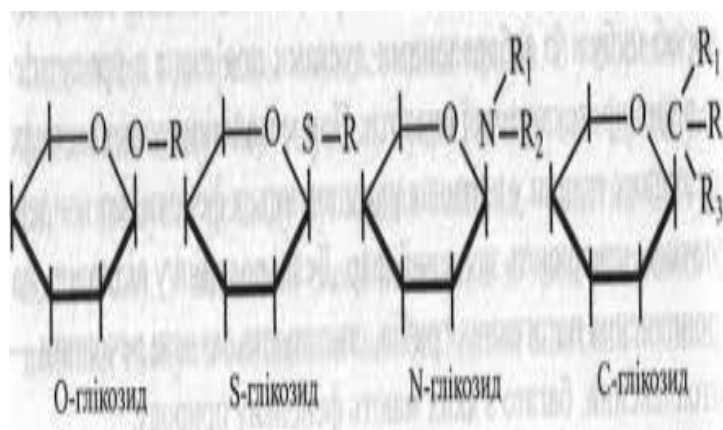


Рис. 8. Заміщення гідроксильної ($-\text{OH}$) групи моносахаридів з утворенням відповідних глікозидів рослин

Зауважимо, що до складу R можуть входити різноманітні за хімічним складом сполуки рослин – терпени, фенольні сполуки, алкалоїди, нуклеотиди. Глікозиди володіють специфічним запахом та смаком, наприклад, глікозид синігрин ефірної олії гірциці, амігдалін з насіння мигдалю, персику й вишні, соланін із зеленої картоплі є гіркими.

Переважає кількість моносахаридів вступає в реакцію фосфорилування–приєднання до їх молекули неорганічної сполуки – фосфату (P_i) з утворенням фосфорильованих похідних, назви яких складаються із назви моносахариду із додаванням «фосфат», наприклад: гліцеральдегід – гліцеральдегідфосфат, треоза – треозофосфат, глюкоза – глюкозо-6-фосфат (рис. 9) і т.д.

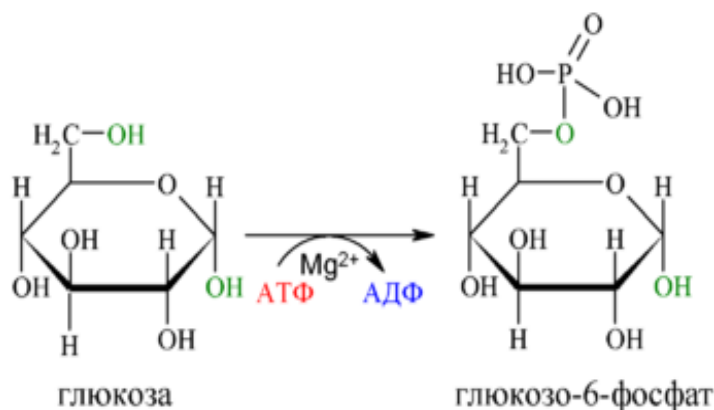


Рис.9. Приклад реакції фосфорилування глюкози АТФ (містить фосфатну групу) з утворенням глюкозо-6-фосфату

Наведена реакція фосфорилування відбувається за участю Mg^{2+} , який є активатором ензиму цієї реакції – гексокінази, а також ензимів, що прискорюють інших реакції, зокрема, ацетил-СоА-дифосфатаза, малатсинтаза, ДНК-полімераза. При розщепленні АТФ до АДФ виділяється енергія, яка включається у зв'язки фосфорильованих сполук, зокрема, глюкозо-6-фосфату.

Фосфорильовані моносахариди рослин є енергетично збагаченими сполуками

При фосфорилуванні пентози утворюються коензими рослин, наприклад, NADPH, або сполуки, збагачені енергією, наприклад, АТФ (рис. 10).

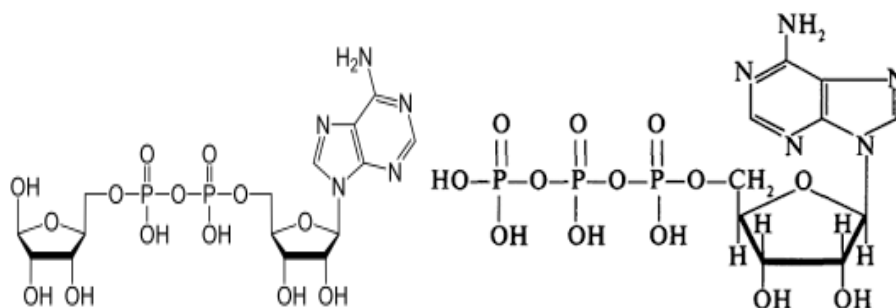


Рис. 10. Моносахарид рибоза у складі NADPH та АТФ у рослинах

У вільному стані NADPH та його окиснена форма – NADP, є коензимами ензимів дегідрогеназ, що приймають участь в окисно-відновних реакціях. Зауважимо, що в окисно-відновних реакціях приймають участь флавінові нуклеотиди (FAD / FMN), а також убіхінон, пластохінон, ферум-сульфуровмісні протеїни та цитохроми, які розглянемо у наступному матеріалі.

В результаті окиснення *фосфорильованих* моносахаридів через проміжні сполуки утворюються органічні кислоти: гліколева кислота утворюється з 3-ФГК за схемою: $3\text{-ФГК} \rightarrow -2\text{H}^+$, $-\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{-ФГА} \rightarrow +\text{H}_2\text{O}$, $-2\text{H}^+ \rightarrow$ гліколева кислота; яблучна кислота – з ФЕП за схемою: $\text{ФЕП} \rightarrow +\text{HCO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow$ ЩУК $\rightarrow +\text{NADH}_2 \rightarrow$ яблучна кислота. У зв'язках фосфатної групи міститься енергія,

тому фосфорильовані групи надають молекули моносахаридів енергетичної цінності. Також 3-ФГК є попередником утворення тетроз, пентоз і гексоз, а також їх полімерів – оліго- та полісахаридів.

Фосфорильовані похідні моносахаридів збагачені енергією фосфату, та здатні вступати у реакцію *ізомеризації* – утворення ізомерів моносахаридів за участі ензимів класу ізомераз (рис. 11).

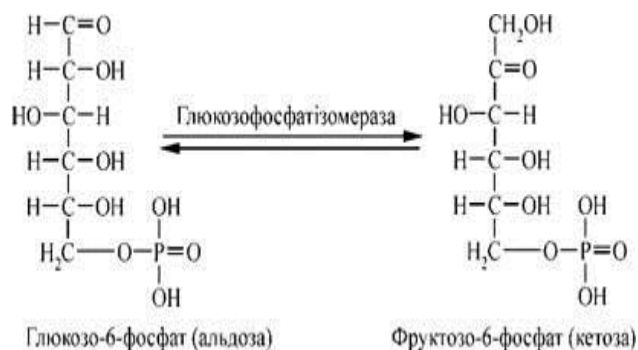


Рис. 11. Приклад реакції ізомеризації

Крім ензиму глюкозофосфатізомерази, у реакціях ізомеризації моносахаридів рослин беруть участь рибозофосфатізомераза та тріозофосфатізомераза, які перетворюють рибозо-5-фосфат до рибулозо-5-фосфату та гліцеральдегід-3-фосфат до дигідроксиацетонфосфату, за участі цих ензимів відбувається темнові реакції фотосинтезу.

Модифікацією реакції ізомеризації є переміщення групи $-\text{PO}_4^{2-}$ усередині молекули моноцукрів, зокрема, від глюкозо-1-фосфату до глюкозо-6-фосфату за дії ензиму фосфоглюкомутази;

б) *конденсація* – це поєднання молекул моносахаридів між собою за допомогою глікозидного зв'язку з утворенням оліго- та полісахаридів (рис. 12).

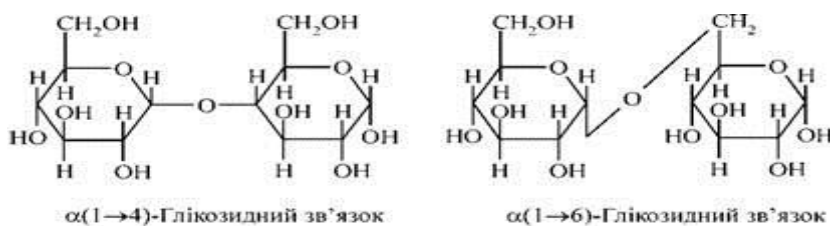


Рис. 12. Глікозидний зв'язок між моносахаридами

Глікозидний зв'язок має важливе біологічне значення, за його допомогою відбувається зв'язування моносахаридів у складі оліго- та полісахаридів рослин.

Моносахариди взаємодіють з *амінокислотами*, що відбувається у процесі меланоїдоутворення в реакції Майяру, в якій з амінокислот утворюються альдегіди ($-\text{R}-\text{COH}$), NH_3 та CO_2 , а з моносахаридів – ароматичні сполуки. Процес меланоїдоутворення відбувається у рослинах в процесі окисно-

відновнювальних реакцій із виникненням темнозбарвлених ароматних гетероциклічних сполук, таких як мальтол, 1-метилциклопентен-2-ол-3-он або 4-окси-2,5-диметил-3-фуранон, що можна спостерігати при випіканні хлібу, тепловому сушінні або ферментації чаю. Реакційна здатність моноцукрів, що приймають участь в меланоїдоутворенні, знижується в послідовності: рибоза > ксилоза > арабіноза > галактоза > глюкоза, а амінокислот – лізин > гліцин > метіонін > аланін > фенілаланін > цистин > тирозин.

Моноцукри входять до складу біомолекул: глюкоза – до складу сахарози, мальтози крохмалю, целюлози, глікозидів, дубільних речовин, фруктоза – рафінози, стахіози, петинів, маноза – слизей, геміцеллюлоз, галактоза – глікозидів, інліну, рибоза – нуклеотидів, коензимів, вітаміну рибофлавіну тощо.

Олігосахариди, або олігоцукри, – це сполуки, що складаються з моносахаридних залишків: двох – дисахариди, трьох – трисахариди, чотирьох – тетрасахариди і т.п, при поєднанні понад двадцятимоносахаридних залишків утворюються **полісахариди**, хімічний склад та біохімічну роль яких у рослинах наведено у табл. 5.

Табл. 5 . Хімічний склад та біохімічна роль деяких оліго- та полісахаридів у рослинах

<i>Назва</i>	<i>Хімічний склад</i>	<i>Біохімічна роль</i>
<i>Олігосахариди</i>		
Сахароза	Залишок глюкози і фруктози	Енергетична, транспортування тріозофосфатів з цитозолу клітини листів до тканин, захист фосфоліпідів біомембран від несприятливих чинників
Мальтоза	Два залишки глюкози	Передають енергію для перетворення олігосахаридів або інших біомолекул рослин
Рафіноза	Залишок галактози, глюкози, фруктози	
Стахіоза	Два залишки галактози, залишок глюкози і фруктози	
<i>Полісахариди</i>		
<i>Гомополісахариди</i>		
Крохмаль	Полімери глюкози – амілоза та амілопектин: амілоза містить нерозгалужені залишки амілози та амілопектину	Основна форма запасання моносахаридів, що утворюється у пластидах, є джерелом енергії для клітини рослин при відкладанні у її вакуолях
Інулін	Залишки фруктози	Посилює швидкість

		гліколізу, ругулює обмін гліцероліпідів
Целюлоза, або клітковина	Лінійні нерозгалуджені залишки D-глюкози	Компонент зовнішньої поверхні біомембрани клітини рослин, підтримання структури клітин рослин
Гетерополісахариди		
Геміцелюлози	Залишки манози, глюкози, галактози, ксилози	Компонент зовнішньої поверхні біомембрани клітини рослин, підтримання структури клітин рослин
Пектини	Залишки галактуронової кислоти, поєднані глікозидними зв'язками, містять пектин, протопектин та пектинові кислоти	Поєднання полімерних ланцюгів позаклітинного матриксу

Сахароза утворюється у листках фруктози й глюкози за дії ензиму сахарофосфатсинтази, а розщеплюється на вказані моносахариди за дії дисахариду сахарази, яка є попередником деяких оліго- та полісахаридів. Доведено вплив фотоперіоду – співвідношення світла та темряві – на динаміку вмісту глюкози, сахарози та крохмалю в органах рослин. Сахарозу використовують у харчовій промисловості людини, а також у кормовиробництві, мальтоза утворюється при розщепленні крохмалю амілазою.

Крохмаль складається з амілози та амінопектину, які поєднуються із жирними кислотами і мінеральними сполуками, целюлоза також поєднується із лігніном, пектином і ліпідами, крохмаль використовують у харчовій промисловості, медицині, з нього отримують глюкозу, клей, пластмаси. *Інулін* як запасний полісахарид відкладається в підземних органах рослин – у клубняхкатофелю, топінамбуру, кореневищах артишоку, також відомі похідні інуліну – фруктоманани, але їх хімічна будова досліджується, вживання інуліну підвищує кількість корисних біфідобактерій у кішківнику тварин і людини.

Целюлоза складає мікрофібрили клітинної біомембран рослин, –ОН-групи в її складі замішуються на –СН₃-групи, що знаходить використання у виробництві штучних волокон та шкіри, лаків, деревени, папіру, а також у кормових раціонах жуйних тварин у складі соломи, у шлунку цих тварин наявні бактерії, що виробляють ензиму целюлазу.

Пектини у великій кількості містяться у яблуках, буряку, цитрусах, червоній смородині, сливах, завдяки здатності пектинів до желатування, їх

використовують як желатуючі сполуки під час виготовлення фруктових желе, мармеладу, також вони використовуються у медицині завдяки кровоспинній та антитоксичній дії.

Частина оліго- та полісахаридів на зовнішній поверхні біомембран (рис. 2) поєднується із ліпідами або протеїнами з утворенням, відповідно, глікопротеїнів або гліколіпідів, що складають поверхневий апарат клітини рослин та у невеликій кількості присутні у комплексі Гольджи, поєднаному із внутрішньоклітинними біомембранами рослин, вони виконують роль посередників у процесах специфічної взаємодії клітин між собою та з позаклітинним матриксом. У внутрішньоклітинних взаємодіях, крім глікопротеїнів та гліколіпідів, беруть участь також фітогормони та неорганічні сполуки, наприклад, іони Ca^{2+} , які поєднується із фосфатними групами фосфоліпідів й гліколіпідів.

Для якісного визначення глюкози у рослинах використовують Cu^{2+} у вигляді $\text{Cu}(\text{OH})_2$, внаслідок чого відбувається послідовне окиснення Cu^{2+} до Cu^+ у формі Cu_2O , розчин якого має бузкове забарвлення (рис. 14).

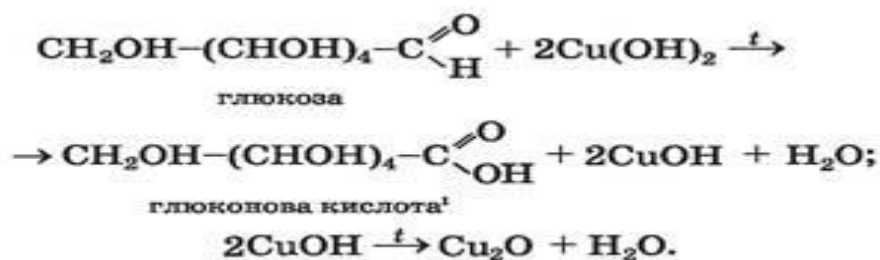


Рис. 14. Якісна реакція на визначення глюкози у рослинному матеріалі

Вміст глюкози у рослинах визначають із використанням сірчаноокислого фуруму та перманганату калію у лучному середовищі, фруктози та кетоцукрів – із використанням резорцину у кислому середовищі, крохмалю – із біхроматом калію, нітратом кальцію, йодидом калію і тіосульфатом, пектинів – із карбазолом тощо.

2.2. Ліпіди та ліпідоподібні сполуки рослин

2.2.1. Ліпіди рослин

Ліпіди рослин – це різноманітна за хімічною природою та функціями група хімічних сполук, які поділяються на:

- жирні кислоти;
- триацилгліцероли;
- фосфоліпіди;
- гліколіпіди;
- воски;
- ліпідоподібні сполуки.

Вищі жирні кислоти рослин – це сполуки, що у вільному стані складаються із карбоксильної групи ($-\text{COOH}$), а також вуглеводневого $(\text{CH})_n$

ланцюга, в якому атоми С поєднуються між собою одинарним зв'язком С–С (унасичених жирних кислотах), а також подвійним та потрійним, С=С та С≡С, відповідно (у ненасичених жирних кислотах рослин), що наведено на рис. 15.



Рис.15. Компоненти жирних кислот рослин

До найбільш важливих для рослин *насичених* ВЖК належать пальмітинова, стеаринова, капронова, каприлова, лауринова, арахінова, міристинова, а до *ненасичених* – олеїнова, лінолева, ліноленова, ерукова, рицинолева, арахідонова, пальмітоолеїнова тощо, які містять дві, три, чотири подвійні зв'язки між атомами С.

У табл. 6 наведено кількість атомів Карбону у складі ВЖК у рослинах.

Табл. 6. Кількість атомів Карбону у складі вільних жирних кислот у рослинах

<i>Кислоти</i>	<i>Кількість атомів Карбону та позначення</i>
<i>Насичені</i>	
Гексанова (капронова)	C6:0
Октанова (каприлова)	C8:0
Деканова (капринова)	C10:0
Додеканова (лауринова)	C12:0
Тетрадеканова (міристинова)	C14:0
Гексадеканова (пальмітинова)	C16:0
Октадеканова (стеаринова)	C18:0
Ейкозанова (арахінова)	C20:0
Декозанова (бегенова)	C22:0
Тетракозанова (лігноцеринова)	C24:0
Гексакозанова (церотинова)	C26:0
Октакозанова (монтанова)	C28:0
Тріакозанова (меліссинова)	C30:0
<i>Ненасичені (C_nH_{2n-2}O₂)</i>	

Бутен-2-онова (кротонова)	C4:1
Гексен-3-онова (тиглінова)	C4:1
Децен-3-онова	C10:1
Додецен-5-онова	C12:1
Тетрадецен-9-онова (міристолеїнова)	C14:1
Гексадецен-9-онова (пальмітолеїнова)	C16:1
Октадецен-9-онова (петроселінова)	C18:1
Докозен-13-онова (ерукова)	C22:1
<i>Ненасичені (C_nH_{2n-4}O₂)</i>	
Октадекадіен-9,12-онова (лінолева)	C18:2
<i>Ненасичені (C_nH_{2n-6}O₂)</i>	
Октадекадіен-9,12,15-онова (ліноленова)	C18:3

У номенклатурі жирних кислот зазначають довжину ланцюга Карбону та кількість подвійних зв'язків, розділяючи ці показники двокрапкою, а положення подвійних зв'язків відображують цифрами у рядку зверху після знаку дельта Δ (табл. 7).

Табл. 7. Принцип номенклатури жирних кислот рослин

<i>Вуглецеви й ланцюг</i>	<i>Структура</i>	<i>Систематична назва</i>	<i>Поширена назва</i>
12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Додеканова кислота	Лауринова кислота
18:3 (Δ ^{9,12,15})	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Октадекатрієнова кислота	α-Ліноленова кислота

Примітка: нумерація починається з атома Карбону карбоксильної групи, Δ означає, в якому місці C=C у ланцюзі ВЖК

У рослинах ВЖК, що містять більше, ніж 3 подвійних зв'язки, не утворюються. Ліноленова кислота є попередником утворення жасмонатів, які належать до сполук фітогормональної дії. Усі відомі жасмонати походять від ненасичених гексадеценових (C_{16:3}) ВЖК, що утворюються у пластидах за дії відповідних ензимів.

Кількість атомів С у складі ВЖК рослин є парною – від С₆ до С₂₂, вони входять до складу рослинних олій, а також восків, в останньому випадку кількість С – від С₂₄ до С₃₀. При розщепленні кожної з ВЖК виділяється енергія, що дорівнює приблизно 30-40 кДж/г. На вміст подвійних або потрійних зв'язків у ненасичених ВЖК впливає різка зміна температурних показників, що призводить до зменшення їх кількості.

Високий вміст ненасичених ВЖК міститься в рослинних оліях: соєвої, соняшникової, лляної, оливкової, хлопкової, кукурудзяної тощо, джерелом

насичених ВЖК є олії тропічних рослин. Важливими хімічними реакціями ВЖК у рослинах є реакції десатурації, окиснення, синтезу, поєднання та приєднання.

Десатурація ВЖК – це реакція додавання подвійних (C=C) зв'язків у вуглеводневий ланцюг насичених ВЖК у хлоропластах та ендоплазматичному ретикулумі клітини рослин. Так, мононенасичені ВЖК утворюються із насичених в процесі десатурації за участі ензиму ацил-СоА-оксигеназа, причому перший подвійний зв'язок в ВЖК (C18:1, C18:2 та C18:3) знаходиться у положенні 9 та 10 від групи СоОН.

Окиснення ВЖК – це вплив O₂ або його похідних, зокрема, H₂O₂, ОН, О·, на подвійні або потрійні зв'язки C=C й C≡C у ненасичених ВЖК, що призводить або до розриву цих зв'язків та утворення C–С, або до утворення пероксидів жирних кислот, гідрпероксидів тощо, що відбувається у мікротільцях пероксисомах за дії ензимів оксидаз з утворенням ацетил-СоА, який за умов локалізації у стромі пластид є субстратом для реакцій синтезу ВЖК.

Синтез ВЖК – це процес послідовного додавання двох атомів С до малоніл-СоА до утворення C₂₂, що відбувається у стромі хлоропластів в процесі фотосинтезу за участі АТР, NADPH і FADH₂. Попередниками малоніл-СоА є Со₂ та ацетил-СоА, ця сполука бере участь в синтезі інших біомолекул, наприклад, флавоноїдів та фітоалексинів.

Також ВЖК вступають у реакції *поєднання*. Так, при поєднанні ВЖК зі спиртами утворюється *воски*, які збагачені на похідні каротиноїдів. Воски тонким шаром вкривають поверхню листя, стебел, плодів рослин, містяться в насінневих оболонках олійних культур, зокрема, вміст воску у сім'янці соняшнику становить близько 1,5 % від маси, а у плодовій оболонці близько 83 %, в ядрі насіння до 1 %, тому для отримання прозорої соняшникової олії здійснюють процес виморожування восків. До складу восків входять як вищенаведені ВЖК, так й специфічні ВЖК, серед останніх найбільш дослідженими є лігностеринова (C₂₄H₄₈O₂), церотинова (C₂₆H₅₂O₂) і монтанова (C₂₈H₅₆O₂), а серед спиртів – цетиловий (CH₃(CH₂)₁₄CH₂OH), гексакозанол (CH₃(CH₂)₂₄CH₂OH), триаконтанол (CH₃(CH₂)₂₈CH₂OH).

Також ВЖК є компонентами запасних ліпідів – *ацилгліцеролів*, а також мембранних ліпідів – гліколіпідів й фосфоліпідів. При приєднанні однієї, двох або трьох молекул ВЖК до спирту гліцеролу в *реакції етерифікації* утворюються ацигліцероли (рис.15): моноацигліцероли (МАГ), диацигліцероли (ДАГ) та триацигліцероли (ТАГ), попередником утворення останніх є фосфатидна кислота.

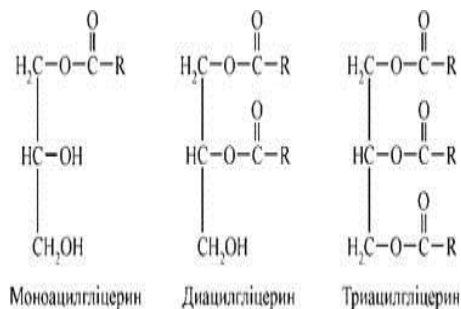
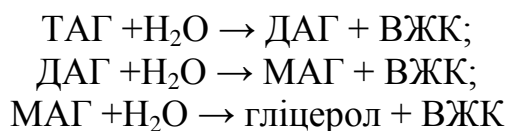


Рис. 15. Хімічна будова ацигліцеролів (R_1 , R_2 , R_3 – залишки вищих жирних кислот)

Ацигліцероли містяться в *олеосомах* рослин – одному з трьох типів мікротілець (два інших види мікротілець – пероксисоми та гліюксисоми), що за формою нагадують пухирці різної форми, містять неорганічний фосфат, ензими ліпази, ліпоксигенази й оксидази тощо. Ацигліцероли за дії ензимів ліпаз, зокрема, триацилгліцеролліпази й діацилгліцеролліпази (в біомембрані олеосом), а також моноацилгліцеролліпази (в біомембранах мікротілець ліюксисом) розщеплюються за схемою:



До складу ліпаз входить SH-група та іони Ca^{2+} , оптимум дії вказаних ензимів може значно змінюватися залежно від параметрів рН, температури або динаміки вмісту ненасичених ВЖК.

Після розщеплення ТАГ, гліцерол, в свою чергу, розщеплюється до фосфотріоз і далі до пірвіноградної кислоти, а ВЖК вступають в процес β -окиснення

Триацигліцероли є попередниками глюкози, сахарози та інших сполук рослин: тригліцероли \rightarrow жирні кислоти \rightarrow β -окиснення \rightarrow ацетил-СоА \rightarrow оксалоацетат \rightarrow глюкоза \rightarrow сазароза, полісахариди, амінокислоти, нуклеотиди, а також проміжні продукти.

Ацигліцероли є головними компонентами рослинних *олій* – гідрофобних сумішей, що містять, крім ТАГ, ліпідорозчинні сполуки: вітаміни, пігменти, фенольні сполуки, монотерпени, а також мінеральні елементи. Якщо в молекулі ТАГ усі залишки жирних кислот однакові, то ТАГ називають простим, якщо різні, то змішаним. Властивості рослинних олій обумовлені набором жирних кислот у складі ТАГ.

Рослинні олії отримують в процесі холодного або гарячого пресування з насіння багатьох рослин: рицини, сої, кокосу, соняшнику, кукурудзи, ріпакутощо. За умов інтенсивного перебігу біохімічних процесів в процесі зберігання насіння та рослинних олій відбувається зменшення кількості подвійних або потрійних зв'язків у ненасичених ВЖК, що негативно впливає на якість олій. Якість рослинних олій в процесі зберігання визначають за такими показниками: *кислотне, йодне число та число омилення*: перший показник

визначає кількість мг КОН, яка потрібна для нейтралізації вільних жирних кислот з 1 г олії, другий – кількість мг J_2 в 100 г олії, третій – кількість мг КОН, яка потрібна для нейтралізації суми жирних кислот як вільних, так і зв'язаних із гліцерином при омиленні 1 г олії. Рослинні олії є рідкими, а при пропусканні через олію H_2 за наявності каталізаторів, відбувається процес гідрогенізації, завдяки якому рідкі олії перетворюються на тверді завдяки зменшенню подвійних зв'язків жирних кислот (рис. 16).

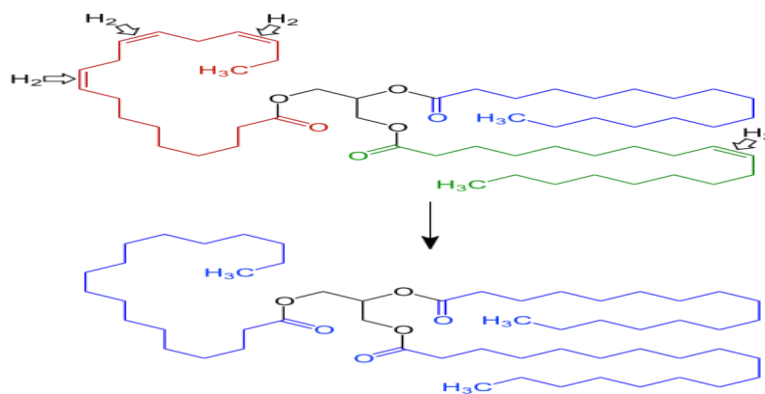


Рис. 16. Принцип гідрогенізації рослинних олій

Тверді рослинні олії використовують як основу для мазей у фітокосметології. Шрот і жом насіння після отримання з них олій використовують у тваринництві в якості корму.

Ацигліцероли використовуються як енергетичний резерв клітини рослин, в той же час, інші ліпіди – *гліколіпіди* та *фосфоліпіди* – виконують *структурну* функцію, оскільки разом із протеїнами й вуглеводами є компонентами біомембран (рис. 2) хлоропластів, мітохондрій та усієї клітини рослин.

З терміном «*гліколіпіди*» ми вже зустрічалися в попередньому матеріалі, – це сполуки, що складаються із залишків вуглеводів («гліко») та ліпідів, термін «*фосфогліколіпіди*» свідчить про наявність фосфатної ($-HPO_4^{2-}$) групи.

Гліколіпіди та фосфоліпіди є мембранними ліпідами рослин

Гліколіпіди поділяються на *галактоліпіди* – моногліцеролдіацилгліцериди (МГДГ) і дигліцеролдіацилгліцериди (ДГДГ), *сульфоліпіди* (СХДГ), а також *фосфоліпіди* (ФЛ), або гліцерофосфоліпіди, – на фосфатидилхолін (ФХ), фосфатидилетаноламін (ФЄ), фосфатидилсерин (ФС), фосфатидилгліцерол (ФДГ), фосфатидилінозитол (ФІ).

Молекули обох класів мембранних ліпідів – гліколіпіди та фосфоліпіди – є *амфіпатичними* молекулами, – містять як гідрофільну (неполярну), так і гідрофобну (полярну) частину (рис. 17): гідрофільна частина містить два залишки ВЖК, а склад гідрофобної частини дещо відрізняється – обидва ліпіди містять спирт гліцерол, а також: МГДГ і ДГДГ – одну або дві молекули

галактози, відповідно, СХДГ – залишки інших моносахаридів і SO_4^{2-} , а ФЛ – нітрогеновмісні спирти (холін, етаноламін, гліцерол, інозитол, серин).

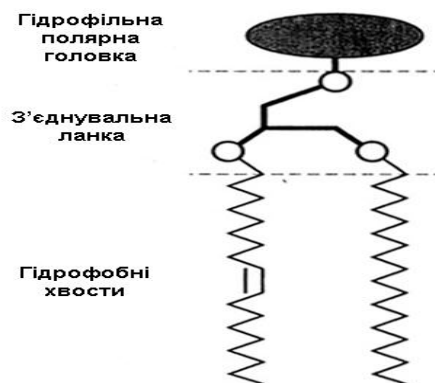


Рис. 17. Схематичний вигляд гліколіпідів та фосфоліпідів

Гліколіпіди розташовані у біомембранах тилакоїдів хлоропластів рослин, їх утворення забезпечується, з одного боку, синтезом гліцеролу, з, другого, – етерифікацією ВЖК, з третього, – вмістом ацетил-СоА як продукту окиснення ВЖК. Як наведено вище, молекула МГДГ містить ДАГ та одну молекулу галактози, а ДГДГ – дві. Попередником ДАГ є гліцерол-3-фосфат з дигідрооксиацетонфосфату в процесу фотосинтезу, у біомембранах хлоропластів ключовим ферментом є фосфатаза фосфатидної кислоти – фосфатидатфосфатаза, за дії якого відбувається синтез діацилгліцеролу (ДАГ).

Тип гліколіпідів, що містить SO_4^{2-} , – СХДГ, – синтезується на внутрішній біомембрані хлоропластів за дії ферменту сульфохіновозилтрансферази. Для синтезу СХДГ необхідні протеїни SQD_1 та SQD_2 : перший здійснює реакцію між УДФ-глюкозою та SO_4^{2-} , другий – утворює сульфохіновози за дії сульфоліпідсинтетази. Доведено, що СХДГ беруть участь в орієнтації допоміжних пігментів фотосинтезу – каротиноїдів та ксантофілів у хлоропластах.

Фосфоліпіди, або гліцероліпіди, є похідними ТАГ, у яких одна із жирних кислот заміщена на HPO_3^{2-} із приєднанням до неї нітрогеновмісним спиртом – холіном (рис. 18).

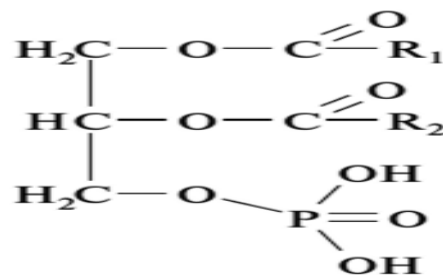


Рис. 18. Загальна формула фосфоліпідів

Примітка: R_1 та R_2 – вільні жирні кислоти, а замість одного атому H^+ , поєднаного із фосфатом, – нітрогеновмісний спирт)

Нітрогеновмісні спирти фосфоліпідів, що містять холін, етаноламін, серин або інозитол, мають назву, відповідно, фосфатиділхоліни, фосфатидилетаноламіни, фосфатидилсерини, фосфатидилінозитолі (рис. 19).

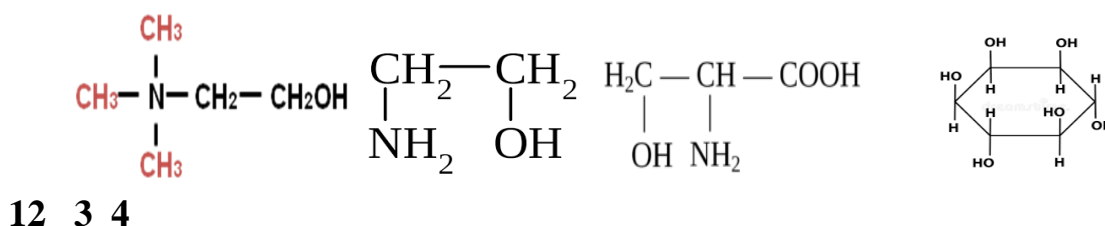


Рис. 19. Нітрогеновмісні компоненти фосфоліпідів рослин:
1 – холін, 2 – етаноламін, 3 – серин, 4 – інозитол

Фосфоліпіди, які не містять нітрогеновмісного спирту, мають назву фосфатидних кислот. Фосфатидні кислоти взаємодіє із хімічними сполуками у біомембрані, до її мішеней належать як фосфоліпази, так і протеїнові кінази, фосфатази, іонні канали і трансмембранні переносники.

Розщеплення ефірних зв'язків у фосфоліпідах здійснюється за участі ензимів *фосфоліпаз*, які, залежно від розташування гідролізованого зв'язку, поділяються на п'ять класів: фосфоліпази D, фосфоліпази C, фосфоліпази A₁, фосфоліпази A₂ та фосфоліпази B (рис. 20).

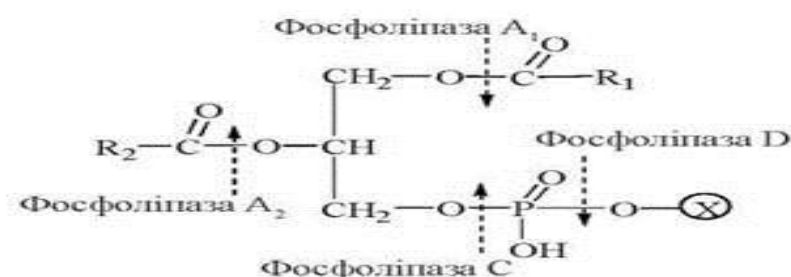


Рис. 20. Ділянки впливу фосфоліпаз на фосфоліпіди рослин
Примітка: X – нітрогеновмісний спирт

Фосфоліпази D розщеплюють фосфоліпіди до фосфатидної кислоти та нітрогеновмісного спирту, ці ензими виконують центральну роль у стресових реакціях рослин, в яких опосередковують дію стресових фітогормонів (абсзисової кислоти, етилену, жасмонатів).

Фосфоліпази C розщеплюють фосфоліпіди до ДАГ і фосфорильованого нітрогеновмісного спирту, вони у біомембранах рослин поділяються на три групи:

- поліфосфоінозитид-специфічні – гідролізують фосфатидилінозитолполіфосфати;
- неспецифічні – діють на фосфатидилхолін;
- глікозилфосфатидилінозитол-специфічні – відщеплюють глікопротеїни, поєднані із біомембраною за допомогою глікозидних зв'язків.

Фосфоліпази A_2 у біомембранах рослин поділяються на дві групи – секреторні та внутрішньоклітинні Ca^{2+} -незалежні: перші чутливі до навіть мілімолярних концентрацій Ca^{2+} у клітині, а другі чутливі до концентрації кальмодуліну, у відсутності якого не реагують на зміну іонів Ca^{2+} . Фосфоліпази цього типу регулюють октадеканоїдний цикл, в якому з октадекадієн-9,12-онової (ліноленої) кислоти утворюються жасмонати, що беруть участь в регуляції реакцій на механічні пошкодження рослин та на вплив патогенів, активують накопичення ліпідів.

Наведені фосфоліпази є найбільш дослідженими у рослинах. Активність фосфоліпаз залежить від вмісту іонів Ca^{2+} у біомембранах, оскільки цей елемент взаємодіє із HPO_3^{2-} у складі фосфоліпідів. За умов впливу зовнішніх факторів на клітину рослин відбувається деполяризація біомембран, що супроводжується вивільненням Ca^{2+} із складу біомембран у цитоплазму клітин рослин, завдяки чому концентрація цитозольного елемента є більшою, ніж біомембранного, що є сигналом стресу у клітині, а завдяки кальцієвим рецепторам, зокрема, протеїну кальмодуліну, здійснюється зворотне зв'язування іонів Ca^{2+} з цитозолем із біомембраною.

Між гліко- та фосфоліпідами як складовими подвійного шару біомембран відбуваються відповідні переміщення (рис. 21).

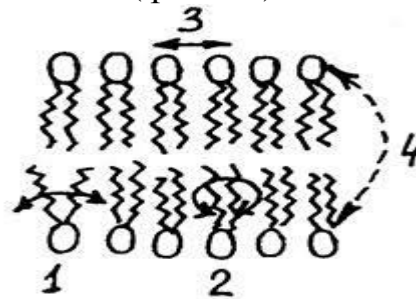


Рис. 21. Типи переміщення молекул ліпідів у подвійному шарі біомембран: 1 – сегментальне, 2 – обернене; 3 – латеральне (флап); 4 – перехідне з одного шару до іншого (фліп-флоп)

Плинність та в'язкість біомембран залежить від пропорції між насиченими і ненасиченими ВЖК у бік збільшення кількості останніх. Мембранні ліпіди також беруть участь у транспорті хімічних сполук через біомембрани, як всередині, так і ззовні клітини рослин (рис. 22).

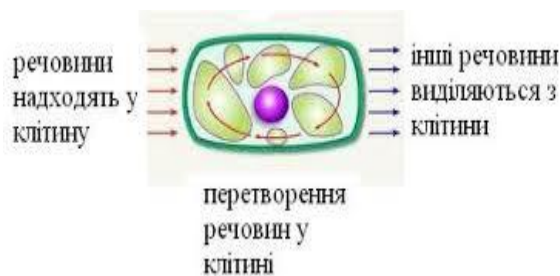


Рис. 22. Схема транспорту хімічних сполук через ліпідний подвійний шару біомембран клітини рослин

Фосфоліпіди також є компонентами рослинних олій, для їх виділення із останніх здійснюють процес гідратації – обробка тканин рослин невеликою кількістю води, результатом чого є випадіння фосфоліпідів в осад. Фосфоліпіди використовують як сировину при виготовленні лікарських та фітокосметологічних засобів, а також як кормову базу для тварин.

Вищерозглянуті ліпіди – воски, ацигліцероли, гліколіпіди, фосфоліпіди та воски – належать до *власне ліпідів* та є головними компонентами клітин рослин, проте відіграють у клітинах *пасивну* роль в обмінних процесах у клітинах рослин: ацигліцероли зберігаються у клітині, доки немає потреби у клітинній енергії, а мембранні ліпіди є компонентами подвійного шару біомембран, що оточують клітини рослин та їхні окремі органели.

2.2.2. Ліпідоподібні сполуки рослин

У клітинах рослин присутні хімічні сполуки, що належать до *ліпідоподібних*, вони є водонерозчинними, мають різний хімічний склад та відіграють активну роль в метаболізмі рослин, до них належать:

1) фотосинтетичні пігменти – хлорофіли *a* і *b*, каротиноїди (α -каротин, β -каротин тощо) та ксантофіли, які локалізовані у хлоропластах клітини рослин та беруть участь у поглинанні світла в процесі фотосинтезу;

2) кофактори ензимів, залучені до електронно-транспортних реакцій у хлоропластах та мітохондріях – пластохінони, убіхінони (коензими Q) тощо;

3) вітаміни водонерозчинні – токофероли, кальцифероли, філохінони таретиноли, які локалізовані у біомембранах органел клітин рослин, беруть участь в окиснювальних реакціях та є біологічно активними сполуками, зокрема, виявляють антиоксидантну дію;

4) фітогормони – ауксини, гібереліни, етилен, абсцизини, цитокініни, брасини, жасмонати і саліцилати.

Перші три групи ліпідоподібних сполук є похідними терпенів – одного з класів сполук вторинного походження у рослинах, – хімічною основою будови яких є ізопреноїдні сполуки, що складаються із декількох залишків вуглеводню ізопрену (рис.23).

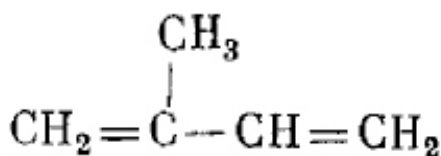


Рис. 23. Ізопрен

Терпени складаються із двох (дитерпени), трьох (тритепрени), чотирьох (тетратерпени), восьми й більше (сексвітерпени) молекул ізопрену, а їх похідні фітостероли – з тетрациклічних тритерпенів.

Ізопреноїдна частина вищенаведених ліпідоподібних сполук є боковою вуглеводневою частиною, яка приєднана до відповідних циклічних кілець – пірольного, хроманового, фенольного, хінонного.

Так, *хлорофіліза* структурою є гетероциклічними сполуками, що мають зелено-синє забарвлення та складаються з чотирьох N-вмісних порфіринових кілець, одного – циклопентанового, спиртів метанолу та фітолу ($C_{20}H_{39}OH$), останній є терпеном (рис. 24).

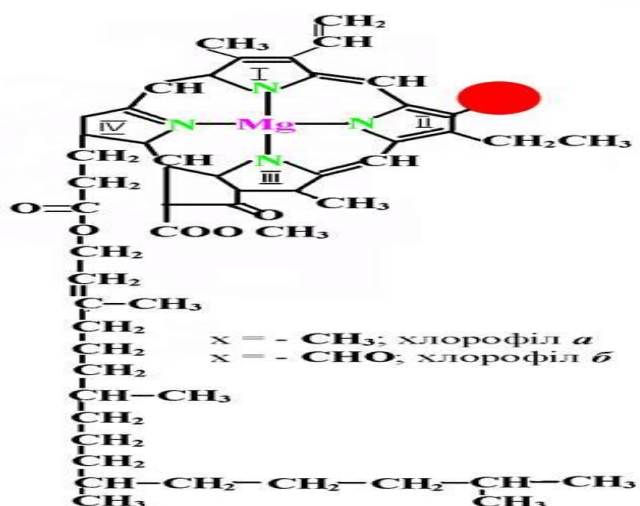


Рис. 24. Хімічна структура хлорофілів а і б

Відрізняються два типи хлорофілів за функціональними групами: хлорофіл *a* – містить метильну групу, а *b* – альдегідну. Загальна формула хлорофіла *aa* – $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, хлорофіла *ab* – $C_{55}H_{74}O_5N_4Mg$.

Встановлено ідентичність порфіринового кільця хлорофілів та гему гемоглобіну – червоного пігменту крові тварин, що вказує на спорідненість рослин й тварин, проте неорганічним атомом у складі останнього є Fe (рис. 25).

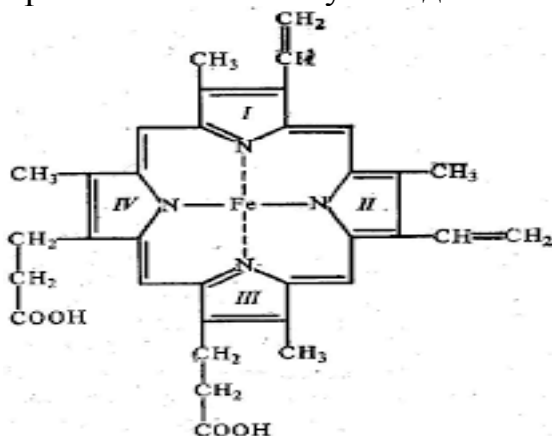


Рис. 25. Хімічна структура гему гемоглобіну тварин

Субстратами для утворення хлорофілів у хлоропластах є амінокислота гліцин та коензим сукциніл-коензим А, а допоміжною сполукою є іон Fe, при зменшенні вмісту останнього спостерігається послаблення зеленого

забарвлення фотосинтезувальних частин рослин. Також з'ясовано, що за дії ензиму хлорофілази відбувається відщеплення спирту фітолу від молекули хлорофілів, а також за дії кислот хлорофіл перетворюється на феофітин, що має буре забарвлення, а лугів – відбувається відокремлення фітолу та метанолу у молекулі хлорофілів.

Каротиноїди, або вітаміни групи А, та *ксантофіли* є похідними тетратерпенів, що мають жовто-червоне забарвлення, основою яких є іононове кільце (α -іонон та β -іонон), одними з представників яких є α -каротин та β -каротин (рис. 26).

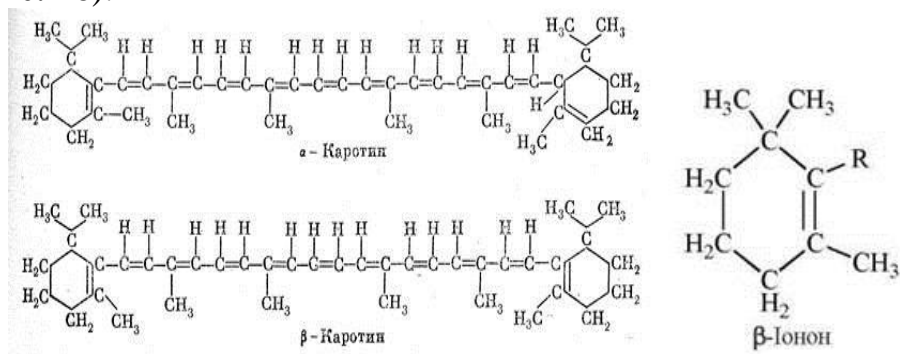


Рис. 26 Хімічна структура α -каротину та β -каротину рослин

При окисненні іононового кільця каротиноїдів утворюються ксантофіли, до яких належать, наприклад, зеаксантин, ксантофіл, віолаксантин та ауруксатин.

Порфіринові кільця лежать в основі хімічної будови цитохромів – сполук, що беруть участь у процесах дихання

На рис. 27 наведено хімічну структуру переносників електронів та протонів, локалізовані у тилакоїдних мембранах хлоропластів – пластохінону і убіхінону.

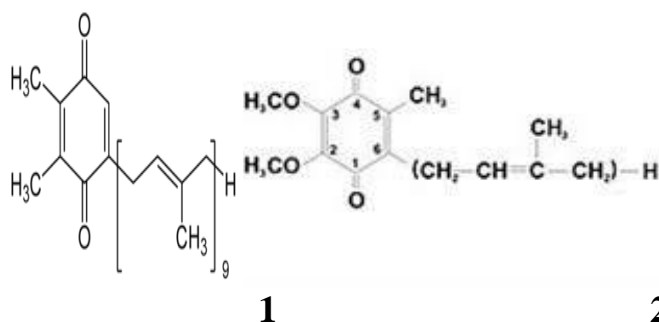


Рис. 27. Хімічна структура пластохінону – 1 і убіхінону – 2

Також до ліпідоподібних сполук рослин належать водонерозчинні вітаміни, зокрема, вітаміни групи Е, що мають назву токофероли, а вітаміни групи К – філохінони.

Вітаміни – це біологічно активні сполуки рослин, що поділяються на водонерозчинні та відорозчинні

Токофероли належать до фенолів, зокрема, до класу флавоноїдів, містять хроманове кільце та ізопреноїдний ланцюг і поділяються на типи: α -, β -, γ - (рис. 28).

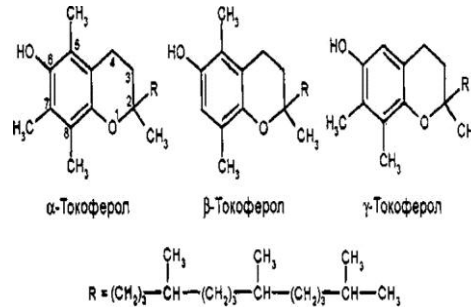


Рис. 28. Типи токоферолів рослин

У табл. 8 наведено відмінності у заміщенні трьох радикалів (R).

Табл. 8. Заміщення радикалів у трьох типах токоферолів рослин

Заміщення радикалів на групу $-CH_3$ та H	Тип токоферолу
$R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$	α -токоферол
$R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = H$	β -токоферол
$R_1 = R_2 = CH_3, R_3 =$	γ -токоферол

Токофероли взаємодіють із фосфоліпідами біомембран та захищають ненасичені жирні кислоти (C=C) від окиснення й перетворення на насичені (C-C), що пояснюється взаємодією ароматичного кільця вітамінів з активними похідними O_2 та іншими вільними радикалами з утворенням пероксидів ліпідів (рис. 29).

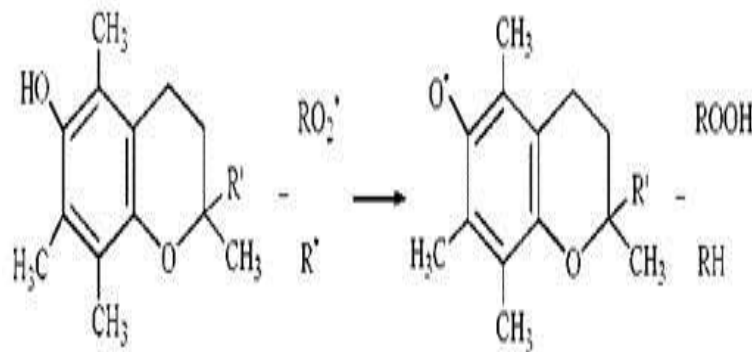


Рис. 29. Схема взаємодії ароматичного кільця токоферолів з активними похідними O_2 з утворенням пероксидів ліпідів рослин

Філохінони є похідними 2-метил-1,4-нафтохінону, які містять ізопреноїдну частину, представниками яких є філохінон, або вітамін K_1 , та фарнохінон, або вітамін K_2 (рис. 30).

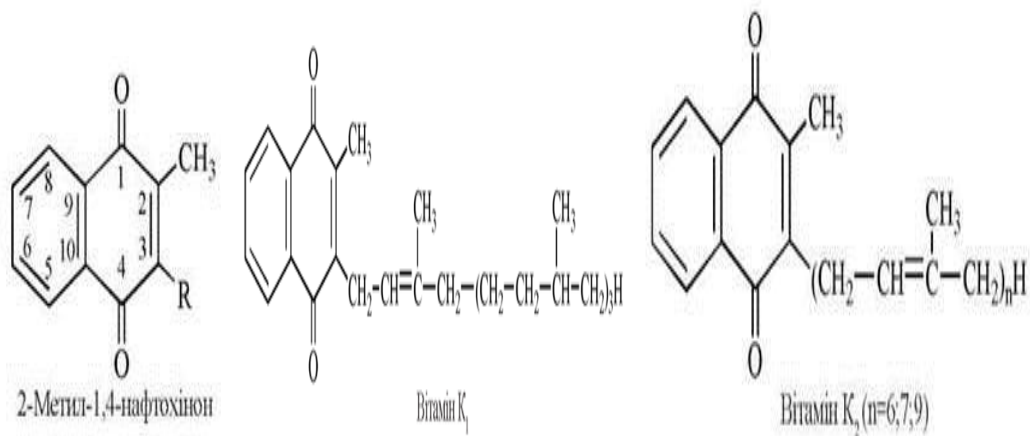


Рис. 30. Філохінони рослин

Власне ліпіди та ліпідоподібні сполуки складають поняття «загальні ліпіди» рослин.

Екстракцію загальних ліпідів з рослинного матеріалу здійснюють у суміші хлороформ:метанол у співвідношенні 2:1 за об'ємом після додавання водно-сольового розчину, що призводить до розділення фільтрату на три основні фракції: водно-метанольну, протеїнову та ліпідно-хлороформну, остання є концентратом ліпідів та потрібна для визначення вмісту загальних ліпідів. Зазначені типи ліпідів у ліпідно-хлороформній фракції з рослин можна виявити за методом тонкошарової хроматографії на платівках, оброблених сорбентом за допомогою відповідних стандартів.

Вміст загальних ліпідів визначають за методом Саваля фотоколориметрично, принцип якого базується на хімічній реакції ліпідів із сульфосфосваніліновим реактивом, компонентами якого є метафосфорна кислота та ванілін.

2.3. Протеїни рослин

2.3.1. Амінокислоти як компоненти протеїнів рослин

Амінокислоти рослин – це нітрогеновмісні сполуки, які є структурними компонентами протеїнів (протеїногенні) або не входять до складу протеїнів (непротеїногенні): перші утворюються у мітохондріях, пластидах або цитозолі, другі – у цитозолі та вакуолях клітини рослин.

Структура протеїногенних амінокислот наведена на рис. 30.

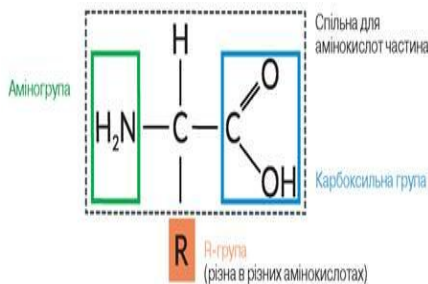


Рис. 30. Загальна структура амінокислот

Нині у рослинах виявлено 22 протеїногенні амінокислоти, які відрізняються за хімічним складом R-груп, 20 з яких наведено на рис. 31.

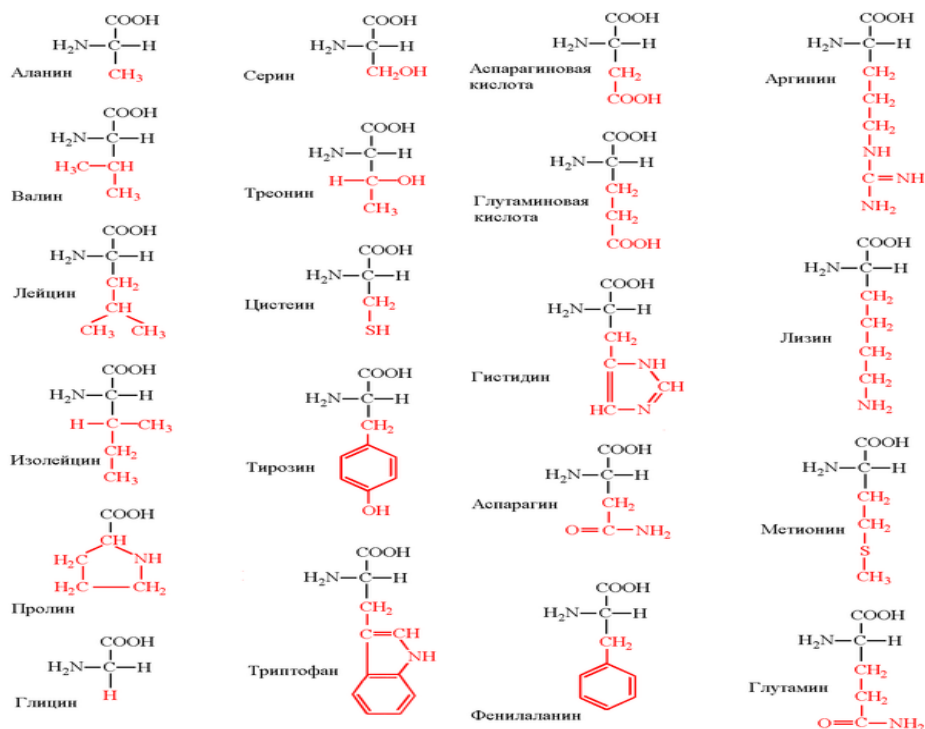


Рис. 31. Протеїногенні амінокислоти (російською мовою)

Ще 2 протеїногенні амінокислоти – селенометіоніні селеноцистеїн – складаються мікроелементу селену (Se), а також амінокислот і метіоніну, відповідно. Найпростіша за хімічним складом амінокислота *Gly* є амінопохідним оцтової кислоти (CH_3COOH), а всі інші амінокислоти – похідні амінокислоти *Ala*, у яких атоми H^+ у групі CH_3 заміщені відповідними функціональними групами (рис. 31). Протеїногенні амінокислоти містять:

- карбоксильні групи – *Asn* та *Glu*;
- аміногрупи – *Lys* й *Arg*;
- гідроксильні групи – *Ser* та *Thr*;
- імідазольні групи – *His*;
- індольні групи – *Trp*;
- сульфуровміснісульфгідрильні групи – *Cys* та тіоестерні групи – *Met*;
- ароматичне кільце *Phe*.

За допомогою методу хроматографії – біохімічного методу послідовного розділення суміші амінокислот на пластині, обробленої тонким шаром сорбенту, в якому як стандарти для порівняння використовуються протеїногенні амінокислоти рослин – доведено, що наряду із протеїногенними амінокислотами у клітинах рослин наявні *непротеїногенні амінокислоти* – похідні протеїногенних амінокислот рослин. До них належать: селеноцистеїн, селенометіонін, 5-гідроксилізін, β -аланін, гомосерин, орнітин, селеноцистеїн,

аміноадипін, циртулін, алліїн, S-метилцистеїнсульфоксид, метиленглутамат, таурин, азетидинкарбоксиліінтощо, біохімічна роль яких для рослин, а також для людини та тварин ще досліджується.

Рослинні протеїногенні амінокислоти умовно поділяються за їхнім значенням у життєдіяльності організму споживачів рослинної продукції – тварин і людини поділяються на незамінні та замінні: перші синтезуються лише у рослинах та повинні надходити в організм людини та тваринразом із їжею рослинного походження, а другі – утворюються в організмі тварин та людини, але як складові рослинного матеріалу поповнюють амінокислот, вони позначаються на латині за аббревіатурами з трьох перших літер (табл. 9).

Табл. 9. Незамінні та замінні амінокислоти рослин

<i>Незамінні</i>	<i>Замінні</i>
Фенілаланін <i>Phe</i>	Тирозин <i>Tyr</i>
Триптофан <i>Trp</i>	Аланін <i>Ala</i>
Валін <i>Val</i>	Пролін <i>Pro</i>
Лейцин <i>Leu</i>	Гліцин <i>Gly</i>
Ізолейцин <i>Ile</i>	Серин <i>Ser</i>
Треонін <i>Thr</i>	Аспарагін <i>Asn</i>
Лізін <i>Lys</i>	Глутамін <i>Gln</i>
Аргінін <i>Arg</i>	Аспартат <i>Asp</i>
Ізолейцин <i>Ile</i>	Глутамат <i>Glu</i>
Гістидин <i>His</i>	Цистеїн <i>Cys</i>
Метіонін <i>Met</i>	

Збалансованість протеїногенних амінокислот у сільськогосподарських культурах за показниками, розробленими FAO (*Food Accociation Organization*) для життєдіяльності різних вікових груп населення та сільськогосподарських тварин, прийнято вважати показником повноцінності раціонів.

Нині виділено та очищено препарати амінокислот рослин, які використовуються в якості лікарських препаратів та є біологічно активними добавками до їжі.

Джерелом протеїногенних амінокислот у рослинах є похідні вуглеводів: піровинорадна кислота – *Ala, Val, Leu, Ile*; фосфоенолпіруват та еритрозо-4-фосфат – *Phe, Trp, Tyr*; 3-фосфогліцерат – *Ser, Gly, Cys*; оксалоацетат – *Asp, Asn, Met, Thr, Lys*; α -кетоглутарат – *Glu, Gln, Pro, Arg*; рибозо-5-фосфат – *His*. Амінокислоти, в свою чергу, є попередниками нітрогеновмісних сполук – алкалоїдів, терпенів й глікозидів у рослинах.

Амінокислотна послідовність визначає функціональну активність протеїнів, амінокислоти є мономерами протеїнів, з яких останні утворюються під час біосинтезу протеїнів. Кожна амінокислота кодується триплетом нуклеотидів ДНК, а реалізація спадкової інформації відбувається тільки в одному напрямі ДНК→РНК→протеїн.

Амінокислоти у рослинах вступають в такі основні хімічні реакції:

1) реакція окисного дезамінування – це відщеплення NH₂ від амінокислот за участі NAD⁺ і H₂O з утворенням органічних кислот, наприклад, α-кетоглутарату (рис. 32).

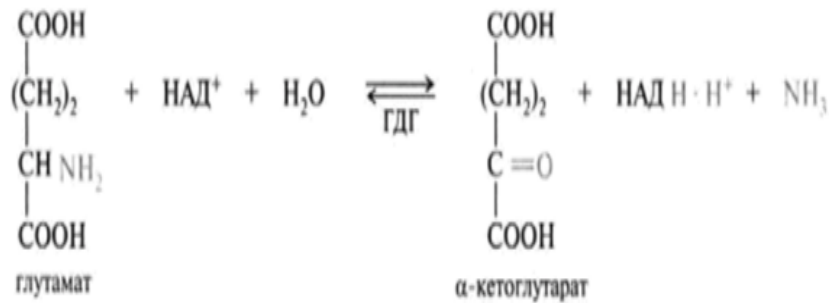


Рис. 32. Реакція окисного дезамінування глутамату

Ця реакція є зворотною – при приєднанні NH₃ до органічної кислоти α-кетоглутарату утворюється амінокислота глутамат, що відбувається в реакції відновного амінування.

Органічні кислоти – це сполуки, що містять одну, дві або три карбоксильні групи COOH, та утворюються, крім реакції окисного дезамінування амінокислот, також в листі рослин в процесі фотосинтезу та беруть участь у багатьох біохімічних процесах, зокрема, у процесі дихальння рослин – циклі Кребса, який є зв'язуючою ланкою між перетворенням вуглеводів, ліпідів, протеїнів

Органічні кислоти поділяються на аліфатичні, жирні та ароматичні. Наведемо назви аліфатичних органічних кислот (жирні кислоти розглянуто у матеріалі посібника), а, оскільки, у навчальній літературі можна зустріти їх англійські назви, то наведемо їх у дужках:

–леткі – однокарбонові – мурашина (форміат), оцтова (ацетат), пропіонова (пропіонат), масляна (бутират), ізовалеріанова (ізовалеріат);

–нелеткі – однокарбонові – гліоксилова (гліоксилат), гліколева (гліколат);
 дикарбонові – щавелева (оксалат), яблучна (малат), фумарова (фумарат), янтарна (сукцинат), винна (тартрат); трикарбонові – аконітова (аконітат), лимонна (цитрат), ізолимонна (ізоцитрат), щавелевоянтарна (оксалосукцинат) та ін.

З ароматичних амінокислот за одночасного перебігу реакцій декарбоксилювання і дезамінування можуть утворюватися фенол або індол (рис. 33).

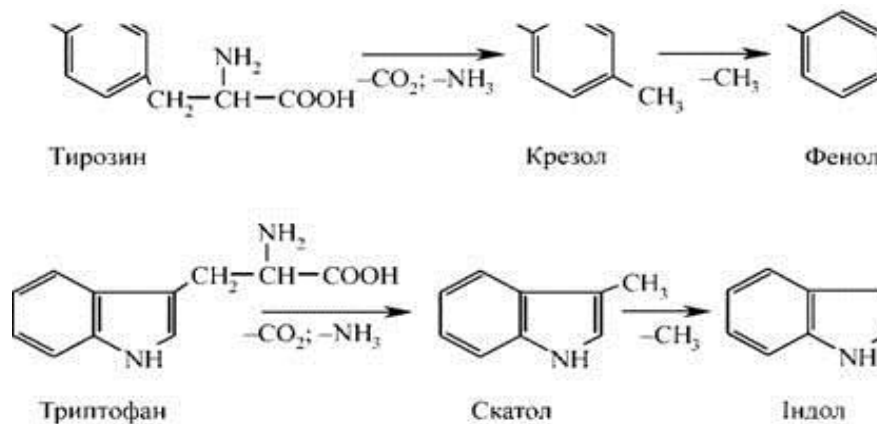


Рис. 33. Фенол або індол як похідні амінокислот (російською мовою)

2) *трансамінування*, або переамінування, – це реакції переміщення $-NH_2$ -групи амінокислот на органічні кислоти, що містять кетонну або альдегідну функціональну групу, що відбуваються за участю ензимів трансаміназ. Так, Трансамінази, що беруть участь в азотному обміні рослин, каналізують реакції перенесення $-NH_2$ –групи між аміно- та кетокислотами. На рис. 34 наведемо субстрати та продукти ензиматичної реакції за дії аланінамінотрансферази.



Рис. 34. Реакція трансамінування амінокислот рослин за дії аланінамінотрансферази

До трансаміназ, крім, аланінамінотрансферази, належать аспаратамінотрансфераза і тирозинамінотрансфераза, прояв активності яких потребує наявності кофактору – піридоксальфосфату (ПРФ);

Відмінною особливістю реакцій окисного дезамінування та трансамінування є те, що у першому випадку реакція відбувається за участі коензиму NAD^+ , а у другому – ензиматично

3) реакції *відновлення*: у першому випадку – це приєднання H^+ до амінокислоти з утворенням карбонових кислот із виділенням NH_3 (рис. 35).

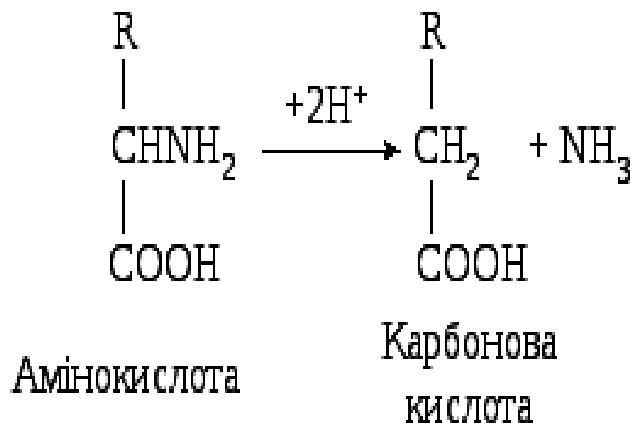


Рис. 35. Реакція гідрогенування амінокислот у рослинах

Зворотньою до відновлення амінокислот є реакція їх *окиснення*.

4) реакція *сульфування* – це реакції приєднання H_2S до амінокислот, що не містять S, з утворенням сульфуровмісних амінокислот – Met, Cys та Cis. Утворюється H_2S внаслідок відновлення Сульфуру:



5) реакція *декарбоксілювання* – відщеплення групи $-\text{CO}_2$ від COOH амінокислот за дії ензиму карбоксилази з утворенням *амінів* (рис. 36).

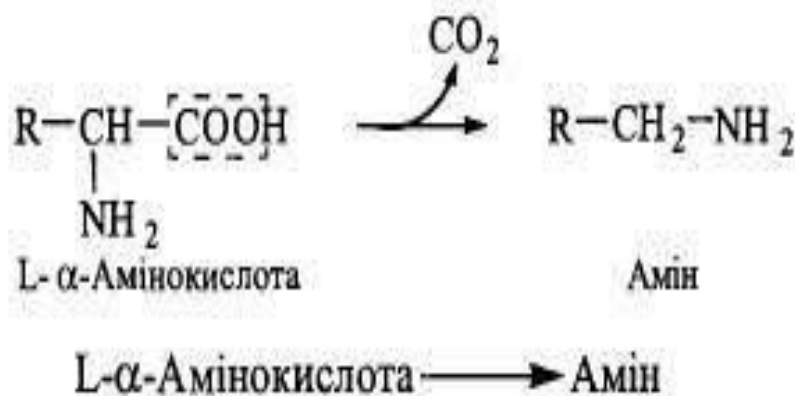


Рис. 36. Реакція декарбоксілювання амінокислот

Аміни рослин є діючою основою рецептури лікарських засобів, вони також утворюються внаслідок мікробного гниття протеїнів і часто мають різкий запах.

Аміни – це продукти заміщення H^+ в молекулі NH_3 аліфатичними або ароматичними функціональними групами

Наведемо деякі амінокислоти та їхні аміни (табл.10).

Табл. 10. Амінокислоти та аміни рослин

<i>Амінокислота</i>	<i>Амін</i>
Гліцин	Метиламін
Серин	Станоламін
Лізин	Кадаверин
Фенілаланін	Фенілетиламін
Тирозин	Тирамін
Триптофан	Триптамін
Гістидин	Гістамін
Лейцин	Ізопентиламін
Валін	Ізобутиламін
Аргінін	Агматин

Так, наприклад, з гліцину ($\text{CH}_3\text{NH}_2\text{COOH}$) при декарбоксілюванні утворюється амін метиламін із хімічним складом $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+$, а при відщепленні CO_2 від серину ($\text{HOCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$) – амін із хімічним складом $\text{HOCH}_2\text{CHNH}_2 + \text{H}^+$ і т.д.

Існують аміни первинні, вторинні, третинні та четвертинні, схематична будова яких наведена на рис. 37.

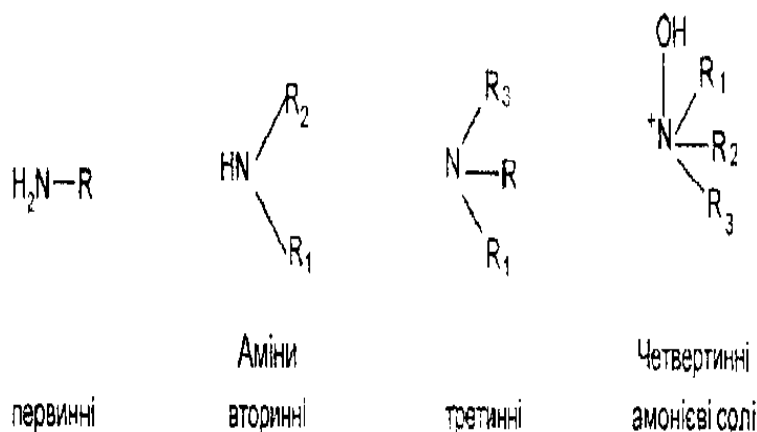


Рис. 37. Будова первинних, вторинних, третинних та четвертинних амінів рослин

Виявлено, що аміни, у свою чергу, вступають в реакцію *метилування* – приєднання CH_3^- з утворенням *бетаїнів*.

Джерелом метильних (CH_3) груп є амінокислота метіонін

Бетаїни у рослинах утворюються за схемою: амінокислота → декарбоксілювання → аміни → метилування → бетаїни (рис. 38).

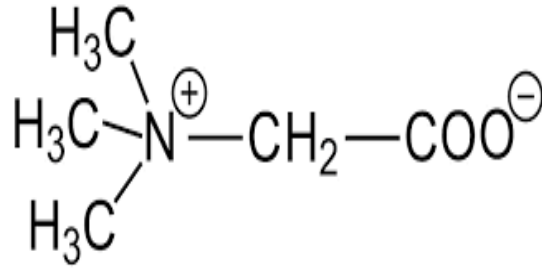


Рис. 38. Бетаїни рослин

У рослинах виявлено бетаїн гліцину – гліцидрин, проліну – стахідрин, триптофану – гіпоформін, валіну – кадавердин;

б) реакція *заміщення* –ОН-групи амінокислоти на –NH₂-групу з утворенням *амідів*. На рис. 39 наведена реакція заміщення спиртового радикалу глутамінової кислоти з утворенням аміду, який містить дві –NH₂-групи (рис. 39).

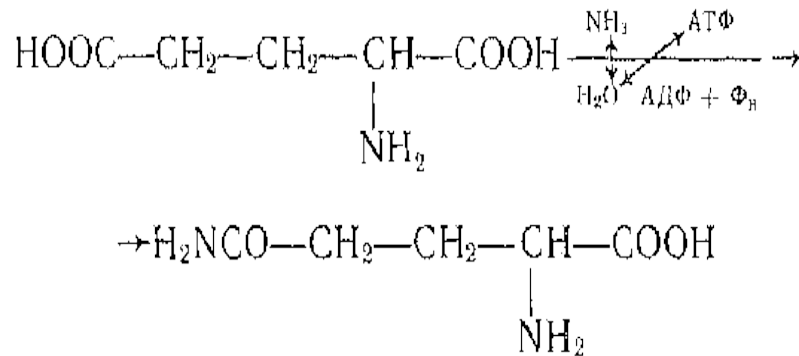


Рис. 39. Приклад реакції заміщення глутамінової кислоти

Як видно з рис. 39, вказана реакція відбувається за участі приєднання NH₃ до глутамінової кислоти в присутності АТФ та йонів Mg²⁺;

7) реакція *конденсації* – це реакції поєднання амінокислот з одночасним виділенням молекули води з утворенням *пептидів* (рис. 40).

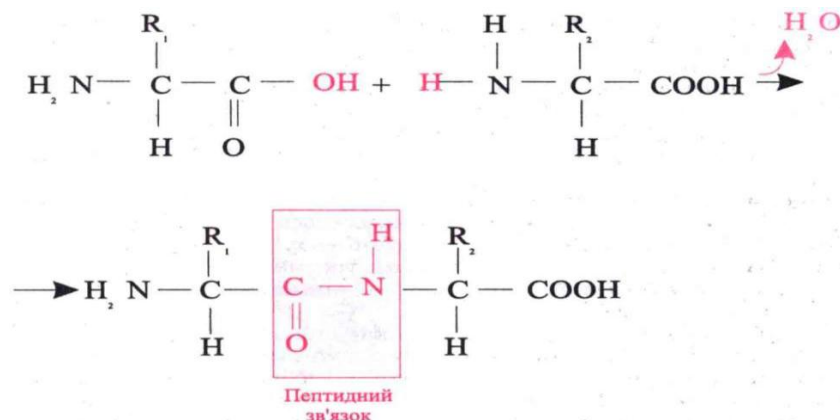


Рис. 40. Реакція конденсації амінокислот на прикладі утворення дипептиду

Наявність пептидного зв'язку визначають за реакцією із біуретовим реактивом, до складу якого входять купрума сульфат, їдкий натр, гліцерин, дистильована вода, – суть біуретової реакції полягає у взаємодії пептидної групи з розчином, що містить іони Cu^{2+} з утворенням розчину синього кольору, що містить іони Cu^+ . Вміст амінокислот у рослинах визначають на амінокислотному аналізаторі після розділення на хроматографічній колонці.

2.3.2. Пептиди та власне протеїни рослин

Пептиди рослин – це послідовності протеїногенних амінокислот: поєднання двох амінокислот за участю пептидного зв'язку (CO-NH) має назву дипептиду (рис. 41), трьох – трипептиду, чотирьох – тетрапептиду, п'яти – пентапептиду і т.д., двадцяти – протеїну (інша назва – "білок").

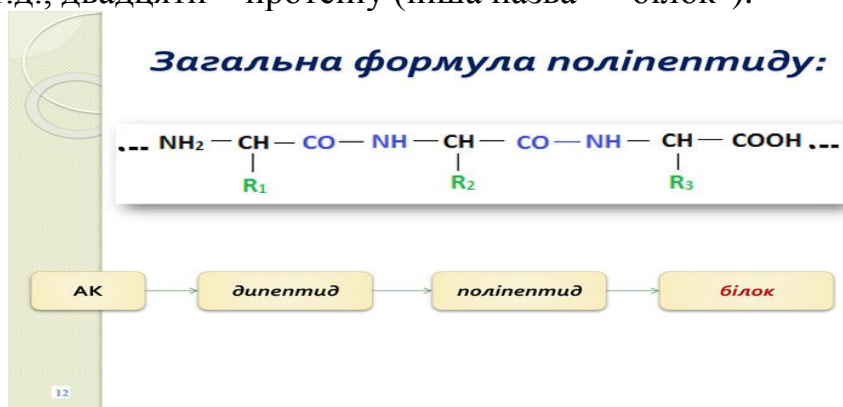


Рис. 41. Пептидний зв'язок між амінокислотами у складі пептидів рослин

До пептидів належать три пептид *глутатіон* (глутаміл-цистеїн-гліцин) та поліпептиди *фітохелатини* (глутаміл-цистеїніли), обидві сполуки містять S-вмісну амінокислоту цистеїн.

Трипептид *глутатіон* утворюється в процесі поєднання трьох амінокислот (рис. 42): глутамінової, цистеїна й гліцина за дії ензиму глутатіонсинтетази за участі АТФ та іонів Mg^{2+} за наступною схемою: 1) глутамат + цистеїн + АТФ \leftrightarrow глутамілцистеїн + АДФ + H_3PO_4 ; 2) глутамілцистеїн + гліцин + АТФ \leftrightarrow глутатіон + АДФ + H_3PO_4 .

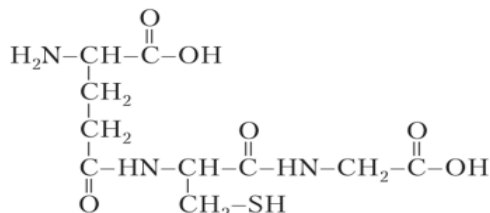


Рис. 42. Трипептидглутатіон

До ензимів, активність яких залежить від вмісту глутатіону, належать глутатіонтрансфераза (GT), глутатіонпероксидаза (GP) і глутатіонредуктаза (GR). Глутатіон у формі SHe відновненим (GSH), а у формі S-S – окисненим (GSS).

Фітохелатини є класом металотіонеїнів, попередником утворення яких є глутатіон, вони містять до десяти залишків глютамінової кислоти і цистеїну й утворюються у цитоплазмі клітини рослин за дії ензимів фітохелатинсинтетаз. З'ясовано, що фітохелатини з'являють важкі метали, які потрапляють із ґрунту разом із коренями. Сульфур бере участь в окисно-відновних процесах, зокрема, у реакції $2\text{SH} - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{S-S} + 2\text{H}^+$, тому пептиди, що його містять, мають антиоксидантні властивості.

Сполуки, що містять S, мають назву тіоли, а їх обмін має назву тіольний

Відомо, що на вміст S у рослинах впливають мінеральні сполуки: антагоністом S є Cd, а синергістом – Se. Кадмій є важким металом, який не входить до складу біомолекул рослин, а при потрапленні до рослин з ґрунту через корені спричиняє фітотоксичний ефект внаслідок гіперсинтезу активних форм Оксигену. Доведено йони Cd збільшують вміст *фітохелатинів* та *глутатіону* у рослинах, наслідком чого є утворення фітохелатного комплексу S-Cd із знешкодженням токсичного елемента за дії вакуолярних ензимів. Селен, навпаки, є есенціальним, тобто входить до складу селеноамінокислот рослин – селеноцистеїну та метіоніну, які містять S, при поєднанні восьми залишків яких утворюються відповідні селеновмісні пептиди – селенометилселеноцистеїн і селенометилселенометіонін. Виявлена роль Se як індуктора утворення SH-груп за умов поверхневої обробки рослин мікроелементом.

До дипептидів належать вітаміни, наприклад, *пантотенова кислота*, або вітамін B₃, ця сполука утворюється при поєднанні аланіну та пантоїнової кислоти (рис. 43) за схемою: 1) пантоїнова кислота + ензим + АТФ ↔ ензимпантоїл-АМР + пірофосфат; 2) ензимпантоїл-АМР + аланін ↔ пантотенова кислота + АМР + ензим, та є компонентом коензиму А (рис.) та ацетил-переносного протеїну (АПП).

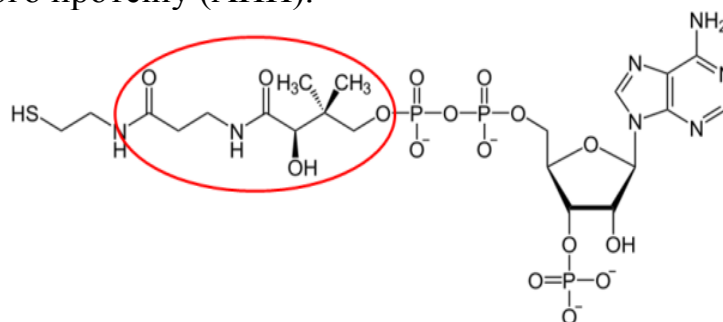


Рис. 43. Пантотенова кислота у складі коензиму А

Системін є поліпептидом фітогормональної дії, який складається з 18 амінокислот та утворюється у відповідь на механічне пошкодження тканин рослин патогенами або комахами, викликає репараційні механізми завдяки сигнальній трансдукції Ca^{2+} -кальмодулінового сигналу та експресії генів жасмонової кислоти.

Також до протеїнів належать *граміцидин* та *ліхеніформін*, які мають антибіотичну активність, тобто пригнічують процеси синтезу протеїнів у клітинах фітопатогенів, завдяки чому підвищують імунітет рослин, *гістони*, які містяться у хромосомах ядер, мітохондріях та рибосомах клітини рослин, відіграють роль у вутворенні структури хроматину, *фітолектини*, що взаємодіють як із вільними моно- і олігосахаридами клітини, так і з мембранними полісахаридами й ліпідами, а також велика група сполук під назвою *металотіонеїни* тощо.

Послідовності амінокислот у пептидах рослин визначають за допомогою автоматизованих методів, зокрема, за методом деградації Пера Едмана, що заснований на видаленні з фенілзотіюціату амінокінцевого залишку пептиду, не зачіпаючи решти пептидних зв'язків молекули, – метод *секвестрування* поліпептиду.

Функціональна активність протеїнів залежить від комбінацій та послідовностей протеїногенних амінокислот у пептидах, поєднаних пептидними зв'язками CO-NH, що є основою їх *первинної* структури, організація якої за умов розташування амінокислот у дві форми – α -спіраль й β -структура – є основою *вторинної* структури поліпептидної молекули (табл. 11).

Табл. 11. Здатність амінокислот утворювати вторинну структуру поліпептидної молекули

<i>α-спіраль</i>	<i>β-структура</i>	<i>Здатність амінокислот до утворення вторинної структури</i>
Gly, Ala, Leu	Val, Ile, Met	Активно утворюють
Gly, His, Phe, Glu	Trp, Tyr, Gly, Leu, Cys, Ala	Слабо утворюють
Pro, Tyr, Asn	Lys, Gly, His, Ser, Asn	Протидіють утворенню структури

Вміст амінокислот у клітині у формі α -спіралі становить від 5 до 80 % , а у формі β -структури – до 40 %. При поєднанні розташованих на відстані амінокислот, утворюється *третинна* структура протеїнів, а поєднання декількох поліпептидних ланцюгів за рахунок водневих, іонних, гідрофобних і електростатичних зв'язків утворює *четвертинну* структур протеїну (рис. 44).

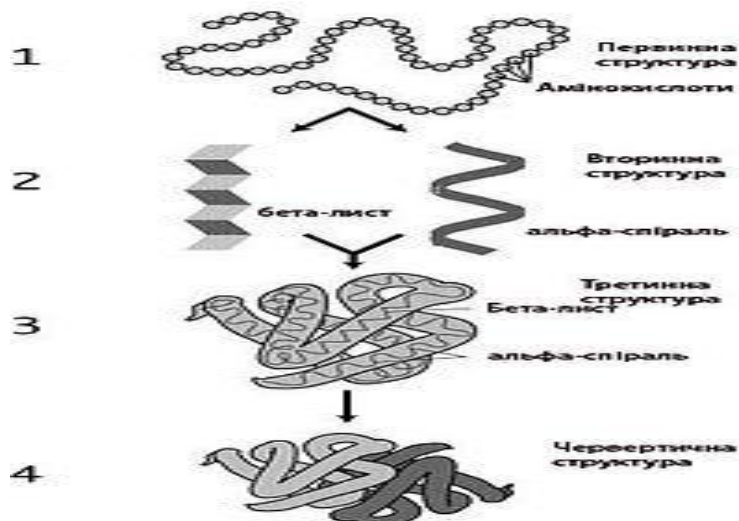


Рис.44. Рівні структури протеїнів рослин

Кожен поліпептидний ланцюг, що бере участь в синтезі четвертинної структури протеїнів, складається з компонентів – субодиниць.

За хімічними властивостями протеїни поділяють на:

- *протеїни* (прості) – складаються лише з амінокислотних залишків;
- *протеїди* (складні) – містять протеїни та біомолекули непротеїнового походження, поєднані простетичними групами (табл. 12).

Табл. 12. Класи складних протеїдів рослин та їх простетичні групи

Клас	Простетична група
Ліпопротеїди	Гліколіпіди, сульфоліпіди, терпеноїди
Глікопротеїди	Моносахариди та їх похідні
Флавопротеїди	Флавінові нуклеотиди
Хромопротеїди	Протеїни, поєднані із пігментами, – хлорофілом, ксантофілами, каротинами
Нуклеопроїди	Рибонуклеотиди, дезоксирибонуклеотиди
Металопротеїди	Макро- або мікроелементи – Mg, CaFe, Cu, Co, Zn, Se, Mn

Існує чотири типи простих протеїнів, кожен з яких розчиняється у відповідних розчинниках: альбуміни – у воді, глобуліни – у солях, проламіни – у спиртах, глютеліни – у лугах, – на цьому заснований метод їх виділення з рослинних клітин.

Деякі протеїни виконують *каталітичну роль* – є ензимами – високоспецифічними протеїнами, – здатними прискорювати, або каталізувати, хімічні реакції у клітинах рослин, їх активність залежить від наявності додаткових простетичних груп.

Протетичними групами у складних протеїнах (протеїдах) називають інші, крім протеїнових, молекули, а в ензимах – додаткові хімічні сполуки, завдяки яким відбувається прояв їх активності

Протеїди виконують **структурну** функцію, – є компонентами біомембран, які локалізовані на поверхні (інтегральні) та «пронизують» подвійний бішарбіомембрани (рис.2). Інтегральні протеїни міцно поєднані з молекулами фосфоліпідів й гліколіпідів, а периферійні протеїни – не міцно, вони беруть участь в окисно-відновних реакціях, процесах перетворення енергії й транспортних процесах, у процесах сигналізування у біомембранах тощо.

Протеїни беруть участь в отриманні й передаванні інформації щодо динаміки біомолекул й мінеральних сполук Всередині та зовні клітини рослин, – **сигнальна** функція. Зокрема, зміну концентрації іонів Ca^{2+} середині клітині рослин регулюють Ca^{2+} -чутливі протеїн *кальмодулін*, при зниженні концентрації Ca^{2+} у клітині рослин відбувається декальцінування вказаної сполуки. У Кальцієвому сигнальному механізмі задіяні Ca^{2+} -залежні ензими – Ca^{2+} -залежні протеїнові кінази (*CDPK–Calcium-Dependent-Protein-Kinases*): і Ca^{2+} -зв'язуючий протеїн (*CBLP–CalcineurinD-Like*), також важливе значення мають світлові рецепторні протеїни – *фототропіни* й *фітохроми*. Рецептори *phot₁* і *phot₂* також залежать від вмісту Ca^{2+} та спрямовані для регуляції трьох стадій фотосинтезу рослин: фототропізму, руху хлоропластів та відкривання продихів листя. Фототропіни є протеїнами-рецепторами, що реагують на синє світло із максимумом хвилі 450 нм, а фітохроми – на червоне із максимумом хвилі 660 нм та дальнього червоного із максимумом хвилі 730 нм.

Вміст протеїнів визначають за методом Лоурі в модифікації Міллера, принцип якого базується на отриманні осаду протеїнів, розчинені останнього в лузі із проведенням кольорової реакції з реактиво Фоліна, що готується із купруму сульфату, калія-натрію тартрату, сегнетової та карбонату натрію, внаслідок чого утворюється комплексна сполука фіолетового забарвлення (рис. 46).

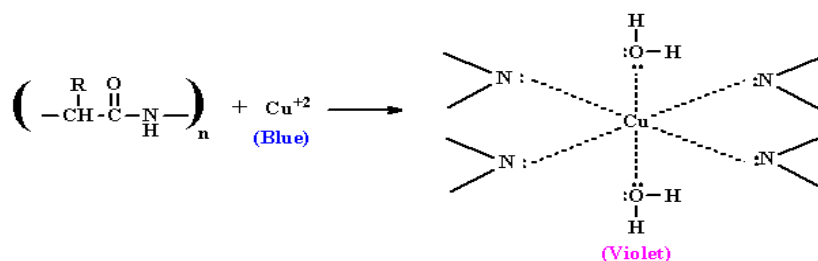


Рис. 46. Схема реакції між протеїнами рослин та Cu у складі реактиву Фоліна

Розділення протеїнів на компоненти – амінокислоти – здійснюють електрофоретично за допомогою електрофоретичних камер при переміщенні заряджених молекул протеїнів в електричному полі.

2.4. Нуклеїнові кислоти рослин

Існують два типи нуклеїнових кислот – дезоксирибонуклеїнова (ДНК) та рибонуклеїнова (РНК), структурними компонентами яких є *нуклеотиди*.

Молекула *нуклеотидів* складається з наступних хімічних сполук:

1) азотистих основ – гетероциклічних сполук, які поділяються на:

- на пуринові нуклеотиди – містять пурин;
- піримідинові нуклеотиди – містять піримідин (рис. 47).

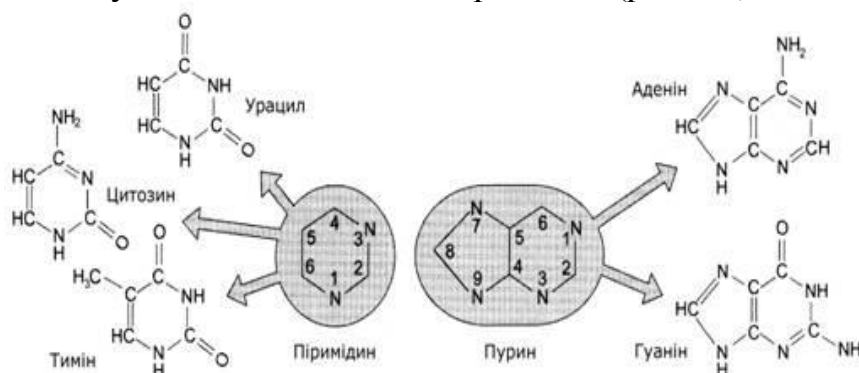


Рис. 47. Азотисті основи у складі нуклеотидів

До складу ДНК входять азотисті основи *Аденін (А)*, *Тимін (Т)*, *Цитозин (С)* і *Гуанін (G)*, а тРНК (саме цей тип РНК) – *Аденін (А)* – *Урацил (U)*, а також *Цитозин (С)* і *Гуанін (G)*. Молекула ДНК складається з двох полінуклеотидних ланцюгів, в яких два нуклеотиди поєднані між собою подвійним – $A = T$, два інших – $C \equiv G$ потрійним зв'язком, а молекула РНК – з одного полінуклеотидного ланцюга, в якому нуклеотиди поєднані наступним чином: $A = U$, $C = G$.

*Правило поєднання між собою азотистих основ у різних нуклеотидах. має назву **компліментарності**, або відповідності*

Правило комплементарності у 1954 р. визначили Джеймс Д. Вотсон і Френсіс Крік. Саме таке специфічне спаровування азотистих основ забезпечує дуплікацію (подвоєння) генетичної інформації.

Склад азотистих основ не змінюється протягом вегетації рослин, а сумарна кількість пуринів дорівнює сумарній кількості піримідинів;

2) пентоз – моносахаридів, в яких рибоза у C_2 -положенні містить гідроксильну групу ($-OH$), яка у дезоксирибози відсутня, що відображається у назві «дез» – немає, «окси» – O (рис. 48).

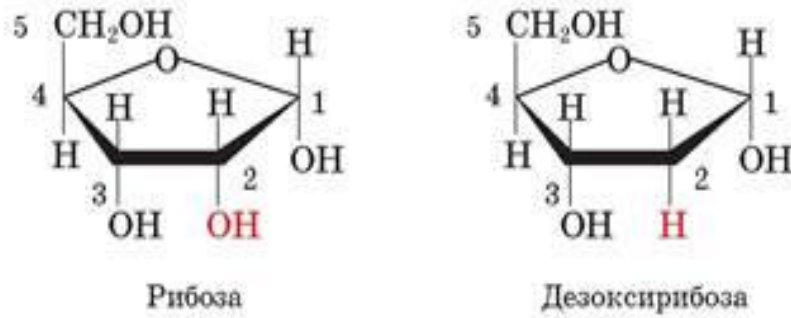


Рис. 48. Пентози у складі нуклеотидів рослин

3) фосфату– залишку ортофосфорної кислоти (H_3PO_4). Фосфати поєднуються між собою пентози (у C_5 -положенні) за допомогою ковалентних зв'язків – *фосфодіефірних*, а азотисті основи є бічними групами: молекула ДНК складається з антипаралельних полінуклеотидних ланцюгів, а РНК – з одного (рис. 49).

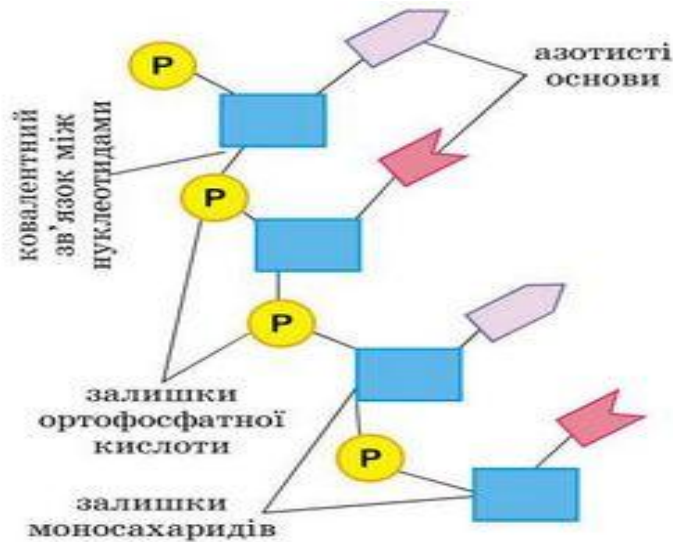


Рис. 49. Загальна схема складу нуклеотидів

Отже, компонентами *нуклеотидів* є: нітрогеномісні основи (пурин або піримідин), вуглевод пентоза або дезоксипентоза, а також фосфатна група.

Нуклеотиди, у складі яких пентози поєднуються між собою у C_5 -положенні, – є структурними компонентами нуклеїнових кислот у рослинах

Крім того, нуклеотиди, фосфатні групи (одна, дві або три) яких приєднані не лише в C_5 -положенні, – мають назву *нуклеозидфосфати* (табл. 13).

Табл. 13. Склад та назва нуклеозидфосфату

<i>Азотисна основа</i>	<i>Кількість фосфатних груп</i>	<i>Повна назва нуклеозидфосфату</i>
A	3	Аденозинтрифосфат (АТР)
A	2	Аденозидифосфат (ADP)
A	1	Аденозинмонофосфат (AMP)
G	3	Гуанозинтрифосфат (GTP)
G	2	Гуанозидифосфат (GDP)
G	1	Гуанозинмонофосфат (GMP)
C	3	Цитизидифосфат (CTP)
C	2	Цитизидифосфат (CDP)
C	1	Цитизинмонофосфат (CMP)
T	3	Тимідинатрифосфат (TTP)
T	2	Тимідидифосфат (TDP)
T	1	Тимідинмонофосфат (TMP)

Зазначені нуклеозидфосфати мають назву, відповідно, аденілових, гуанідилових, цитидилових та тимідилових. Енергія, що міститься у зв'язках фосфатних груп наведених нуклеотидів, використовується як в процесі здійснення біохімічних процесів у напрямку нуклеотидтрифосфати → нуклеотиддифосфати → нуклеотидмонофосфати, так й у протилежному напрямку.

Нуклеотиди є не лише структурними компонентами нуклеїнових кислот, а й виконують інші функції, а саме: є *макроергічними сполуками*, або макроергами, – сполуками, збагаченими енергією, *сигнальними сполуками*, або хімічними посередниками, а також *переносниками електронів і H^+* , що також є кофакторами ензимів (табл. 14).

Табл. 14. Хімічний склад та біохімічна роль нуклеотидів рослин

<i>Назва коензиму</i>	<i>Хімічний склад</i>	<i>Біохімічна роль</i>
<i>Макроергічні сполуки</i>		
Коензим А (CoA-SH)	Азотиста основа – аденін, рибозо-3-фосфат (фосфорильне похідне рибози), сульфуровмісні β-меркаптоетиламін, ацетил-CoA. похідне вітаміну B ₂ (пантотенової кислоти)	Перенесення ацильних груп, компонент ензимів синтез: ацетил-CoA-АПП-трансацилази, β-кетоацил-АПП-синтази, малонін-CoA-АПП-трансферази, β-гідроксиацил-АПП-дегідратази, еноіл-АПП-редуктази та ін.
Коензим B ₁₂	Нуклеозид – дезоксиаденозин, коринове кільце (містить Co ³⁺), аміноізопропанол, одну фосфорильну групу. Є похідним вітаміну B ₁₂ (ціанокобаламіну)	Кофактор ензиму метилмалоніл-CoA-мутази, каталізує реакцію обміну Гідрогену, бере участь в перетворенні рибонуклеотидів на дезоксирибонуклеотиди
S-аденозилметіонін	Нуклеозид – аденозин, метіонін (містить S)	перенесення метильної групи при катаболізмі амінокислот
<i>Сигнальні сполуки</i>		
Аденозин-3,5-циклічний монофосфат (циклічний AMP, або cAMP)	Азотиста основа – аденін, рибоза, одна фосфорильна група	Виконують регуляторні функції, ініціюють адаптаційні зміни у відповідь на дію позаклітинного чинника (наприклад, фітогормону)
Гуанозин-3,5-циклічний монофосфат (циклічний GMP, або cGMP)	Азотиста основа – гуанін, рибоза, одна фосфорильна група	
<i>Переносники, або кофактори ензимів</i>		
Нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат окиснений (NADP ⁺) та відновлений (NADPH)	Азотиста основа – аденін, два залишки рибози, три фосфорильні групи, похідне (амід) вітаміну B ₅ (нікотинової кислоти)	Приймають участь в ензиматичному каталізі ензимів – дегідрогеназ, перенесенні електронів у мітохондріях та хлоропластах

Нікотинамідаденіндинуклеотид окиснений(NAD^+) та відновлений (NADH)	Азотиста основа – аденін, два залишки рибози, дві фосфорильні групи, похідне (амід) вітаміну B_3 (нікотинової кислоти)	
Флавінаденіндинуклеотид (FAD)	Азотиста основа – аденін, дві фосфорильні групи, вітамін рибофлавін	
Флавінаденінмононуклеотид (FMN)	Азотиста основа – аденін, одну фосфорильну групу, вітамін рибофлавін	

До нуклеотидів, які не є компонентами ДНК і РНК, належать нуклеотиди, що зустрічаються у клітині рослин у вільному стані як продукти розщеплення нуклеїнових кислот.

Дезоксирибонуклеїнові кислоти містяться у хромосомах ядра клітини рослин та мають вигляд подвійної спіралі (рис. 50).

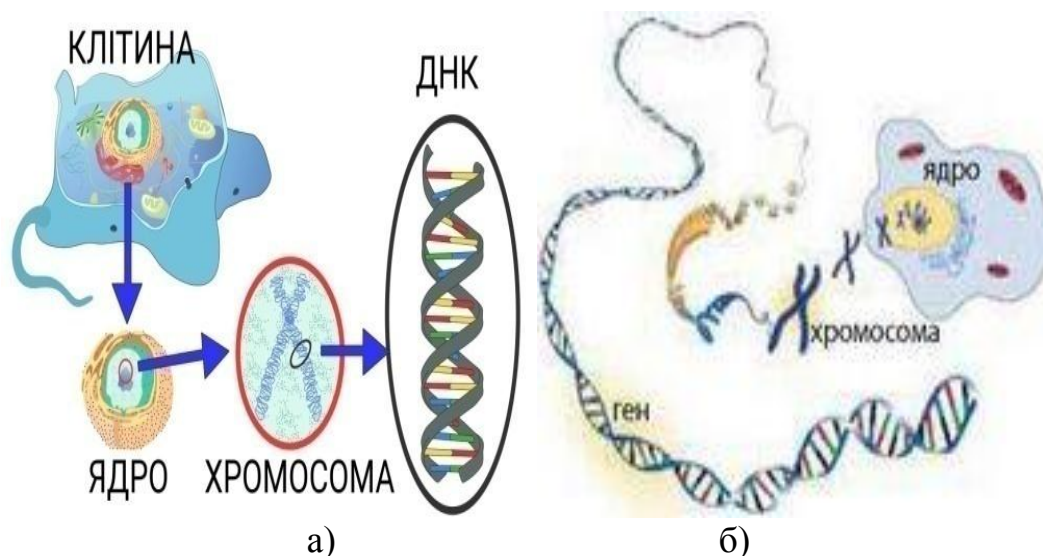


Рис. 50. Локалізація ДНК у хромосомах ядра клітини (а) та локалізація генів у полінуклеотидних ланцюгах ДНК у хромосом рослин

Хромосоми упаковані в клітинному ядрі, що є сховищем спадкової генетичної інформації, а їх хромосомним матеріалом якої є хроматин. Середній розмір мітохондріальної ДНК у рослинах варіює від 14000 до 270000 Да, а хлоропластної ДНК – 11000 – 15000 Да.

Хромосомиядер рослин можна виявити за допомогою світлового мікроскопа після дії на клітину рослин спеціальних барвників. Речовина хромосом ядра – хроматин – може знаходитись у двох формах – еухроматин

(дифузна форма, яка слабо забарвлюється) та гетерохроматин (компактна форма, яка інтенсивно забарвлюється).

Під час клітинних циклів – мітозу та мейозу – відбуваються зміни хромосом, які під час профазі є більш чітко вираженими (рис. 51), на цій фазі можна зупинити процес поділу клітин рослин за умов обробки тканин рослин, що ростуть, відповідними речовинами, наприклад, алкалоїдом колхіцином, який впливає на ядро.

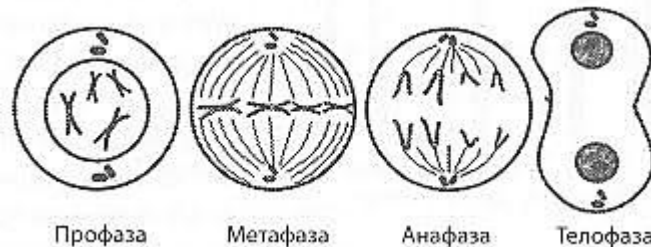


Рис. 51. Вигляд хромосом упродовж клітинних циклів рослин

У хромосомах ДНК ядра рослин розташовані гени та міжгенні ділянки.

Гени – це ділянки ДНК, в яких міститься інформація про первинну послідовність генного продукту – поліпептиду та які мають структурні і каталітичні функції

Міжгенні ділянки – це сегменти ДНК, які виконують регуляторну функцію й позначають початок або кінець генів

Також міжгенні ділянки функціонують як точки початку реплікації (подвоєння, або точне копіювання ДНК на РНК), репарації (відновлення помилок у розташуванні послідовностей нуклеотидів у ланцюзі ДНК) чи рекомбінації (змінення лінійного розташування послідовностей нуклеотидів у частині ДНК шляхом розщеплення і повторного з'єднання під час кросинговеру).

Гени мають особливість – їх нуклеотидні послідовності містять проміжні сегменти, які не кодуєть амінокислотну послідовність у поліпептидах та мають назву *інтрони*, в той час як ті ділянки гену, що передають генетичну інформацію, – *екзони*. Також ДНК містить сегменти чи послідовності, яким крім структурної і каталітичної функції, також властива регуляторна функція.

Молекулярне визначення гена запропонували Джордж Білл та Едвард Тейтем ще у 1940 р. У складі хромосом рослин міститься 28000-34000 генів.

Молекулярне визначення гена запропонували Джордж Білл та Едвард Тейтем ще у 1940 р. У складі хромосом ядра рослин міститься 28000-34000 генів.

Геном рослин – це сукупність генетичної інформації, що міститься у клітині рослин

Генотип рослин – це сукупність генів організму рослин

Біохімічна ступінь прояву генів рослин має назву їх *експресії*.

Існує наукова гіпотеза: один ген кодує інформацію про один поліпептид, тобто *один ген – один поліпептид*. Видатним відкриттям біохімії є вивчення генетичного коду.

Спосіб, за яким інформація про структуру протеїна записана в структурі нуклеїнових кислот рослин, має назву генетичного коду

Експериментальне підтвердження триплетності – кодування триплетом амінокислоти – виявив спершу М. Ніренберг у 1960-х рр., який провів синтез протеїну у пробірці на синтетичній мРНК із відомою послідовністю (міні-матриця) за наявності всіх протеїногенних амінокислот, виявилось, що триплет УУУ кодує амінокислоту *Phe*, а інші амінокислоти у цьому випадку не синтезуються.

Шляхом підбору різних міні-матриць встановлені кодони для різних амінокислот

Генетична інформація у рослинах захищена від пошкоджень завдяки розташуванню *азотистих основ* – на внутрішній ділянці подвійної спіралі та *фосфатних груп* – на поверхні молекули ДНК. Проте, численні пошкодження ДНК виникають як спонтанно, за звичайного перебігу хімічних процесів, так і викликаються чинниками різноманітної природи.

За сутністю змін у молекулі ДНК, пошкодження цієї молекули поділяються на точкові ушкодження та ушкодження ланцюга ДНК: перші стосуються одного нуклеотиду та виявляються у включенні некомплементарного нуклеотиду (помилки внаслідок реплікації), втраті азотної основи (депуризація), хімічній модифікації структури азотистих основа (окиснення, відновлення, дезамінування), а другі виявляються у переміщенні нуклеотидної ділянки в результаті обміну між хромосомами ядра.

Ензими реплікації – ДНК-полімерази – забезпечують високу точність реплікації ДНК, вони каталізують реакції повертання на один нуклеотид (у напрямку від 3`- до 5`-кінця полінуклеотиду, видалення некомплементарного нуклеотиду та замінення його на комплементарний).

Депуризація відбувається внаслідок розриву N-глікозидного зв'язку між пурином та дезоксирибозою, утворена в результаті цього ділянка ДНК має назву АП-сайту, ензим ДНК-інсртаза (від англ. *insert* – виправляти) виправляє цю помилку, каталізуючи реакцію утворення глікозиду дезоксирибози із потрібними основами. Дезамінування основ у складі ДНК призводить до перетворення Ц в У, А в гіпоксантин, а Г у ксантин, в результаті порушується комплементарність ланцюгів ДНК.

Дезамінування – це реакція відщеплення – NH₃-групи за участі H₂O від азотистих основ ДНК з утворенням похідних

Посилене утворення активних форм Оксигену у клітинах рослин також призводить до порушень у ДНК внаслідок впливу O_2 на протеїни і ліпіди, внаслідок чого утворюються відповідні високореакційні сполуки – альдегіди у випадку протеїнів та пероксиди – у випадку ліпідів, що, в свою чергу, призводить до хімічних модифікацій азотних основ нуклеїнової кислоти.

Порушення балансу між процесами пошкодження та відновлення (репарації) ДНК призводить до її змін. Зміни в структурі хромосом ДНК, що призводять до стабільних змін генетичної інформації, – називають *мутаціями*, або *абераціями*, різновиди яких зображено на рис. 52.

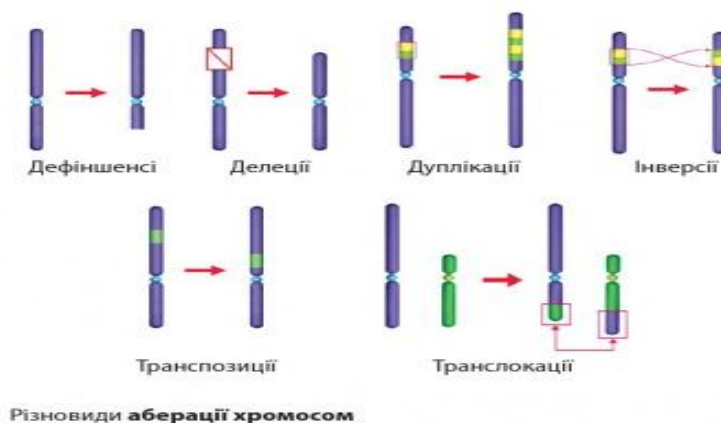


Рис. 52. Різновиди аберацій хромосом рослин

Причинами мутацій ДНК рослин можуть бути наступні чинники:

- 1) ультрафіолетове світло з діапазоном довжини хвиль 200-400 нм;
- 2) радіація, яку випромінюють радіоактивні елементи, наприклад, Радій, Плутоній, Радон, Карбон¹⁴ і Гідроген³;
- 3) дія активних хімічних речовин, які потрапляють в агросферу внаслідок господарської діяльності, наприклад, азотиста кислота (HNO_3) або сполуки, що можуть до неї перетворюватися, а також диметилсульфат, S-аденозилметіонін;
- 4) окиснювальне ушкодження, що виникає за умов гіперсинтезу АФО в складі пероксид гідрогену, гідроксильних і супероксильних радикалів, що утворюються під час опромінення або як побічні продукти аеробного (за участі O_2) метаболізму тощо.

Мутагенез як процес змін послідовностей нуклеотидів в хромосомах ДНК за дії мутагенів є завданням науки селекція і генетика рослин.

Селекція і генетика рослин – це наука, що вивчає технології створення сортів й гібридів рослин, підґрунтям на чого є знання генетичних основ, що базуються на менделівських принципах, сучасними напримами якої є біотехнологія і генна інженерія

За допомогою біотехнологічних методів дослідження можна змінювати структуру ДНК в ядрі рослин шляхом введення чужорідних генів. У цьому

аспекті проводяться методи клонування ДНК. *Клонування ДНК* – це процес виділення певного гена чи сегмента ДНК з великої хромосоми, приєднання його до малої ДНК-переносника та ампліфікації – збільшення кількості копій сегменту ДНК. Ампліфікують послідовності ДНК за допомогою сучасного методу – *полімеразної ланцюгової реакції* (ПЛР, від англ. PCR - polymerase chain reaction), розробленого у 1983 р. Карі Муллісом. Шляхом експресії клонованих генів отримують велику кількість генів протеїнів рослин. «Бібліотеки» ДНК є «каталогами» генетичної інформації у рослинах, що містить колекцію клонів ДНК рослин.

Генна інженерія як наука займається дослідженням перебудови генотипів рослин, що дозволяє переносити генетичну інформацію з одного генотипу в інший, – це дає змогу переборювати міжвидові бар'єри і передавати окремі спадкові однаки одних рослин іншим. Сутність генної інженерії полягає у тому, що у генотип рослини можна вбудувати чи виключати з окремі гени або групи генів. У результаті вбудовування у генотип рослин відсутнього раніше гена можна змусити клітину рослин синтезувати протеїни, яка до цього не синтезувалися. Завдяки методам генної інженерії можна досягти високих урожаїв, увівши гени, що забезпечують стійкість до багатьох хвороб рослин.

Генна інженерія принципово відрізняється від класичної селекції, оскільки за допомогою методів класичної селекції не можна схрещувати неспоріднені види рослин, не можна ззовні керувати процесом рекомбінації у клітинах рослин, не можна передбачити, які генетичні особливості будуть притаманні нащадкам. Сучасний арсенал методів генетичної модифікації рослин включає «обстріл» тканин мікрочастинками металів, вкритих розчином ДНК, уведення ДНК у голі клітини (протопласти), електропорацію клітин, мікроін'єкції ДНК у клітини тощо.

В процесі прояву генетичної інформації, записаної в ДНК, приймає участь інша нуклеїнова кислота, а саме – РНК, що міститься в рибосомах.

Рибосоми – складний клітинний комплекс, що містять РНК, в якому відбувається синтез протеїнів та який розташований в рибосомах клітини рослин

Під час експресії генів рибосорма функціонує як посередник, використовуючи генетичну інформацію, що міститься в ДНК, для визначення амінокислотної утворених послідовності протеїнів у рослинах.

Рибонуклеїнові кислоти поділяються на три типи, які містяться у ядрі, цитоплазмі та рибосомах (рис. 53).

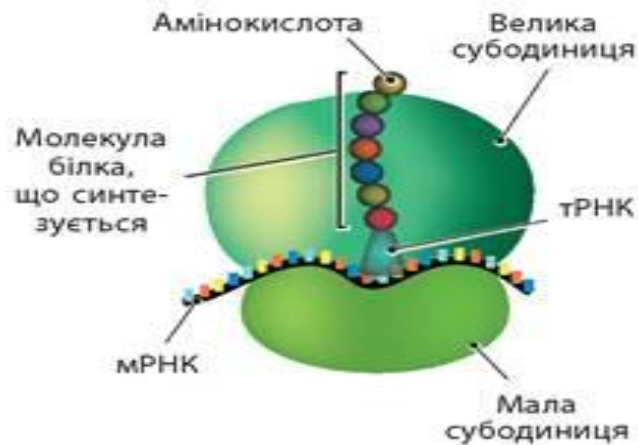


Рис. 53. Схема локалізації тРНК та і РНК в субодинацях рибосом у клітині рослин. Примітка: *рРНК є частиною рибосоми, тому на рисунку не зображена)

У рослинах виділено наступні види РНК:

1) інформаційна, або матрична (іРНК, або мРНК) – тип РНК, що кодує послідовність поліпептидів, визначається групою генів, та міститься у ядрі клітини рослин;

2) транспортна (тРНК) – тип РНК, що зчитує інформацію, записану в іРНК, і переносить амінокислоти до поліпептидного ланцюга, та міститься у рибосомах та цитоплазмі клітини рослин;

3) рибосомальна (рРНК) – тип РНК, який є компонентом рибосом та бере участь в процесі синтезу протеїнів рослин.

Напрямок та передачу генетичної інформації у клітинах рослин наведено на рис. 54.

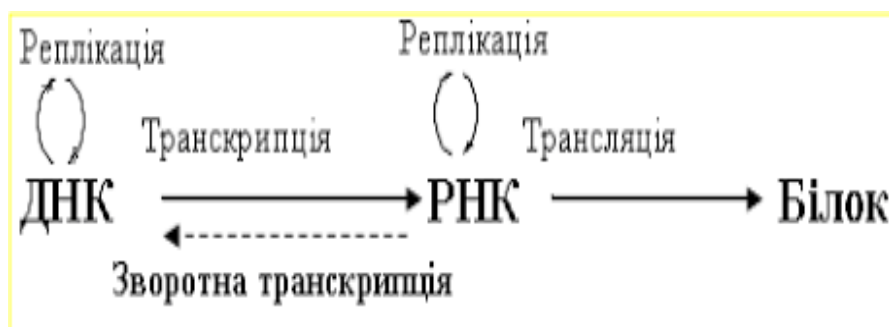


Рис. 54. Головні процеси напрямку та передачі генетичної інформації у клітині рослин

Реплікація – копіювання ДНК з утворенням молекул, що мають ідентичну послідовність нуклеотидів, *транскрипція* – точне копіювання частин генетичної інформації, що міститься в ДНК, в молекули РНК, а *трансляція* – копіювання генетичної інформації з мРНК на рибосомі та формування специфічної амінокислотної послідовності.

Отже, біохімічна роль ДНК у рослинах – це зберігання і передавання генетичної інформації на РНК, який використовує закодовану в ДНК генетичну інформацію для утворення протеїнів рослин.

2.5. Сполуки вторинного походження рослин

Сполуки вторинного походження рослин – це біомолекули різної хімічної будови, які, залежно від біохімічної функції у рослинах, поділяються на чотири класи:

- I. фенольні сполуки;
- II. глікозиди ;
- III. терпени;
- IV. алкалоїди.

Фенольні сполуки – це сполуки, що складаються із одного або декількох бензольних кілець, заміщених –ОН-групою, а також іншими функціональними групами (табл. 15).

Табл. 15. Функціональні групи у фенольних сполуках, з якими поєднане одне ароматичне кільце та назва групи

Функціональні групи	Група фенольних сполук
<i>Одне бензольне кільце</i>	
– OH	Прості феноли С6
– COOH	Фенольні кислоти С6-С1
–CH ₂ OH	Фенольні спирти С6-С1
– CONH ₂	Фенольні альдегіди С6-С1
– COCH ₃	Ацетофенони С6-С6
–CH ₂ COOH	Фенілоцтові кислоти С6-С6
–CH=CH-COOH	Гідроксикоричні кислоти С6-С3
–CH=CH-CH ₂ OH	Гідроксикоричні спирти
–CH=CH-CONH ₂	Гідроксикоричні альдегіди
<i>Два бензольних кільця та одне гетероциклічне (піранове)</i>	
–OH, –CH ₃ , –OCH ₃	Флавоноїди

Фенольні сполуки поділяються на:

– *прості феноли* – вони найчастіше поєднані з карбоновим ланцюгом або циклом (рис. 55), представниками яких є фенол, пірокатехін, резорцин, пірогалол, гідрохінон;

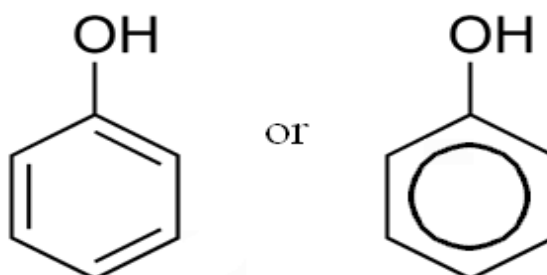


Рис. 55. Фенол як основа будови фенольних кислот та фенілпроноїдів рослин

– *фенольні кислоти та їх похідні* – це сполуки, що містять фенольні –ОН і –COOH-групи та поєднані з ароматичним кільцем, наприклад,

гідроксibenзойна, галова, ванiлінова, салiцилова кислоти, вони зустрiчаються як у вiльній формi, так у формi глiкозидiв, iх похiдними є фенольнi спирти, наприклад, салiциловий, синаповий, ванiлиновий, ацетофенольний, а також фенольнi альдегiди, наприклад, ванiлiн, глiкокалiн;

– *фенiлпропанойди* – сполуки, що мiстять етиленовий зв'язок (СН=СН), поєднаний iз вiдповiдними функцiональними групами, до них належать гiдроксикоричнi кислоти (корична, хлорогенова, кофейна, ферулова), гiдроксикоричнi спирти (гiдроксикоричний, кумаровий, синаповий, феруловий) та кумарини, в який бензолнiкiльця замикаються мiж карбоксильною i гiдроксильною групами, наприклад, кумарин, дикумарин, ескулетин;

– *флавоноїди* – найбільший клас фенольних сполук, основний скелет яких подiбний до флавону (рис. 56): мiстить два бензолнi ядра (А i В) та одне оксиненовмiсне пiранове, при цьому два ароматичнi кiльця поєднанi з трьома атомами Карбону (С₆-С₃-С₆).

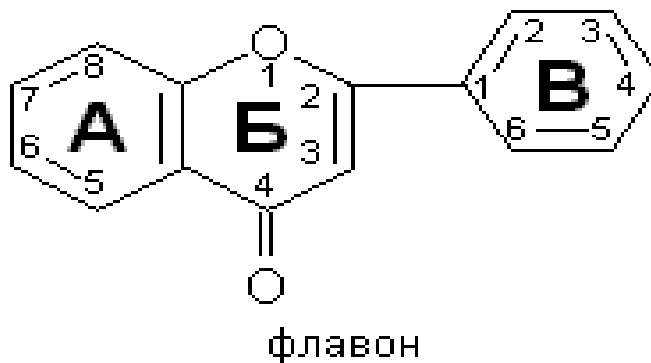


Рис. 56. Флавон

Флавоноїди подiляються на: флавони, флавонони, iзофлавонони, флавоноли, антоцiанiдини, катехiни та хiнони: флавонони вiдрiзняються флавононiв лише тим, що подвiйний зв'язок у положеннi 2,3 (рис. 57) замiнений на одинарний, як у апiгенiну та лутеолiну, iзофлавонони – приєднанням до кiльця В не С₂, а С₃ кiльця В, як у даїдзеїну, генiстеїну та ороболу, флавоноли – наявнiсть –ОН-групи у положеннi 3 кiльця В флавону, як у кемпферолi, кверцетинi, рутинi, мiрицетинi й iзорамнетинi, а антицiанiдини – є вiдновленими глiкозидами антоцiанiну (рис. 57), якi забарвлюють органи рослин у широкий дiапазон вiдтiнкiв – вiд жовтого до пурпурового, що залежить вiд замiсникiв: пеларгонiдин – R₂-ОН, цiанидин – R₁-ОН, R₂-ОН; дельфiнiн – R₁-ОН, R₂-ОН, R₃-ОН; пеонiдин – R₁-ОСН₃, R₂-ОН; мальвiдин – R₁-ОСН₃, R₂-ОН, R₃-ОСН₃.

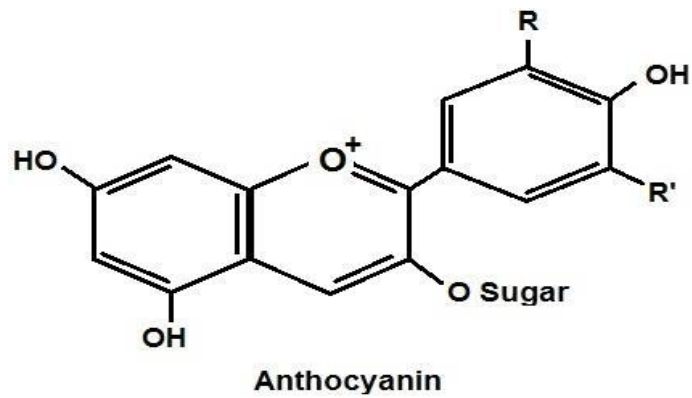


Рис. 57. Антоціани як похідні антоціанідинів

Усі зазначені фенольні сполуки зустрічаються переважно у нездерев'янілих органах рослин: квітах, листі, плодах, овочах, насінні.

– *полімерні фенольні сполуки* – сполуки, що утворюються в процесі конденсації дубильних речовин – конденсованих танінів, які є полімерами флавоноїдів, гідролізованих танінів – катехинів й антоціанів, а також лігніну – фенолпропаноїдних спиртів (рис. 58).

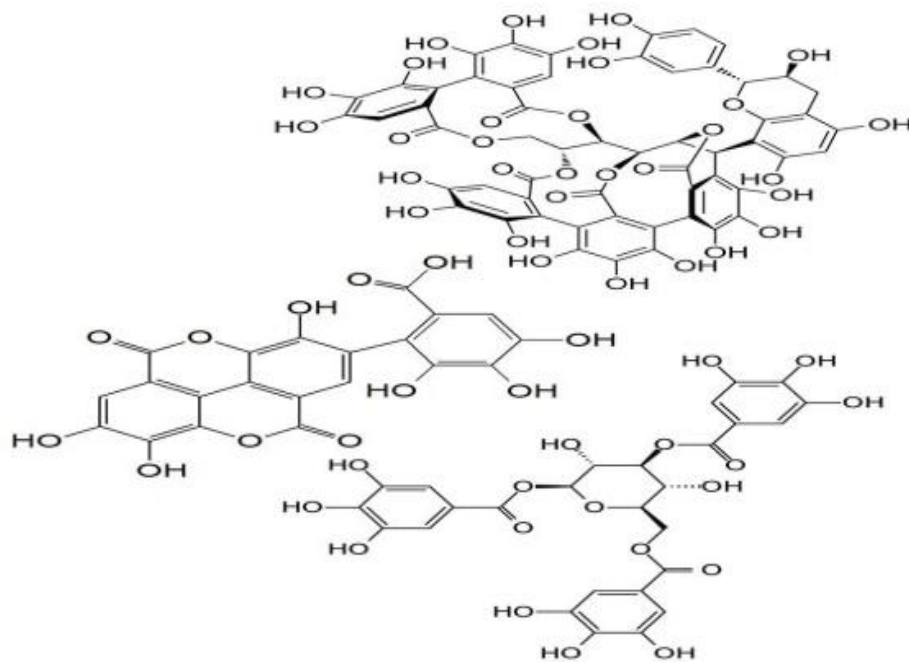


Рис. 58. Полімерні фенольні сполуки рослин

Лігнін окиснюється до ароматичних альдегідів, які є компонентами біомембран клітини рослин (рис. 59), в яких він поєднується з поліцукрами(целюлозою, геміцелюлозою, пектином).



Рис. 59. Лігнін у складі кори деревних форм рослин

Фенольні сполуки існують у формі глікозидів, тобто поєднуються з іншими біомолекулами – вуглеводами, амінокислотами, органічними кислотами, жирними кислотами, алкалоїдами й терпенами за допомогою ефірних зв'язків.

Наявність в молекулах фенольних сполук одного або декількох бензольних кілець визначає таку їх хімічну властивість, як поглинання променів світла в діапазоні 240 – 280 нм, що співпадає із діапазоном визначення протеїнів, тому при визначенні вмісту фенолів здійснюють процедуру відмивання фільтратів рослин від залишків протеїнів.

Хімічні реакції фенольних сполук здійснюються за –ОН-групою та ароматичним кільцем й полягають у наступному:

1) *окиснення* – феноли окиснюються до хінонів із переміщенням подвійних зв'язків в ароматичному кільці (рис. 60), а також сполук, що мають –ОН-групу, – амінокислоти, органічні кислоти та ін.

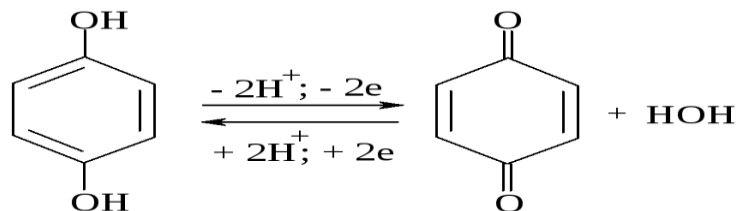


Рис. 60. Окиснення фенолу до хінону

2) *вільнорадикальні реакції* – взаємодія фенольних сполук з активними формами Оксигену (пероксид, супероксид, гідроксид), які виникають як в ході нормальних біохімічних процесів у клітинах рослин, так й у стресових умовах, з утворенням відповідних фенокисільних радикалів;

3) *гідроксилювання* – приєднання –ОН-груп до фенольних сполук, що призводить до розривання бензольного кільця – шляху розщеплення усіх ароматичних сполук, із наступним перегрупуванням та утворенням нових сполук на їх основі: пурини, піримідини, алкалоїди, ароматичні амінокислоти, пігменти, гетероауксин;

4) *комплексоутворення* – взаємодія фенольних сполук із важкими металами з утворенням солей у вигляді комплексів, що використовується з

аналітичною метою, зокрема, додавання нерозчинних комплексів солей Рb призводить до осадження фенольних сполук з рослинного матеріалу.

Кількісне визначення фенольних сполук у рослинах здійснюють, після осадження протеїнів, за допомогою реактиву Фоліна з наступним колориметруванням розчину синього кольору.

Фенольні сполуки мають однакові спектри із протеїнами, тому для визначення їх вмісту у рослинах, потрібно відділення від протеїнів в результаті осадження останніх

Фенольні сполуки відіграють:

– *захисну*, або протекторну, роль за дії стресових чинників – підвищується активність фенілаланінамоніакліази як ключового ензиму, збільшується вміст лігніну та флавоноїдів як антиоксидантів, які знижують кількість АФО, або як металозв'язуючих сполук, а захисна роль цих сполук виявляється у збільшенні вмісту лігнінів, танінів, ферулової кислоти;

– *сигнальну* та *регуляторну* роль – оптимальний їх вміст впливає на забарвлення рослин, що приваблює потенційних запилювачів квітів та поширювачів насіння або, навпаки, відлякує птахів і комах, разом із абсцизінами входять до складу β -інгібіторного комплексу, який відповідає за спокій насіння й запобігання його проростання, лімітують ріст клітин шляхом зв'язування із полісахаридами біомембран;

– *структурну* та *резервну* роль – є компонентами біомембран клітини рослин, зокрема, лігнін, флавонони, локалізуються у вакуолях клітини рослин як резервні сполуки;

– *окисно-відновну* роль – є компонентами електронтранспортних ланцюгів дихання й фотосинтезу та переносниками H^+ , деякі фенольні сполуки інгібують дихальний процес, зокрема, кумарини, а також система поліфенол-поліфенолоксидаза за дії O_2 окиснює амінокислоти, пептиди та органічні кислоти, зокрема, яблучну, аскорбінову, лимонну.

Антиоксидатні властивості фенольних сполук рослин є основою їх взаємодії з аскорбіновою кислотою, що пояснюється наявністю гідроксильних груп та збільшенням величини рН до слаболужного. Фенольні сполуки, виділені з рослин, використовують у фармації, оскільки вони чинять токсичний вплив на мікроорганізми, а препарати на основі цих сполук мають антимуутагенні, антиоксидантні та протизагальні властивості.

Терпени – це клас сполук вторинного походження рослин, що утворюються у цитозолі клітин рослин із ацетил-СоА, попередником яких є ізопрен (C_5H_8), що містить два зв'язки $C=C$. Залежно від кількості молекул C_5H_8 терпени поділяються на групи:

- монотерпени – $C_{10}H_{16}$;
- сесквитерпени – $C_{15}H_{24}$;
- дитерпени – $C_{20}H_{32}$;

- тритерпени – $C_{30}H_{48}$;
- тетрапепени – $C_{40}H_{64}$;
- політерпени – $(C_5H_8)_n$, до $C_{100}H_{160}$ та більше.

Попередником *монотерпенів* є геранілдіфосфат, *сесквітерпенів* – фарнезилфосфат, *дитерпенів* – геранілпірофосфат, *тритерпенів* – фарнезилпірофосфат й сквален, *тетрапепенів* – скваленфосфат.

Наведемо приклад утворення монотерпену геранілпірофосфату у цитозолі клітини рослин: ацетил-CoA + ацетоацетил-CoA → мевалонова кислота → 5-фосфомевалонова кислота → ізопентилпірофосфат → геранілпірофосфат.

Локалізуються терпени у так званих секреторних залозах та ефіроолійних каналцях тканини епідермісу у рослин (рис. 61).

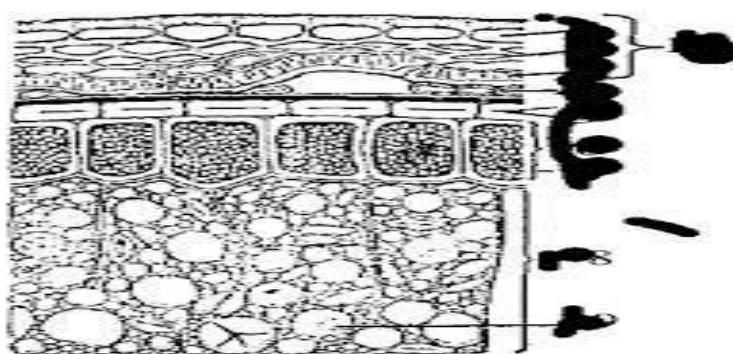


Рис. 61. Схема будови секреторних залоз та каналців тканин епідермісу рослин

До *монотерпенів* ациклічних належать мерцен, гераніол, ліналоол, оцимен, цитронелол, до монотерпенів моноциклічних – лімонен та пінен, піретроїн, ментол, до монотерпенів біциклічних – камфора, борнеол, камфен, карен тощо (рис. 62).

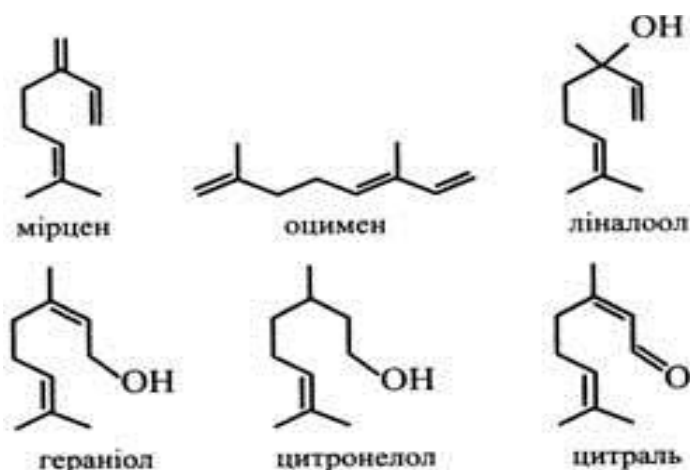


Рис. 62. Деякі монотерпени рослин

До *сесквітерпенів* ациклічних належить неролідол, до сесквітерпенів моноциклічних – бісаболан, елеман, гумулан, ейсдеман, до сесквітерпенів біциклічних – даукан, еремофілан тощо.

Тритерпени мають стероїдну структуру, компонентами якої є стерани та стероли (рис. 63), до їх складу входять глікозильовані похідні фітостеринів, сапонинів, карденолідів, зокрема, гопан, фернан, лупан, урсан, світенін і ланостан.

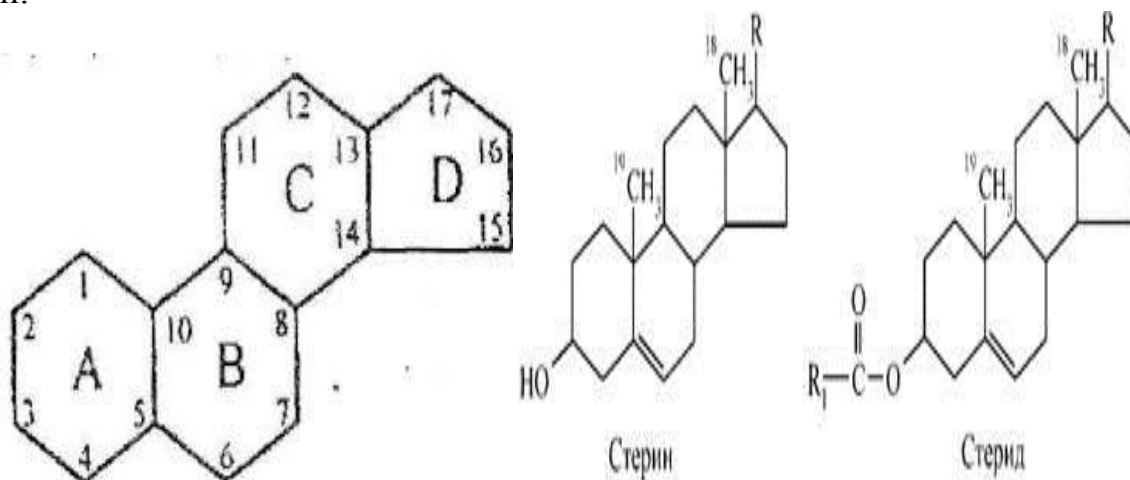


Рис. 63. Стероїдна структура тритерпенів рослин

Представниками *тетратерпенів* є пігменти каротиноїди ($C_{40}H_{56}$), до яких входять каротини, лікопіни і лютеїни, що складаються з іону. Продуктами окиснення каротиноїдів є ксантофіли, кроцетини, фукоксантини.

До *політерпенів* належать каучук та гутта, які мають формулу $(C_5H_8)_n$. Каучук може містити від 1000 до 5000 залишків ізопрену, а гута – близько 100. Каучук виявлено у рослинах-каукоконосах, зокрема, у соці гевеї, а гутту – у коренях бересклету.

Терпени, завдяки наявності подвійних зв'язків, здатні швидко окиснюватись за дії O_2 з утворенням $C-C$, внаслідок чого синтезуються похідні відповідного терпену, що належать спиртів ($R-OH$), альдегідів ($R-C=O$), кислот ($R-COOH$) та їх ефірів.

Терпени входять до складу багатокомпонентних сумішей – ефірних олій, що синтезуються в ефіроолійних рослинах, наприклад, цитрусові, троянди, лавр, кипарис, м'ята, сосни, піхти та ін., що мають специфічний різкий аромат внаслідок окиснення ефірів відповідних кислот терпенів.

Ефірні олії – олії ефіроолійних рослин, що містять жирні кислоти та леткі спирти, леткі органічні кислоти, ароматичні амінокислоти

В якості летких органічних кислот, що входять до складу ефірних олій, належать мурашина, оцтова, пропіонова, масляна, ізомасляна та ізовареріанова, які володіють різким запахом.

Якість виділених з рослин ефірних олій оцінюють за кислотним числом – кількістю мг КОН, яка необхідна для нейтралізації ВЖК з 1 г ефірної олії, а також ефірним числом – ількістю мг КОН, яка необхідна для омилення ефірів з 1 г ефірної олії.

Алкалоїди – це нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки, назва яких походить від арабської «*Algali*» – луѓи й грецької «*eides*» – подібний, поділяються на справжні алкалоїди, протоалкалоїди та псевдоалкалоїди. Попередником утворення алкалоїдів є амінокислоти або їх похідні аміні–похідні амінокислот, що утворюються при їх декарбоксилуванні, тобто відщепленні CO₂ (рис.64).

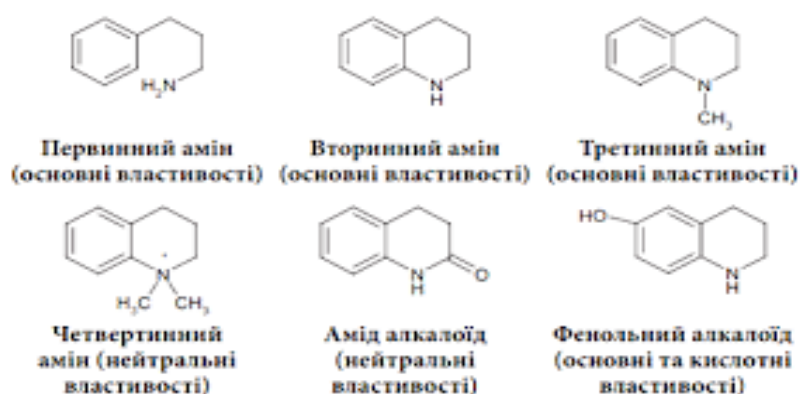


Рис. 64. Аміни як попередники алкалоїдів рослин

Локалізуються алкалоїди у вакуолях клітини та в обкладинці судинних пучків клітин епідермальних тканин судинних рослин. Виявлено високий вміст алкалоїдів у рослин родинимакових, бобових, лютикових – від 0,01 до 0,9 %.

Справжні алкалоїди походять від амінокислот Lys, Tyr, Gly, His, основою їх будови є індол, хінолін, пурин (рис. 65).



Рис. 65. Приклади основи будови справжніх алкалоїдів рослин

Розрізняють наступні типи справжніх алкалоїдів рослин:

- ізохінолінові;
- піперидинові;
- приридинові;
- дигідроіндольні;
- пірролідінові;
- пуринові;

–хіназолінові.

У харчовій промисловості алкалоїди є сировиною для чаю, кави, какао та табачних виробів, при виготовленні інсектицидів в агрономії. Також справжні алкалоїди є компонентами лікарських засобів: морфін, атропін, платифілін, папаверін, но-шпа, промедол, кофеїн, що мають знеболювальну, наркотичну дію на організм людини, є антагоністами алкоголю й наркотичних речовин (рис. 66).

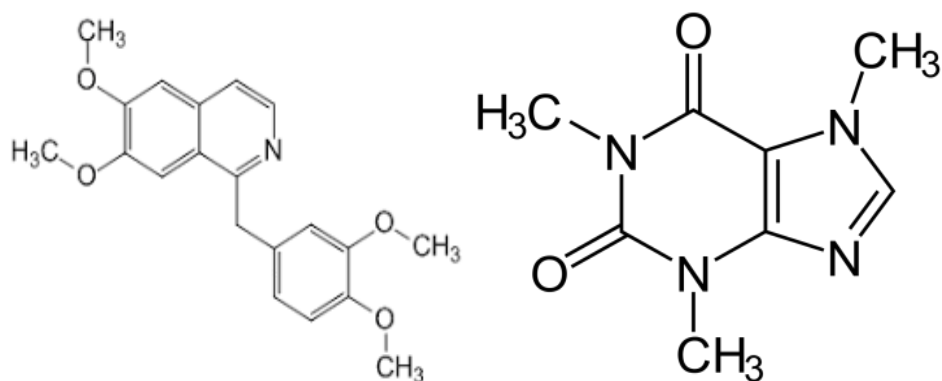


Рис. 66. Папаверін та кофеїн як приклади справжніх алкалоїдів рослин

Морфін міститься у опійному маці, атропін – у беладоні, кофеїн – у плодах кавового дерева.

Протоалкалоїди, як і справжні алкалоїди, походять від амінокислот, але містять N у складі функціональних груп – радикалів, а не у складі гетероциклічного кільця (рис. 67).

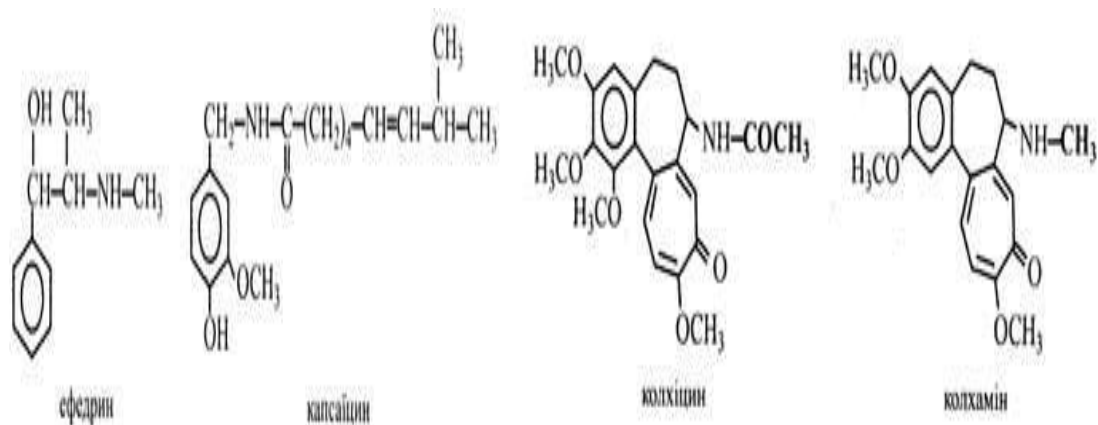


Рис. 67. Приклади будови протоалкалоїдів рослин

До протоалкалоїдів належать: аліфатичні протоалкалоїди (сферофізин); феніалкіламінові алкалоїди (ефедрин), а також колхіцинові алкалоїди. У рослинах вони зустрічаються часто, але, на відміну від справжніх алкалоїдів, не накопичуються в них.

Псевдоалкалоїди є похідними циклопентанпергідрофенантрону (рис. 68), що поєднаний з гетероциклічною будовою, яка містить N, тобто є похідними терпенів рослин. Вони поділяються на дві групи – глікоалкалоїди та ізопреноїдні алкалоїди: найвідомішими предстаніками перших є томатидин, соланідин, а других – похідні моно- та сесквітерпенів. У більшості глікоалкалоїдів в положенні 5,6 розташований подвійний зв'язок, а вуглеводна частина може містити глюкози, галактозу, рамнозу, арабінозу та ксилозу (на рис. – sugar chain)

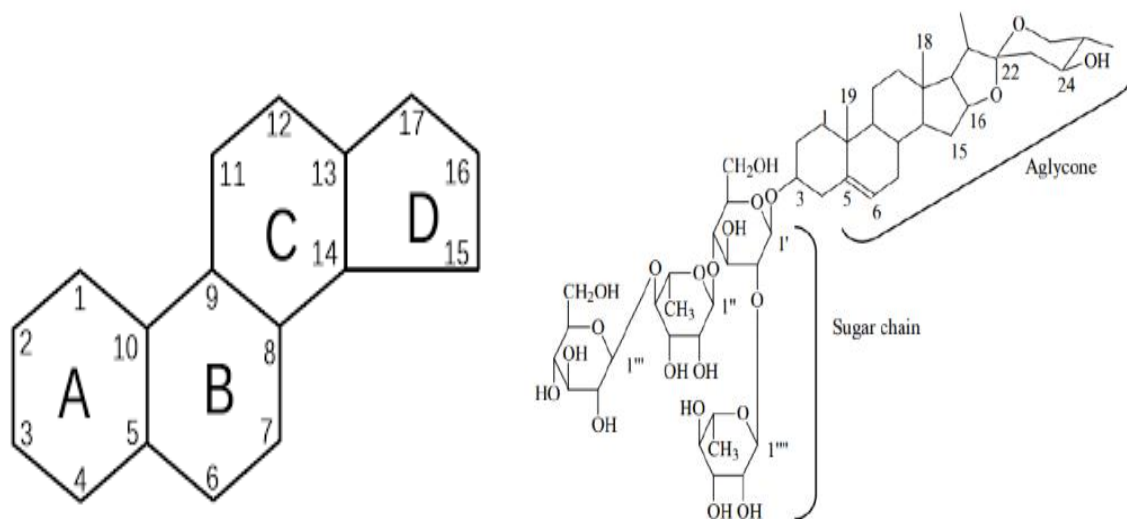


Рис. 68. Циклопентанпергідрофенантрен та соланін

Алкалоїди є продуктами обміну N та, як і терпени, що випаровують в атмосферу леткі сполуки як компоненти ефірних олій, беруть участь у процесах детоксикації, або знешкодження важких металів або патогенів, що потрапляють у рослини через корені, отже, ці сполуки відіграють у рослинах захисну роль. На користь цього є дані щодо збільшення вмісту алкалоїдів лупініну і хлореніну у відповідь на ґрунтову бактерію *Ranstoniasolanacearum* на коренях томатів, а також, те, що алкалоїдовмісні рослини непридатні для поїдання травоядними тваринами. Механізми дії алкалоїдів рослин на організм людини і тварин є різними: більшість з них, як правило, у малих дозах збуджують нервову систему, а у позаоптимальних – пригнічують. Так, кокаїн рослин спочатку збуджує, а потім пригнічує нервову систему людини.

Якісними хімічними реакціями на алкалоїди у рослинах є:

- 1) утворення осаду при взаємодії алкалоїдів із солями ВМ та J₂;
- 2) наявність зеленого забарвлення на хроматографічній пластині після розділення фільтрату рослин за дії УФ-опромінення.

Глікозиди – це біомолекули, назва яких походить від грецького «glykys» – солодкий, вони складаються з вуглеводної (глікон) та неуглеводної (аглікон) частин, та поєднані через атом O, N, S або C:O-глікозиди, N-глікозиди, S-глікозиди, C-глікозиди (рис. 69).

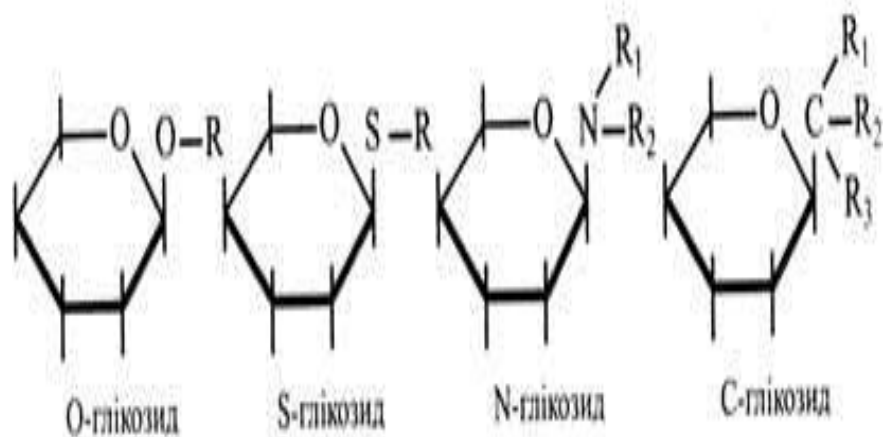


Рис. 69. Схема будови глікозидів

За допомогою методу тонкошарової хромаграфії у рослинах виявлено більше 30 глікозидів, які, залежно від структури глікону, поділяються на монозиди, біозиди й тризиди, тобто містять один, два й три залишки моносахаридів: глюкозиди містять глюкозу, галактозиди – галактозу та галактуроназиди – галактуронову кислоту. Аглікони глікозидів у складі моносахаридів рослин, наведено у табл. 17.

Табл. 17. Аглікони глікозидів у складі моносахаридів рослин

<i>Клас сполуки</i>	<i>Назва циклу</i>	<i>Представники</i>	<i>Біохімічна роль</i>
<i>N-глікозиди</i>			
Алкалоїди	Пурин, піримідин, імідазол, індол, нікотин, пірол, піридин, піперидин, хінолін	Хінін, кофеїн, нікотин	Утворення нуклеотидів, мембранний транспорт й синтез протеїнів, фітогормональна активність
Фітогормони	Індол	Гетероауксин та його похідні	Стимулювання клітинного росту, біологічний сигналінг
Пігменти	Пірол	Хлорофілиа і в	Поглинання енергії світла, необхідного для фотосинтезу
Вітаміни	Нікотин,	Нікотинова кислота	Компонент

	флаван, піридин	(вітамін PP), рибофлавін (вітамін B ₂), піридоксальфосфат (вітамін B ₆)	коензиму NAD (нікотинаденін- динуклеотиду), FAD та ензимів аміотрансфераз
<i>O-глікозиди</i>			
Флавоноїди	Флавіон	Хризин, апігенін, кверцетин	Участь в адаптивних процесах
Антоціани	Піран	Ціанідин, мальвідин, дельфінін	Вплив на кислотність клітинного соку
<i>S-глікозиди</i>			
Коензими	Тіофен	Біотин	Участь у перенесенні групи CO ₂ при розщепленні амінокислот
<i>C-глікозиди</i>			
Терпени	Антрапіл	Лімонен, сильвестрен, цимол	Утворення ефірних олій, метаболізм амінів

Ціаногенні глікозиди – це тип глікозидів, до складу якого входить синильна кислота (HCN), що утворюються в процесі ціаногенезу (рис. 70).

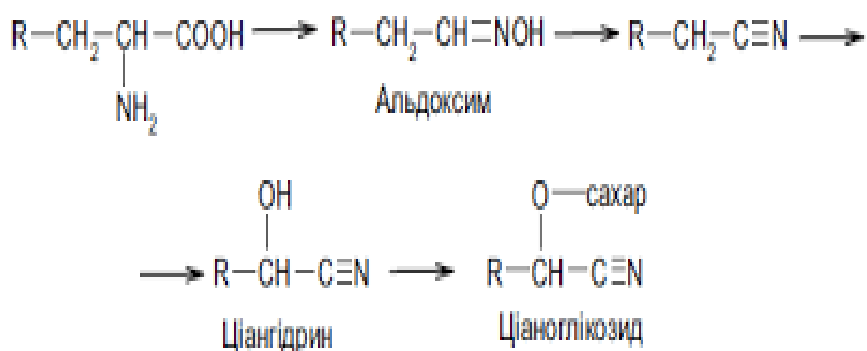


Рис. 70. Приклад утворення ціаногенних глікозидів у рослинах

Ціаногенні глікозиди також називають *прототоксинами*, оскільки вони за оптимальних фізіологічних умов не володіють токсичним ефектом, але за умов стресу або пошкодження фітофагами вони перетворюються на токсичні форми.

За оптимальних умов росту й розвитку рослин, HCN в їх клітинах міститься у зв'язаному стані та є нетоксичною сполукою – в цій формі вона присутня в складі ціаногенних глікозидів у рослинах. Так, великий вміст ціаногенних глікозидів містять черемха, пагони горобини, а також кісточки родини Розових (*Rosaceae*) – слива, вишня, яблуна, персик, абрикоси, гіркий мигдаль, які містять ціаногенний глікозид – амігдалін, який містить HCN, виділення якої зображено на рис. 71.

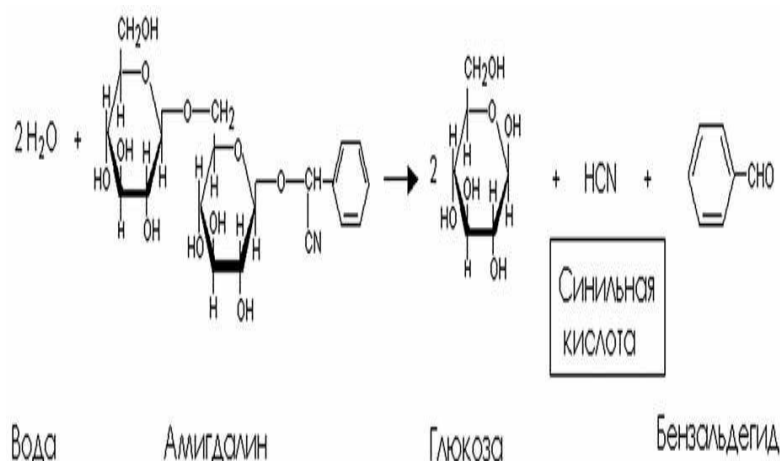


Рис. 71. Синильна кислота як компонент ціаногенних глікозидів

Також HCN містять синігрин та синальбамін характерний для рослин родини Капустяних та Крестовітних, які містять S і K (рис. 72).

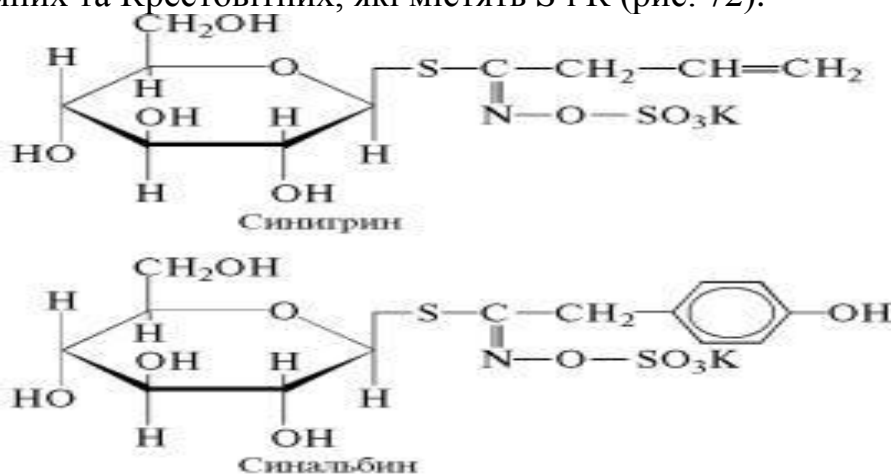


Рис. 72. Амігдалін, синігрин та синальбін (рос. мовою)

Синильна кислота впливає на окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} у складі цитохрому с комплексу IV (цитоххромооксидази) дихального ланцюга мітохондрій, результатом чого є пригнічення активності ензиму: цитоххромооксидаза+HCN \rightarrow O_2 не утворюється.

Серцеві глікозиди – це тип сполуки, агліконами яких є похідні циклопентапергідрофенантрону(рис. 72).

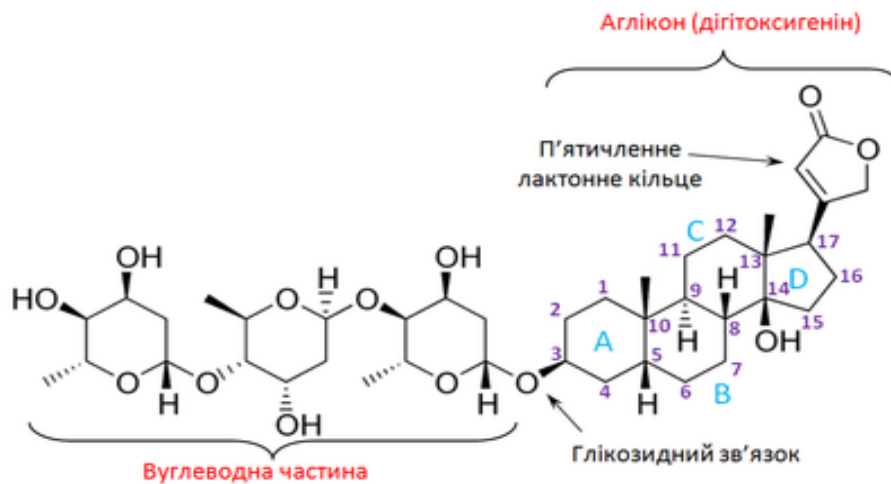


Рис. 72. Приклад структури серцевих глікозидів рослин

Представниками серцевих глікозидів є гітоксигенін, дігітоксигенін, а також карденолід і буфадієнолід (рис. 73), які є компонентами лікарських засобів кардіологічної дії, оскільки впливають на стінки серцевого м'язу людини.

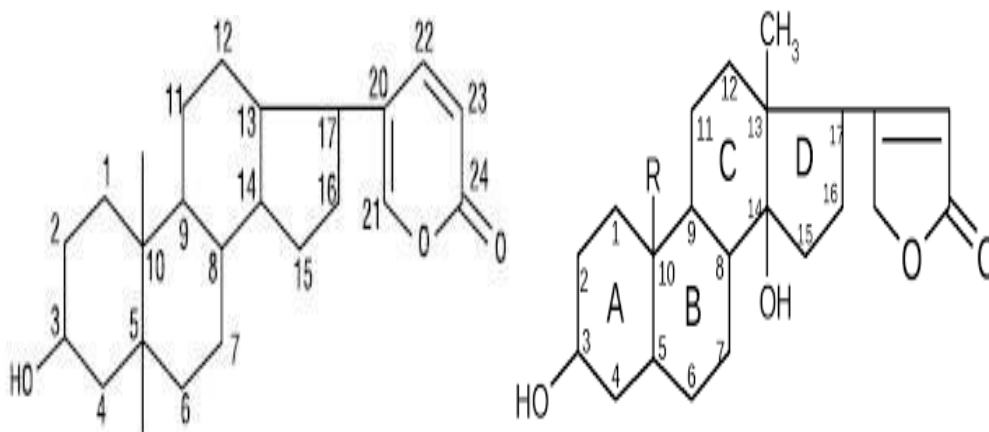


Рис. 73. Лікарські засоби буфадієнолід і карденолід

Серцеві глікозиди не мають синтетичних аналогів, тому препарати на рослинній основі є головними засобами під час лікування серцево-судинної недостатності у людини.

2.6. Фітогормони

Клітери рослин реагують на сигнали, що виникають поза межами біомембран клітин, що має фундаментальне значення для життєдіяльності, наприклад, на освітлення, вміст важких металів у ґрунті, гіпер- або гіпотермію тощо, динаміку вмісту жирних кислот, макроелементів, гліколіпідів у клітинах тощо. В усіх випадках сигнали – це інформація, яку сприймають специфічні рецептори та перетворюють у клітинну відповідь, що завжди активує хімічні процеси, – це називають *трансдукцією*.

З боку зовнішньої поверхні подвійної біомембрани клітин рослин (рис. 2) розташовані сигнальні сполуки, чутливі до внутрішньоклітинних та позаклітинних хімічних змін, які беруть участь у міжклітинних взаємодіях – **фітогормони**.

За дії позаоптимальних факторів в організмі рослин відбуваються швидкі або повільні реакції: швидкі реакції виявляються майже одразу після сприйняття сигналу фітогормонами, а повільні – залежать від синтезу протеїнів *de novo*, та пов'язані зі зміною експресії генів, тому розвиваються пізніше за часом.

Розвиток реакції-відповіді на зовнішні чинники часто у рослинах супроводжується активацією або пригніченням генів на рівні транскрипції

Відокремлюють класичні фітогормони та сполуки фітогормональної дії у рослинах.

Фітогормони – це сполуки, що беруть участь у міжклітинній, або позаклітинній, регуляції метаболізму, що виявляється у впливі на ростові процеси рослин.

До класичних фітогормонів належать п'ять класів (рис. 76):

- абсцизини;
- гібереліни;
- ауксини;
- цитокіни;
- етилен

У табл. 74 наведено представники п'яти класів фітогормонів.

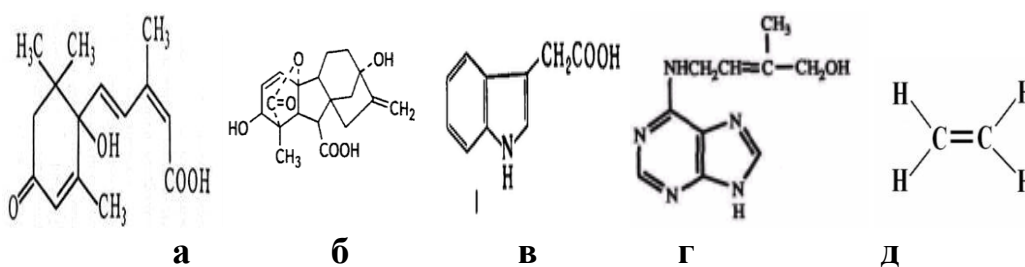


Рис. 74. Фітогормони: а) абсцизова кислота, б) гіберелова кислота, в) індоліл-3-оцтова кислота, г) зеатин, д) етилен

Відомими вченими у галузі вивчення фітогормонів є Ф. Вент, М. Холодний, В. Кенля, О. Кулаєва, В. Полевий, К. Дерфлінг, К. Ситник та ін. Першою групою серед фітогормонів був виявлений ауксини (1934– 1939 рр.), другою – гібереліни (1941 – 1954 рр.), третьою – цитокініни (1956 – 1964 рр.), а останні – абсцизини і етилен (70-ті рр.). Уявлення щодо фітогормональної системи квіткових рослин сформувалось також на фоні бурхливого розвитку учення щодо медичної ендокринології тварин, однак, гормональна система

рослин є більш поліфункціональною, ніж у тварин, принциповими особливостями фітогормонів є наступні:

– фітогормони мають різну хімічну структуру: абсцизини та гібереліни належать до класу терпенів, хоча їх будова доволі різна: цитокініни – похідні азотистої основи пурину, а індоліл-оцтова кислота – індолу, а етилен – вуглеводнів, в той час як гормони тварин представлено двома класами – стероїдами і пептидами;

– фітогормони, як і гормони тварин, мають високу біохімічну активність навіть у малих концентраціях – близько 10^{-5} – 10^{-12} М, проте перші діють дистанційно – утворюються в одному місці, а впливають на процеси в інших тканинах й органах рослин, – в той час у тварин гормони синтезуються й діють в одних й тих самих органах, – це, ймовірно, пояснює те, що фітогормонів менше (п'ять), ніж гормонів тварин (більше двадцяти).

Розчини синтетичних фітогормонів для поверхневої обробки рослин використовуються у мікромольних концентраціях

Утворення фітогормонів відбувається за наступними схемами:

– абсцизинів – мевалонова кислота → ізопентанілпірофосфат → геранілпірофосфат або при розщепленні віолоксантину;

– гіберелінів – ацетат + мевалонова кислота → гераніл-гераніол-пірофосфат → каурен → гібереліни;

Абсцизини й гібереліни рослин є похідними сесквітерпенів

– цитокінінів – ізопентиніладенінрибозид → зеатинрибозид → ізопентиніладенін → зеатин → мевалонова кислота;

– ауксинів – триптофан → триптофанозалежні процеси: триптамін → IAA, або IAD, або IPK → індоліл-3-оцтова кислота.

IAA, IAD і IPK – це скорочені назви похідних індолу

– етилену – метіонін → в процесі перетворення метіоніну група $\text{CH}_3\text{-S}$ залишаються у тканині, CO_2 та NH_4 використовуються у відповідних процесах обміну рослин → етилен.

У табл. 75 наведено структуру деяких попередників фітогормонів, зокрема, абсцизинів та гіберелінів мевалонової кислоти, ауксинів – триптофану, етилену – метіоніну.

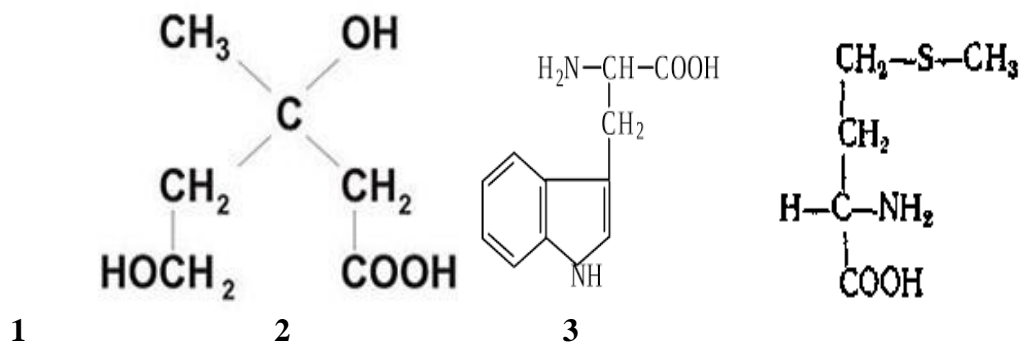


Рис. 75. Попередники або похідні фітогормонів: 1 – мевалонова кислота, 2 – триптофан, 3 – метіонін

У рослинах функціонує єдина фітогормональна система (рис. 76).

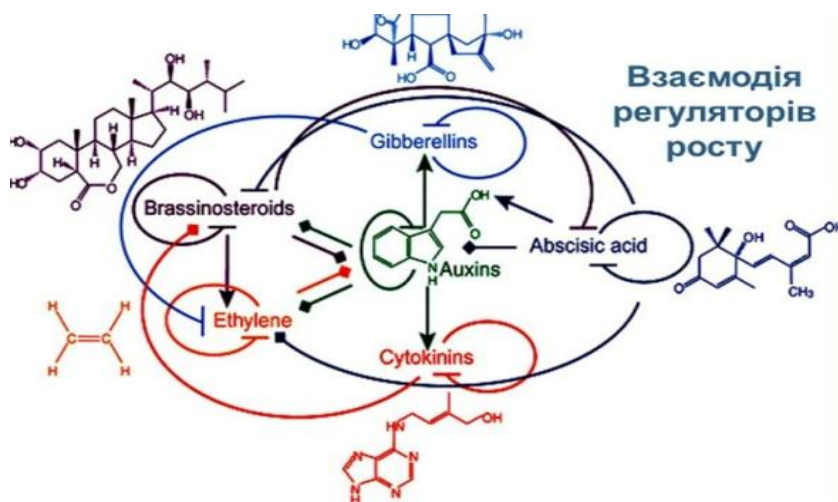


Рис. 76. Взаємодія фітогормонів – регуляторів росту рослин (з англ. мови: Auxines – ауксини, Gibberellines – гібереліни, Cytokinines – цитокініни, Ethylene – етилен, Abscisic acid – абсцизова кислота)

Фітогормони поділяють на активатори (ауксини, гібереліни та цитокініни) та інгібітори (абсцизова кислота та етилен) біохімічних процесів, пов'язані із ростом рослин, проте цей поділ є умовним, оскільки фітогормони впливають один на одний: так, індоліл-3-оцтова кислота індукуює синтез етилену й зеатину, дія гіберелінів супроводжується збільшенням вмісту індоліл-3-оцтової кислоти, а етилен збільшує вміст абсцизової кислоти.

Між фітогормонами є синергізм та антагонізм, в основі цих процесів лежить непряма дія, а саме, – вплив одного фітогормону на рівень іншого

Фітогормони впливають на хромосомний апарат клітини рослин, тобто на процес передачі *генетичної інформації* в нуклеїнових кислотах, зашифрованої у генетичному коді, на синтез специфічних протеїнів рослин.

Розглянемо *генетичні* механізми передавання сигналів фітогормонів у тканинах рослин, що виникають при взаємодії останніх із факторами генетичної регуляції у рослинах та полягають у класичній біохімічній схемі: фітогормональний комплекс – гіберелін + рецепторний протеїн → ДНК → мРНК → протеїн → ензим, що зв'язує фітогормони. Наприклад, кількість абсцизин-регульованих генів знаходиться під контролем активаторів транскрипції / інгібіторів – PYR/SnRK₂, гіберелін-регульованих – GID/GARE, цитокінін-регульованих – SKP1 /RRA, ауксин-регульованих – ARF /Aux/IAA, етилен-регульованих – EREBP /CTR₁.

Розглянемо детальніше кожен з класів фітогормонів.

Ауксини – це похідні індолу, що володіють однаковою активністю із індолілоцтовою кислотою. Прийняті умовні скорочення ауксинів: індолілоцтова кислота – ІОК; 5-оксіндолілоцтова кислота – 5-ОІОК, α -нафтілоцтова кислота – α -НОК; 2,4-дихлорфеноксоцтова кислота – 2,4-Д; 2,4-дихлорфенол – 2,4-ДХФ; 2,4,5-трихлорфеноксоцтова кислота – 2,4,5-Т; 2-метил-4-хлорфеноксоцтова кислота – 2М4Х; індолілацетальдегід – ІААльд; індолілетанол (триптофол) – Т-ОН; індолілацетонітрил – ІАН, індолілпіровиноградна кислота – ІПВК; індолілацетиласпарагінова кислота – ІААсп; глюкобрасицин – ГБр; метиловий ефір ІУК – Ме-ІУК; індолілмасляна кислота – ІМК; тіамінпірофосфат – ТПП тощо.

До природних ауксинів рослин належить індолілоцтова кислота, інші – синтетичні аналоги

Джерелом утворення *природного ауксина* – ІОК – є амінокислота триптофан, що відбувається двома шляхами: через ІПВК або через Т-NH₂. а розщеплення ІОК відбувається за дії ензиму ІОК-оксидази.

Ензим ІОК-оксидаза є іденсичним за дією із ензимом пероксидаза, що вказує на наявність у рослинах ізозиму пероксидази – ізопероксидази

Окиснення ІОК відбувається поза участі H₂O₂. Крім ІОК, ензим ІОК-оксидаза здійснює окиснення аліфатичних аналогів ІОК таких як 5-ОІОК і ІМК. Пероксидази можуть окиснювати за участі O₂ також інші сполуки, зокрема, гідрохінони.

До *синтетичних ауксинів* належать: ауксини індольного ряду, ауксини типу фенілоцтової, фенолоцтової та бензойної кислоти, а також антиауксини – це сполуки, що конкурують із ІОК за місця зв'язування із рецептором на поверхні біомембрани клітин рослин, зокрема, 2,4-дихлоранізол (похідне 2,4-Д) і п-ХФІМК.

Гібереліни – це похідні дитерпеноїдів, зокрема, гіббану, кауранеу, каурену, гібереллану та C19-гібберелінів, які складаються із тетрациклічних карбонових кислот.

Серед *природних гіберелінів* розрізняють вільні, зв'язані та кон'юговані форми. У кон'югованих гіберелінах поєднані міцним зв'язком із низькомолекулярними сполуками, виділено наступні їх типи: О-ацетати, н-пропілові складні ефіри, О-β-D-глюкопіранози (глюкозиди). Кон'югати гіберелінів утворюються у рослинах як продукти природних та синтетичних форм.

Місцем локалізації гіберелінів є хлоропласти та вакуолі клітин рослин

Індивідуальні гібереліни позначають символом ГА або символ А з номером (A_n), який присвоюється кожному новому представнику цього класу фітогормонів за мірою ідентифікації. Так, на даний час за допомогою тонкошарової хроматографії виявлено не менше 62 сполук. Гібереліни виявлено спочатку у грибі *Gibberella Fujikuroi* роду *Fusarium*, а пізніше – у вищих рослинах і папоротях, тому нумерація гіберелінів є наступною:

- гібереліни грибного походження – A₂, A₁₀, A₁₁, A₁₄, A₃₅, A₄₀, A₄₁, A₄₂, A₄₇, A₅₆, A₅₇;
- гібереліни вищих рослин – A₅, A₆, A₈, A₁₇, A₁₈, A₁₉, A₂₀, A₂₁, A₂₂, A₂₃, A₂₆, A₂₇, A₂₈, A₂₉, A₃₀, A₃₁, A₃₂, A₃₃, A₃₄, A₃₅, A₃₈, A₃₉, A₄₃, A₄₄, A₄₅, A₄₆, A₄₈, A₄₉, A₅₀, A₅₁, A₅₂, A₅₃, A₅₈, A₅₉, A₆₀, A₆₁, A₆₂;
- гібереліни грибів та вищих рослин – A₁, A₃, A₄, A₇, A₈, A₁₂, A₁₃, A₁₅, A₁₆, A₂₄, A₂₅, A₃₇, A₅₄, A₅₅.

Гібереліни також систематизують як за ступенем окисненості кільця А, так за ступенем гідроксилювання. Так, C₂₀-гібереліни групуються за ступенем окисненості C₂₀-атома кільця А: від –CH₃-групи до –COOH-групи, а C₁₉-гібереліни – за ступенем ненасиченості кільця А при однакових –ОН-замісниках. Похідними гіберелінів є 3-оксигібберелліни та 3-дезоксигібберелліни: попередником перших є A₁₄-альдегід, а других – A₁₂-альдегід. Виявляють гібереліни після тонкошарової хроматографії, в якості виявників використовують розчин 5 % H₂SO₄ в етанолі при ультрафіолетовому світлі, гібереліни в цих умовах флуоресціюють відповідними кольорами (рис. 18).

Табл. 18. Кольори деяких гіберелінів в процесі флуоресценції на пластинах для тонкошарової хроматографії

<i>Гіббереллін</i>	<i>Колір</i>
A ₅ , A ₈ , A ₂₉ , A ₃₁	Синій
A ₇ , A ₂₂ , A ₃₀ , A ₃₅	Жовтий
A ₉ , A ₁₆ , A ₃₄ , A ₃₈	Бурий
A ₁₉ , A ₂₇ , A ₃₂	Червоний
A ₄₉ , A ₅₈	Жовтий

Синтетичні препарати гібереліну отримують із вищезазначеного фітопатогенного гриба та інших шляхом мікробіологічного синтезу. При культивуванні грибів-продуцентів гіберелінів у рідких середовищах у ензиматичних процесах в якості джерел N ефективними є амонійні солі амоній та борошно, а в якості джерел енергії використовують сахарозу або мальтозу.

Цитокініни – це похідні N-вмісної основи пурину в якому –NH₂-група при С6- атомі заміщена на відповідні функціональні групи. Сполуки, що належали до цього класу фітогормонів, були об'єднані під загальною назвою «кініни», проте, оскільки у біохімії тварин термін «кініни» використовується для інших сполук – поліпептидів, то нині загальновизнаним є термін «цитокініни».

Місцем локалізації цитокінінів є цитоплазма та нуклеїнові кислоти

Синтетичні цитокініни отримують із стеблевого каллусу тютюну. Одним з представників цитокінінів – 6-фурфуріламінопурин, або кінетин, – утворюється у ДНК за умов її руйнування шляхом автоклавування у кислому середовищі. Інший представник цієї групи фітогормонів – пурин, або зеатин, – виділений з насіння кукурудзи, повна назва цієї сполуки – 6-(4-окси-3-метил-транс-2-бутеніламіно)-пурин. Родинною до зеатину сполукою є 6-(3-метил-2-бутеніламіно)пурин, присутній у багатьох видах рослин та виділений з культури фітопатогенної бактерії *Corynebacterium fascians*. Цитокініни виявлено також у складі тРНК амінокислот, зокрема, Ser і Tyr, проте, роль тРНК як джерела утворення вільних фітогормонів цитокінінового ряду у рослин не доведена.

Абсцизини належать до класу терпенів, зокрема, до типу сесквітерпенів, попередником яких є ізопентенілпірофосфат, який, в свою чергу, утворюється із мевалонової кислоти, та є джерелом утворення фотосинтетичних пігментів – каротиноїдів.

Природні сполуки, які є близькими до АБК, розглядають як продукти руйнування каротиноїдів

До представників природних абсцизинів належить абсцизова кислота (АБК), а до їх похідних – продукти руйнування каротиноїдів: 2-транс-АБК, лоліолід, теаспірон, волміфоліол, квізон тощо.

До синтетичних абсцизинів належать нор-абсцизова кислота, абсцизовий спирт, абсцизовий альдегід, а також нітрил-2-транс-АБК, α -іонілаеноцтова кислота, 4-транс- β -іоніладенетанол, 2-епокси- β -іоніладенетанол тощо.

У рослинах, крім класичних фітогормонів, виявлено сполуки, які володіють **фітогормональною дією**

Виявлено фітогормональну дію таких сполук як:

- брасиностероїди;
- жасмонати;
- саліцинати.

Перше повідомлення про існування у рослинах **жасмонатів** зробив Дж. Мітчелл у 1970 р. Брасиностероїди, або брасини – це ліпідоподібні сполуки, основу яких складає ізопрен (рис. 77).

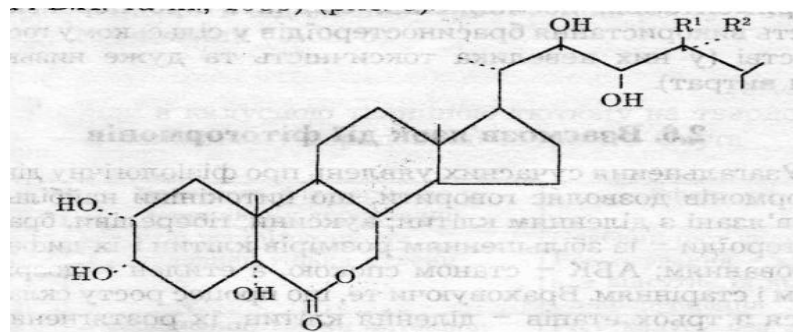


Рис. 77. Загальна біохімічна структура брасинів рослин

Сьогодні в рослинних тканинах визначено понад 60 подібних до брасинолідусполук, попередником утворення яких є терпеноїд кампестерол. Брасини впливають на активність низки генів, експресія яких викликається при перенесенні етильованих проростків на світло, їх рецептор складається з 1196 залишків амінокислот, локалізований на зовнішньому боці біомембрани. Також брасини підвищують стійкість рослин до несприятливих чинників довкілля, тому їх розглядають як перспективну групу фітогормонів для рослинництва, у цьому напрямку виявлено ефективність комбінацій брасинів із гіберелінами, етиленом і цитокінінами. Виявлено сильний синергетичний ефект брасинів та ауксинів, який виникає при екзогенній обробці рослин спочатку розчином брасинів, а потім ауксинів. При обробці рослин в іншій послідовності синергізм не простежується.

Предстаником жасмонатів у рослинах є жасмонова кислота та її ефір – метилжасмонат. Безпосереднім попередником утворення жасмонової кислоти є метиленфітостерол, який перетворюється до кампестеролу. У процесі синтезу жасмонатів активується пептид, що складається з 18 амінокислот, – системін, який утворюється при пошкодженні рослин комахами і патогенами та переноситься по флоемі у непошкоджені ділянки рослин, де зв'язується з рецепторами біомембрани та активує жасмонозалежні гени, причому активація синтезу жасмонатів у відповідь на низку стимулів відбувається за участю Ca²⁺-кальмодулінового шляху сигнальної трансдукції.

Салицилати – це речовини фітогормональної дії, що належать до похідних фенольних сполук, найвідоміший їх представник саліцилова кислота, попередником утворення якої є ароматична амінокислота Phe, здатна передавати сигнал про зараження рослин патогенами. Саліцилова кислота бере участь у формуванні імунітету у рослин, відіграє роль в адаптивних метаболічних реакціях, підвищує стійкість рослин до деяких інфекцій. Одночасно із підвищенням вмісту салицилатів активується утворення фітоалексинів, що пригнічують розвиток патогенного процесу в рослині внаслідок активації SAR-генів, продуктами яких є PR-протеїни.

Зазначимо, що у регулюванні складного ростового процесу рослин активну участь беруть фенольні сполуки, які мають цитокінінову та ауксинову активність, зокрема, бензойна, корична і кофейна кислоти, а також деякі вітаміни, зокрема, тіамін, аскорбінова та нікотиновакислота (рис. 78).

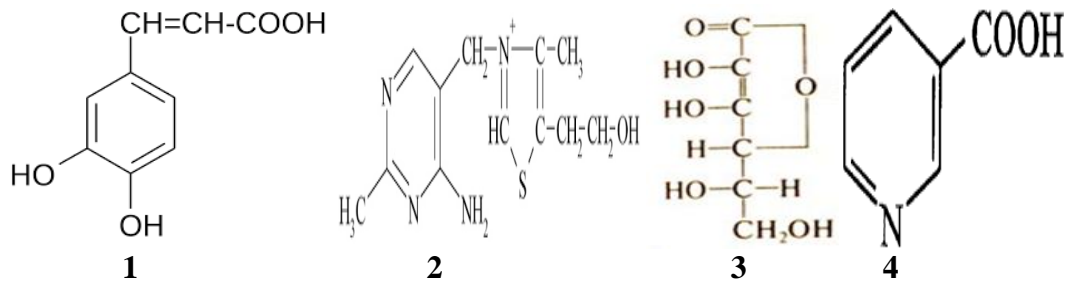


Рис. 78. Сполуки нефітогормональної природи: кофейна кислота – 1, тіамін – 2, аскорбінока кислота – 3, нікотинова кислота – 4

Серед синтетичних регуляторів росту рослин є ретарданти та пестициди, що є дуже різноманітними за хімічною будовою сполуками, асортимент яких постійно розширюється, це, наприклад, івін, зеастимулін, агростимулін, радостим, реаком тощо.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ЧАСТИН I та II:

1. Які фактори впливають на рослини в процесі агропромислового виробництва?
2. Що розуміють під ерміном «стрес» рослин?»
3. З яких молекулярних компонентів складається клітина рослин?
4. Які органели належать до двомембранних?
5. Які існують механізми регуляції метаболівму у клітині рослин?
6. Які існують механізми регуляції метаболівму у позаклітинному середовищі рослин?
7. Які чотири класи реакцій складають хімічні перетворення органічних сполук у клітині рослин?
8. Складовими яких біомолекул рослин є макроелементи?
9. До складу яких ензимів входить Кобальт?
10. Які сполуки є представниками альдогексоз у рослинах?
11. Які органічні кислоти належать до дикарбонових?
12. Який луг використовують для визначення моносахаридів рослин?
13. За якою схемою утворюється яблучна кислота при окисненні моносахаридів у рослинах?
14. Які ензими беруть участь у реакціях ізомеризації моносахаридів у рослинах?
15. За участі якого хімічного зв'язку поєднуються між собою моносахариди у рослинах?
16. Який реактив використовують для кількісного визначення моносахаридів?
17. Із залишків яких моносахаридів складається рафіноза рослин?
18. З яких хімічних компонентів складається крохмаль рослин?
19. На які види сполук за функцією поділяються ліпіди рослин ?
20. Які вищі жирні кислоти рослин належать до насичених?
22. Яка кількість атомів Карбону притаманна вищим жирним кислотам рослин ?
23. Яка вища жирна кислота містить 18 атомів Карбону та 2 подвійних зв'язка ?
24. З яких компонентів складаються рослинні олії ?
25. За якими показниками визначають якість олій в процесі їх зберігання ?
26. Яка хімічна реакція відбувається у складі вищих жирних кислот при гідрогенізації рослинних олій ?
27. Які типи гліколіпідів належать рослинам ?
28. Які нітрогеновмісні спирти є компонентами фосfolіпідів рослин ?
29. Які класи фосfolіпаз існують у рослинах ?
30. Яка хімічна сполука є основою аліфатичного ланцюга терпенів рослин ?

31. Яку хімічну будову має ліпідорозчинна сполука – фотосинтетичний пігмент хлорофіл ?
32. В яких органелах клітини рослин утворюються протеїногенні амінокислоти ?
33. На чому базуються реакції трансамінування у рослинах ?
34. Що таке аміни та амідні рослин ?
35. Які амінокислоти є компонентами трипептидуглутатіону у рослинах ?
36. Які сполуки належать до пептидів рослин ?
37. Які типи простих протеїнів існують у рослинах ?
38. Що таке простетичні групи протеїнів рослин ?
39. Який реактив використовують для визначення вмісту протеїнів у рослинах ?
40. Які азотисті основи є компонентами рибонуклеїнових кислот рослин ?
41. Які функції належать нуклеотидам рослин, крім структурної ?
42. В якій органелі клітини рослин містяться хромосоми ?
43. Що таке генетичний код ?
44. Які причини мутацій відбуваються у рослинах найчастіше ?
45. Що таке геном рослин ?
46. Які класи хімічних сполук належать до сполук вторинного походження у рослинах ?
47. Яку функцію у рослинах виконують фенольні сполуки ?
48. Які попередники тритерпенів існують у рослинах ?
49. Які циклічні сполуки є компонентами хімічної структури справжніх алкалоїдів рослин?
50. Які фенольні сполуки належать до О-глікозидів рослин ?
51. Яка кислота є компонентом ціаногенних глікозидів у рослинах ?
52. Які принципові відмінності фітогормонів ?
53. За якою схемою відбувається утворення цитокінінів у рослинах ?
54. Яка класична схема механізму передавання сигналів фітогормонів?
55. Які біомолекулиналежать до сполук фітогормональної дії ?

ЧАСТИНА ІІІ. ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ РОСЛИН

ГЛАВА 3. Основи метаболізму рослин та механізми його регуляції

3.1. Основи метаболізму рослин

Метаболізм рослин, або *обмін речовин*, – це сукупність усіх послідовних, координованих і контрольованих (ензиматичних та/або неензиматичних) змін у складі біомолекул, що відбуваються у двох протилежних та одночасних процесах – синтезі (анаболізмі, або асиміляції) і розщепленні (катаболізмі, або дисиміляції).

Координація і контроль метаболічних процесів у рослинах відбувається за участі біомембранної, генетичної та фітогормональної систем

Процеси синтезу здійснюються із використанням *енергії*, а розщеплення – із її вивільненням: анаболічні шляхи дають змогу рослинній клітині використовувати енергію макроергічних сполук для синтезу органічних сполук, а катаболічні шляхи мають протилежний напрям.

Енергія у клітинах рослин міститься у фосфорильованих нуклеотидах – нуклеотидах, до яких приєднана фосфатна група

На рис. 79 зображені *енергетичні* взаємозв'язки між протилежними стадіями метаболізму: енергія, вивільнена у ході катаболічних процесів, використовується для анаболічних процесів: $ADP + HPO_4^{2-} \leftrightarrow ATP$, $NAD^+ \leftrightarrow NADH_2$, $NADP^+ \leftrightarrow NADPH_2$, $FAD \leftrightarrow FADH_2$.

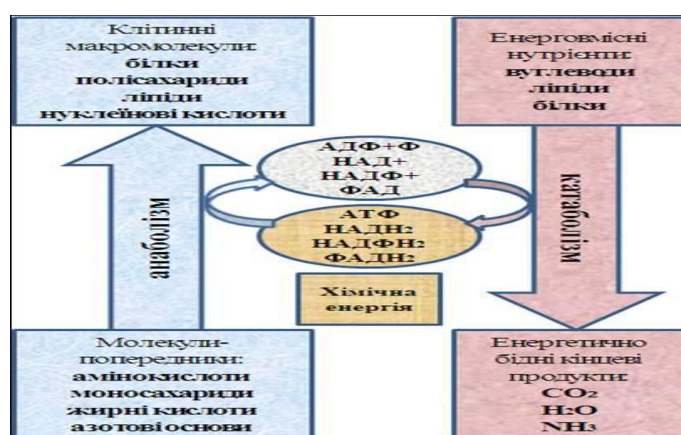


Рис. 79. Енергетичні взаємозв'язки між катаболічними та анаболічними шляхами метаболізму. *Примітка:* у тексті Ф позначений як HPO_4^{2-} , а $NADH_2$, $NADPH_2$, $FADH_2$ – на латині)

Метаболічні шляхи можуть бути прямими, розгалуженими, циклічними або спіральними (рис. 80), закінчуються утворенням відповідних сполук – *метаболітів*.

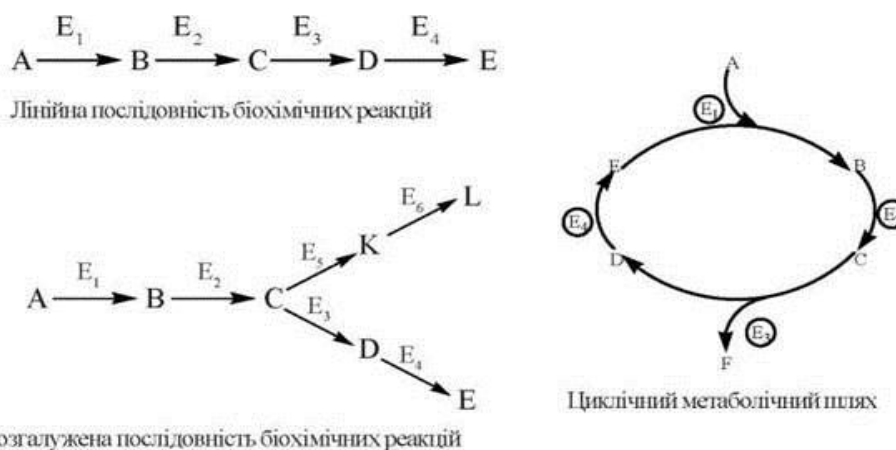


Рис. 80. Схема типів напрямку метаболічних шляхів у рослинах

У табл. наведено приклади метаболічних шляхів у рослин (табл. 19).

Табл. 19. Назва та приклад метаболічного шляху у рослинах

<i>Назва метаболічного шляху</i>	<i>Приклад метаболічного шляху</i>
Лінійний	Гліколіз
Розгалуджений	Гліоксилатний цикл
Циклічний	Цикл трикарбонових кислот
Спіральний	Окиснення жирних кислот

Більша частина хімічних перетворень біомолекул рослин здійснюється в *ензиматичних* реакціях за участю ензимів – високоспецифічних протеїнів, щонають високу специфічність до відповідних субстратів, діють у певній послідовності, прискорюють сотні реакцій перетворення біомолекул, – у $10^5 - 10^{17}$ разів швидше, порівняно із *неензиматичними*.

Одночасне утворення і розщеплення біомолекул призводило б до даремного витрачання енергії у рослині, тому для запобігання цьому в клітині є механізми взаємного регулювання послідовності метаболічних шляхів: у випадку активування синтетичних реакцій – реакції розщеплення пригнічуються. Хоча процеси синтезу і розпаду, наприклад, піруват ↔ глюкоза, відбуваються за участі одних і тих же ензимів, проте останні локалізуються у різних клітинних компартментах клітини: β-розщеплення жирних кислот відбувається у мітохондріях та пероксисомах, тоді як їхній синтез – у цитозолі. До неензиматичних реакцій належать перетворення коензимів, які за хімічною структурою належать до нуклеотидів, а також водонерозчинних вітамінів.

У табл. 20 наведено метаболічні цикли вуглеводів, ліпідів та амінокислот у клітинах органів тварин, що розглянуті нами на сторінках даного навчального посібника.

Табл. 20. Метаболічні цикли вуглеводів, ліпідів та амінокислот у клітинах рослин

<i>Цикл</i>	<i>Біохімічна суть</i>
<i>Дихання</i>	
Окиснювальне фосфорилування	Синтез АТФ
Цикл трикарбонних кислот	Ацетил-СоА → 2 CO ₂
<i>Розщеплення вуглеводів</i>	
Гліколіз	Глюкоза → піруват
Молочно-кисле бродіння	Глюкоза → лактат + АТФ
Надходження гексоз у гліколіз	Фруктоза, маноза, галактоза → глюкозо-6-фосфат
Піруватдегідрогеназна реакція	Піруват → ацетил-СоА
Петозофосфатний цикл	Глюкозо-6-фосфат → пентозофосфати + NADPH
<i>Синтез вуглеводів</i>	
Глюконеогенез	Проміжні сполуки циклу трикарбонних кислот → глюкоза
Синтез глікогену	Глюкозо-6-фосфат → глюкозо-1-фосфат → глікоген
Гліоксилатний цикл	Ацетил-СоА + NAD ⁺ → сукцинат + NADH ₂ + СоА
Глюкозо-аланіновий цикл	Глюкоза → піруват → аланін → глюкоза
<i>Розщеплення ліпідів</i>	
β-окиснення жирних кислот	Жирні кислоти → ацетил-СоА
Окиснення кетонних тіл	β-гідроксибутират → ацетил-СоА → CO ₂ у циклі трикарбонних кислот
Гліоксилатний цикл	Ліпіди → вуглеводи
<i>Синтез ліпідів</i>	
Синтез жирних кислот	Ацетил-СоА → жирні кислоти
Синтез триацилгліцеролів	Ацетил-СоА → жирні кислоти → триацилгліцероли
Синтез фосfolіпідів	Жирні кислоти → фосfolіпіди
Синтез кетонних тіл	Ацетил-СоА → ацетоацетат, β-гідроксибутират
<i>Метаболізм амінокислот та нуклеотидів</i>	
Розщеплення амінокислот	Амінокислоти → ацетил-СоА → проміжні сполуки циклу трикарбонних кислот
Синтез амінокислот	Проміжні метаболіти → амінокислоти
Синтез нуклеотидів	Амінокислоти → пурини, піримідини

Метаболічні процеси у рослинах регулюються на клітинному та міжклітинному (позаклітинному) рівнях.

3.2. Принципи регуляції метаболізму рослин

У рослинах виділяють два основних взаємопов'язаних принципа регуляції метаболізму:

- клітинна регуляція: мембранна та генетична;
- позаклітинна, або міжклітинна: біосигналізуюча та фітогормональна.

Мембранна регуляція полягає в участі біомембран клітин рослин у хімічних перетвореннях. Біомембрани вкривають органели (ядро, ендоплазматичний ретикулум, мітохондрії, хлоропласти) та усі поверхню клітини рослин (рис. 2), до їх біохімічних властивостей належать:

1) *бар'єрна* – мембрани визначають зовнішні межі клітин рослин, а також розділяють внутрішній об'єм клітини на окремі ділянки, розмежовуючи у такий спосіб їхні компоненти та біохімічні процеси, що в них відбуваються;

2) *транспортна* – мембрани регулюють рух, або переміщення, хімічних сполук (як органічних, так і неорганічних) через клітину та позаклітинне середовище, а також між внутрішньоклітинними органелами та внутрішньоклітинним середовищем.

Рух хімічних сполук через біомембрани залежить від їх хімічної природи, для однієї і тієї ж сполуки існують наступні напрями транспорту (рис. 81):

- уніпорт – транспортується одна сполука;
- симпорт – дві сполуки у спільному напрямку;
- антипорт – дві сполуки у протилежних напрямках.

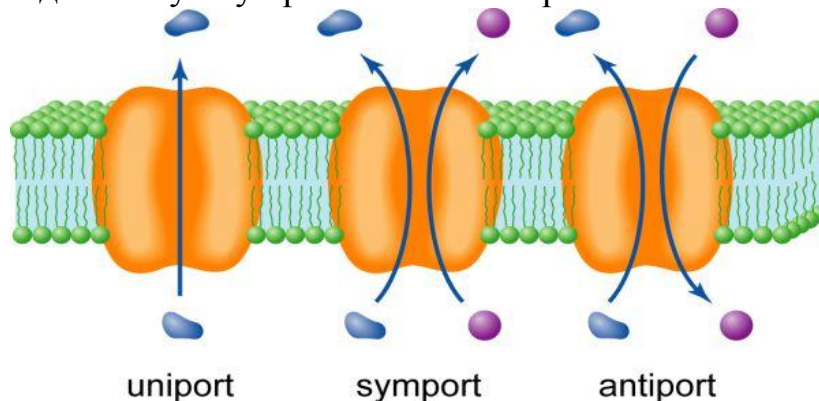


Рис. 81. Напрями транспорту сполук через біомембрани

Переміщення хімічних сполук у рослинах здійснюється за участі специфічних мембранних протеїнів, що пронизують подвійний шар ліпідів, – транспортерів, або пермеаз, – двома основними шляхами (рис. 82):

– за градієнтом концентрації – пасивний транспорт – шляхом простої дифузії, за участі комплексу протеїн-каналу або протеїн-переноснику, а також за умов полегшеної дифузії;

– проти градієнту концентрації – активний первинний або вторинний транспорт) – за участі енергії у вигляді АТФ – через помпи, або насоси, причому рух хімічних сполук усередину клітини за цим шляхом транспортування має назву ензоцитоз (піно- або фагоцитоз), а назовні – екзоцитоз.

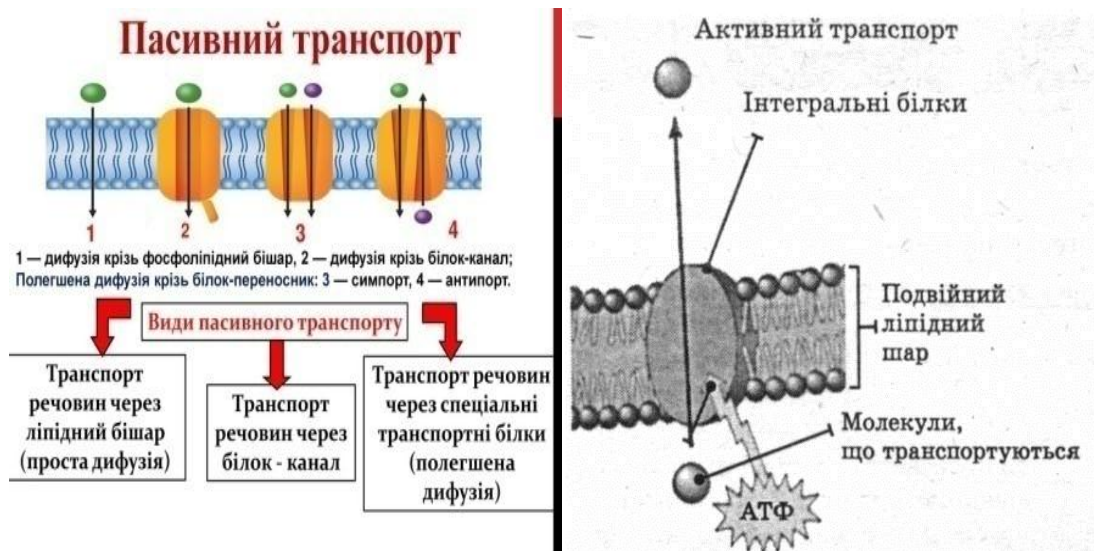


Рис. 82. Шляхи транспорту хімічних сполук через біомембрани клітини у рослинах

3) **контактна** — взаємодія між хімічними сполуками як усередині клітини, так між клітинами.

Клітини рослин постійно обмінюються між собою інформацією щодо динаміки вмісту в них хімічних сполук та активності ензимів завдяки наявності специфічних протеїнів-рецепторів на зовнішньому боці плазматичних мембран (рис. 83), наслідком чого є формування хімічної відповіді у вигляді метаболічних змін.

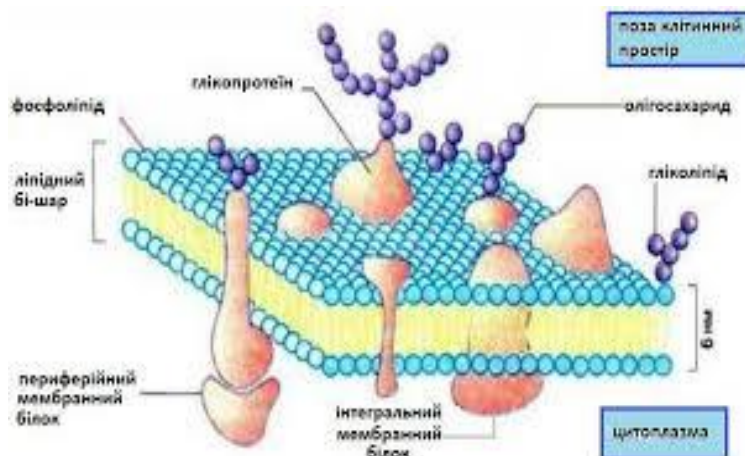


Рис. 83. Зовнішня біомембрана як місце локалізації рецепторів хімічних позаклітинних сигналів у рослинах

Генетична, або інформаційна, регуляція метаболізму рослин полягає у перетворенні нуклеїнових кислот (ДНК та РНК) та реалізації генетичного матеріалу (послідовності нуклеотидів), що здійснюється в ядрі, цитозолі та рибосомах клітини у наступній послідовності:

ДНК → РНК → протеїни

Як раніше згадувалось, головною одиницею інформації щодо послідовності, що міститься (або є закодованою) в *хромосомах* ДНК рослин, необхідною для синтезу протеїнів, – є *ген*. У хромосомах ДНК налічується тисячі генів, поєднаних міжгенними ділянками: ділянки ДНК, що приймають участь у передаванні генетичної інформації, мають назву екзони, а ті, що не приймають, – інтрони. У нуклеотидних послідовностях ДНК закодована генетична інформація про первинні структури РНК та протеїнів. Існує три основних біохімічних процесів, пов'язаних із передаванням генетичної інформації у клітинах, – реплікація, транскрипція та трансляція.

До біохімічних механізмів генетичної регуляції метаболізму у клітинах рослин належать:

- 1) метаболізм ДНК;
- 2) метаболізм РНК;
- 3) метаболізм протеїнів.

Біосигналізувальна регуляція метаболізму включає набір механізмів, за допомогою яких координується клітинний цикл рослин.

*Процес передавання позаклітинної хімічної інформації має назву
трансдукція*

Позаклітинна трансдукція підпорядковується *фітогормональному* принципу метаболізму рослин, який полягає в перебігу метаболічних процесів та способів їхнього регулювання за участю фітогормонів або сполук фітогормональної дії на рівні різних типів тканини рослин. Здатність клітини рослин адекватно відповідати на позаклітинні сигнали на різних стадіях клітинного циклу є основою їх гомеостазу, а порушення цього процесу призводять до патологічних метаболічних станів. Трансдукція молекулярних сигналів з позаклітинного середовища усередину клітини є надзвичайно специфічним процесом, – специфічність досягається завдяки високій відповідності (комплементарності) сигнальних сполук та рецепторів.

Хімічні сполуки, що сприймають позаклітинні сигнали та передають їх усередину клітин рослин, мають загальну назву «трандуктори»

Реалізація позаклітинних хімічних сигналів у клітині рослин здійснюється у три стадії:

- сприйняття – розпізнавання сигналу клітиною-мішенню;
- передача – перетворення позаклітинного сигналу;
- відповідь – динаміка швидкості перебігу хімічних реакцій.

У рослинах трансдуктори поділяються на наступні головні типи:

- рецепторні ензими та рецепторні протеїни.

Один з типів рецепторних ензимів має назву MAPK (*Mitogen-activated Protein Kinase*), тобто мітоген активованих ензимів протеїнкіназ, які чутливі до наявності амінокислот *Ser* і *Thr*.

Мітогенами називають позаклітинні сигнали, що викликають мітоз та поділ клітин рослин

Ензими протеїнкінази здійснюють реакцію фосфорилування специфічних протеїнів у точно визначені інтервали часу, тобто поділ клітини рослин є регульованим. Ці ензими складаються з регуляторної субодиниці – цикліну – та каталітичної субодиниці – циклінозалежної протеїнкінази (ЦЗК, від англ. CDK, *-dependent proteinkinase*).

Регулювання клітинного циклу ензимами протеїнкіназами є кінцевим результатом біосигналізуючого принципу метаболізму у рослинах

Існує чотири механізми регулювання активності ензимів протеїнкіназ: фосфорилування чи дефосфорилування, розщеплення та синтез циклінів й ЦЗК, а також дія ЦЗК-інгібіторних протеїнів.

Клітинний цикл рослин відбувається у не у хромосомах, а стосується всієї клітини

Мітоз триває близько години та закінчується цитокінезом, а інтерфаза – це період, у якому відбувається ріст й підготовка до поділу клітини, що пов'язано із деконденсацією (розкручуванням) хроматину у хромосомах ядра, що триває лише протягом постмітотичного періоду, а далі хромосоми переходять до ділення, після чого відбувається процес конденсації (скручування) хромосом клітини рослин.

З'ясування механізмів регуляції клітинного циклу, які визначають здатність клітин рослин до поділу, було здійснено Л. Гартвеллом, Т. Хантом та П. Нерсом у 2001 р. (L.Gartvell, T. Xant, P. Nerson «Відкриття ключових регуляторів клітинного циклу»).

До іншого типу рецепторних ензимів належить ензим гуанілатциклаза, що здійснює синтез циклічного GMP (гуанозинмонофосфату) із GTP (гуанозинтрифосфату), причому суттєво відмінним типом гуанілатциклази є ензим NO-синтеза, що здійснює перетворення амінокислоти аргініну за допомогою NADPH за присутності іонів Ca^{2+} до аміду цитруліну. До рецепторних протеїнів належить кальмодулін, який чутливий до так званих «вторинних месенджерів» трансдукції – іонів Ca^{2+} , який функціонує також як інтегральна субодиниця ензимів родини Ca^{2+} -кальмодулінозалежних протеїнкіназ (CaM-кінази I-IV).

У рослинах також наявна двокомпонентна система реагування на фітогормон етилен ($CH_2=CH_2$), – *Ser-Thr*-протеїнкіназа, яка належить до

RLK(від англ. *Receptor-Like-Kinases*), тобто рецептороподібнихкіназ, у цитоплазматичній мембрані.

Сигнали від пептидів та брасиностероїдів передають рецептороподібніпротеїнкінази,що каталізують реакцію перенесення фосфорильної групи від АТФ до протеїнів

Загалом, до цієї групи протеїнів належать більше 30 ензимів та 80 пептидів, а також похідні ароматичних амінокислот;

– фітостероїдні рецептори, до яких належать фітогормони жасмонова кислота,індоліл-3-оцтова кислота та брасинолід;

– воротні, або керовані, канали зовнішньої біомембрани, які у відповідь на різноманітні подразники забезпечують регульований шлях до переміщення неорганічних іонів: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- .

Кінцевим підсумком дії трансдукторів рослин є підвищення транскрипції специфічних генів;

4) **репаративна** – мембрани відновлюють свою цілісність після порушення, завдяки чому в процесі функціонування дві мембрани можуть:

- злипатися в процесі адгезії;
- ділитися – в процесі поділу.

Мембрани здатні утримувати хімічні сполуки у всередині клітини рослин та, водночас, забезпечувати виділенняостанніх з клітини

Також за тривалої дії на рослин концентрації розчинів препаратів: гіпертонічних, ізотонічних або гіпотонічних відбуваються зміни структури клітин рослин, що є наслідком молекулярних модифікацій їхніх мембран (рис. 84).



Рис. 84. Структурні зміни клітинних мембран рослин залежно концентрації розчинів хімічних препаратів

Трансдуктори позаклітинних сигналів у рослинах за хімічним походженням є поліпептидами й продуктами модифікації амінокислот, а також мембранними ліпідами.

ГЛАВА 4. Ензими рослин

4.1. Характеристика та структура ензимів рослин

Ензими (інша назва "ферменти"), – це сполуки, що володіють каталітичною активністю, що мають протеїнову природу. Життєдіяльність рослин підтримується завдяки ензиматичному каталізу хімічних реакцій. Каталіз – це зміна швидкості хімічної реакції у бік прискорення, що має важливе значення для метаболізму рослин.

Ензими впливають на швидкість відповідних хімічних реакцій, а не на їхню рівновагу

Рівновага хімічної реакції – це метаболічний стан, при якому концентрація субстратів, реагентів та продуктів ензиматичної реакції не змінюється. Ензими, кількісно не змінюючись, суттєво підвищують швидкість специфічних хімічних реакцій.

Ензими володіють визначною *специфічністю* по відношенню до субстратів ензиматичної реакції.

Субстрат ензиматичної реакції – це молекула, яка підлягає каталітичним перетворенням за дії відповідного ензиму

Продукт ензиматичної реакції – це молекула, яка утворюється в ензиматичній реакції за дії відповідного ензиму

Під специфічністю розуміють здатність ензимів розрізняти субстрати для ензиматичної реакції та каталізувати перетворення одного або групи подібних за будовою субстратів. Існує декілька видів специфічності ензимів:

- *абсолютна* – властивість ензиму каталізувати перетворення лише одного субстрату;
- *відносна* – властивість ензиму каталізувати перетворення подібних за будовою субстратів;
- *стереоспецифічність* – властивість ензиму каталізувати перетворення стереоізомерів одного стереохімічного ряду.

Кожен ензим каталізує специфічну реакцію, тому для функціонування кожної клітини необхідні тисячі ензимів. Різноманітність ензимів, їхня специфічність до регуляторних впливів зумовлюють здатність клітин вибірково знижувати активаційні бар'єри, що важливе для ефективного регулювання клітинних процесів. Функціонування ензимів забезпечується специфічними умовами, у яких необхідні реакції відбуваються з великою швидкістю. Наприклад, тріозофосфатізомераза прискорює перебіг відповідної хімічної реакції у 10^9 разів, сукциніл-СоА-трансфераза – 10^{13} разів і т.д.

Енергія зв'язування постачає енергію для каталізу та визначає також специфічність ензиму

Під дією численних слабких взаємодій з субстратом, що виникають у разі його зв'язування, конформаційних змін зазнає і сам ензим, – це явище називають *індукованою відповідністю*. Механізм цього явища запропонував Даніел Кошланд у 1958 р. Індукована відповідність забезпечує оптимальне для ефективного каталізу розташування специфічних функціональних груп ензиму.

Офіційною одиницею ензимів в системі СІ є *катал* (кат) – це така кількість ензиму, яка каталізує перетворення 1 моль субстрату реакції за 1 с.

Катал показує досить високу ензиматичну активність, яка при сучасному аналізі рослин виявити не можливо, тому активність ензимів на практиці виражають в частках катал – мікрокатал (мккат), нанокатал (нкат).

Широке розповсюдження має також позасистемна одиниця $E (U)$ – це така кількість ензиму, яка за оптимальних умов каталізує перетворення 1 мкмоль субстрату за 1 хв (мкмоль /хв.).

Питома активність ферменту – це кількість одиниць ензиму у перерахунку на 1 мг протеїну в ензиматичному препараті або числом кат на 1 мг протеїну.

Молекулярна, або стандартна активність ензиму – це кількість молекул субстрату, яка перетворюється 1 молекулою ензиму за 1 хв. ензиматичної реакції.

Існують загальні принципи кількісного визначення активності ензимів:

- за швидкістю накопичення у реакційному середовищі продукту реакції;
- за швидкістю зменшення вмісту субстрату реакції в реакційному середовищі.

Визначення активності ензимів рослин, зазвичай, здійснюють при температурі не більше 35 °С.

Кількість ензиму в клітині визначається швидкостями його синтезу і розпаду. Оскільки ці два процеси, зазвичай, контролюються різними ензимами у клітині та позаклітинному середовищі рослин, то можливе здійснення тонкої незалежної регуляції процесів синтезу та розпаду ензимів.

В структурі ензимів беруть участь дві частини – *протеїнова* та *непротеїнова*.

Усі відомі ензими належать до протеїнів, за винятком кількох РНК (рибонуклеїнових кислот), які володіють каталітичною активністю.

Апоензим, або апофермент, – протеїновий компонент складного ензиму

Амінокислотну одиницю у складі пептиду часто називають *залишком* – це частина амінокислоти, що залишилась після втрати атома H^+ в аміногрупі (NH_2) і $-OH$ в карбоксильній групі ($COOH$).

Деякі апоензими складаються з поліпептидних ланцюгів – *мультиензимних комплексів*, які є надмолекулярними структурами, ми розглянемо їх нижче.

Ензими залежно від їх хімічної структури поділяються на прості та складні:

– *прості ензими* (однокомпонентні, ензими-протеїни) – представлені поліпептидними ланцюгами з амінокислотних залишків);

– *складні ензими* (двокомпонентні, ензими-протеїди) – мають протеїнову частину (апоензим) та непротеїнову (кофактор або коензим), причому присутність непротеїнової частини абсолютно необхідна для каталітичної активності.

У структурі будь-якого ензиму існують обмежені ділянки, своєрідні кишені ензиму, які безпосередньо забезпечують каталітичну реакцію (власне активний центр), або впливають на функціонування активного центру. Поверхня активного центру складається із залишків амінокислот, наприклад, гліцин (*Gly*), аланін (*Ala*), цистеїн (*Cys*), метіонін (*Met*) та ін.

Активний центр ензиму – ділянка його молекули, яка бере участь у зв'язуванні та каталізі субстрату, це структура, утворена при взаємодії розташованих поблизу амінокислотних залишків

В структурі активного центру ензимів рослин існує дві функціонально різні ділянки: ділянка для зв'язування субстрату та каталітична (рис. 85).

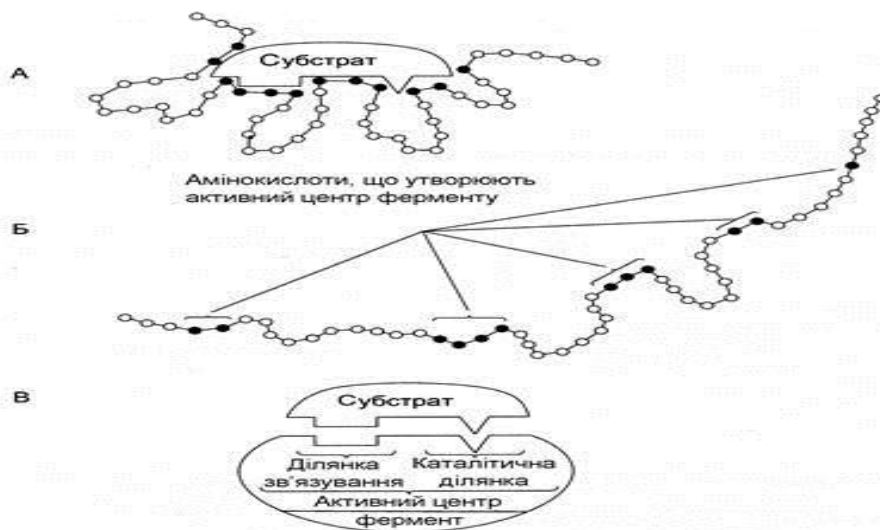


Рис. 85. Схематична взаємодія функціональних ділянок в молекулі ензиму

Під час утворення ензимосубстратного комплексу в безпосередній контакт з молекулою субстрату вступає обмежена кількість амінокислот поліпептидного ланцюга, тому виникло уявлення про активний центр ензиму. Крім того, у складі ензимів також виділяють контактні та допоміжні функціональні групи: перші беруть участь в утворенні активованого комплексу – це R-групи протеїногенних амінокислот, а другі – не беруть участі в активному каталізі, вони необхідні для утворення каркасу активного центру – це R-групи протеїногенних амінокислот.

Значна кількість ензимів рослин для свого функціонування потребує, крім, апоензиму, наявності непротеїнових сполук – **кофакторів** чи **коензимів**, причому останні можуть зв'язуватися з апоферментом за участі простетичної групи. Так, у прояві каталітичної активності металоензимів важливу роль відіграють **іони металів** (Me), які належать до мінеральних сполук: Fe, Zn, Cu, Mo, Mn, Se, Mg, Ca. В табл. 3. наведено мікроелементи, що входять до складу ензимів.

Іони металів складають *непротеїнову частину* ензимів та беруть участь в багатьох біохімічних процесах – перенесенні функціональних груп, окисно-відновних процесах, гідролітичних реакціях, процесах ізомеризації тощо

Металоензими – це складні ензими, в яких іони Me беруть активну участь у здійсненні каталітичних процесів у рослинах, існує взаємна дію Me на апоензим, і навпаки:

- апоензими, які здійснюють контроль за концентрацією іону Me, забезпечують включення останнього у відповідну ензиматичну систему;
- іони Me змінюють фізико-хімічні та функціональні властивості апоензиму.

Поряд з іонами металів, у ролі коензимів або кофакторів виступають **органічні низькомолекулярні речовини**. Зазвичай, органічні кофактори відіграють роль проміжних переносників атомів H^+ або e^- , а також функціональних груп, вони за біохімічними властивостями поділяються на такі групи:

1. похідні нуклеотидів:

- піридинові дегідрогенази: *нікотинамідаденіндинуклеотид (NAD)* і *нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат (NADP)*;
- флавінові дегідрогенази: *флавінаденіндинуклеотид (FAD)* і *флавінмононуклеотид (FMN)*;

Табл. 21. Деякі ензими дегідрогенази, коензимами яких є NAD^+ , $NADP^+$, FMN, FAD

<i>Ензим</i>	<i>Коензим</i>
Ізоцитратдегідрогеназа	NAD^+
α -Кетоглутаратдегідрогеназа	NAD^+
Малатдегідрогеназа	NAD^+
Глутаматдегідрогеназа	NAD^+ або $NADP^+$
Гліцеральдегід-3-дегідрогеназа	NAD^+
Сукцинатдегідрогеназа	FAD
Ацил-СоА-дегідрогеназа	FAD
Дигідроліпоїлдегідрогеназа	FAD
Гліцерол-3-фосфатдегідрогеназа	FAD
NADH-дегідрогеназа (комплекс I)	FMN
Гліколатоксидаза	FMN

2. протеїни:

– *цитохроми* – коензимицитохромоксидази;

Виділяють три типи цитохромів, що містять Fe і компонентами дихального ланцюга рослин .

– *убіхінон*, або коензимQ, – коензимдегідрогеназ дихального ланцюга мітохондрій;

Це протеїн, що містить ланцюг вуглеводню ізопрену, що переносить \bar{e} для утворення АТФ;

– *глутатіон*, або λ -L-глутаміл-L-цистеїніл гліцин, – коензимгліоксилази;

Глутатіон є трипептидом, який існує у двох формах: окисненої – GSSG та відновленої – SH-SH, глутатіон у формі відновної форми бере участь у нейтралізації токсичного H_2O_2 , утвореного клітинами під час росту рослин;

– *ліпоєва кислота*, або ліпоат, – коензим α -кетоглутаратдегідрогеназного ензиматичного комплексу

– *ферумпорфіринові протеїни*.

Указані протеїни містяться у мітохондріях клітин рослин, беруть участь у одній із стадій дихання – у перенесенні \bar{e} в електронтранспортному ланцюзі цих органел

3. похідні вітамінів:

– *тетрагідрофолієва кислота* (ТГРК) – відновлена форма фолієвої кислоти, яка переноситьметильні групи ($-CH_3$) та групи з одним атомом Карбону, входить до складу ензимів *аланінамінотрансферази* й *аспартатамінотрансферази*. Тетрагідрофолієва кислота відіграє важливу роль в процесах катаболізму амінокислот та метаболізму нуклеотидів;

– *тіамінпірофосфат* (ТПР) – переносник альдегідних груп, який є похідним вітаміну B_1 . Тіамінпірофосфат входить до складу *піруват-* та *α -кетоглутаратдегідрогеназної*, *піруватоксидазної* і *2-оксоглутаратоксидазної* системи. Цей кофермент відіграє роль у реакціях розщеплення зв'язків, суміжних з карбоксильною групою, наприклад, у разі декарбоксилювання α -кетокислот, а також у реакціях хімічної перебудови, в яких активована альдегідна група переноситься від одного атома Карбону на інший. Функціонально активною частиною ТПР є тiazольне кільце, що містить H^+ , що зумовлює кислотні властивості молекули;

–*S-аденозилметіонін* є складовою частиною *метіонаденозилтрансферази*, складається з *Met*, та разом із ТГРК бере участь у перенесенні метильної групи ($-CH_3$) при розщеплення амінокислот;

– *коензим А* містить реакційно активнутіолову групу ($-SH$) та пантотенову кислоту, відіграє головну роль у перенесенні ацильних груп у ході численних метаболічних реакцій. Входить до складу ензимів, що беруть участь в синтезі жирних кислот у складі синтази жирних кислот: *ацетил-СоА-АПП-*

трансацетилаза, β-кетоацил-АПП-синтаза, малонін-СоА-АПП-трансфераза, β-гідроксиацил-АПП-дегідратаза, еноіл-АПП-редуктаза тощо;

– коензим V_{12} . – це кофакторна форма вітаміну V_{12} , що містить коринове кільце та атом Co^{3+} . Коензим V_{12} є кофактором *метилмалоніл-СоА-мутази*, – ензиму, який каталізує реакцію перетворення L-метилмалоніл-СоА до сукциніл-СоА, що бере участь у розщепленні зв'язку Со-С, у перетвореннях рибонуклеотидів до 2-дезоксирибонуклеотидів;

– *піридоксальфосфат (ПР)* – це похідна сполука піридоксину, або вітаміну V_6 , яка є простетичною групою *аланінамінотрансферази* та *аспартатамінотрансферази* – ключових ензимів азотного метаболізму, при цьому ПР переносить аміногрупи ($-NH_2$), а також цей коензим активує реакції за участю α - та β -вуглецевих атомів амінокислот (від C_2 до C_4);

– *біотин*– це коензим *піруваткарбоксилази* – ензиму, що каталізує реакцію перетворення пірувату на оксалоацетату циклі трикарбонових кислот, у цій реакції біотин слугує переносником HCO_3^- . Біотин також відіграє ключову роль в багатьох реакціях карбоксилювання, він функціонує як специфічний переносник одновуглецевих груп в їхній окисненій формі – у формі CO_2 . Перенесення одновуглецевих груп виконують також інші кофактори – тетрагідрофолієва кислота і S-аденозилметіонін;

3. нуклеозидфосфати, які забезпечують перенесення фосфатних груп:

– аденозинтрифосфат (АТФ),

– аденозиндифосфат (АДФ)

– аденозинмонофосфат (АМФ)

Отже, кофактори та коензими забезпечують каталітичну активність ензимів, що вказує на пріоритетну роль протеїнової частини ензиму у прояві його специфічності.

4.2. Класифікація ензимів рослин

В основу міжнародної класифікації ензимів покладено тип хімічної реакції, яку даний ензим каталізує, тобто прискорює. Ензими поділяються на 6 основних класів, кожен з цих класів поділяється на підкласи, а останні – на підпідкласи. Це пояснюється тим, що у рослинах існують сотні ензимів у межах кожного з класів, проте кожен з них має свої біохімічні особливості.

Кожен ензим має свій шифр, який складається з 4-х цифр, розділених крапками. Перше число вказує, до якого з шести класів належить ензим:

1. Оксидоредуктази.

2. Трансферази.

3. Гідролази.

4. Ліази.

5. Ізомерази.

6. Лігази (синтетази).

Друге число вказує на номер підкласу, третє відповідає підпідкласу, а четверте – це конкретний ензим. Зазвичай, говорячи про конкретний фермент, користуються його тривіальною (робочою) або систематичною (раціональною)

назвою. Наприклад, ензим із робочою назвою *алкогольдегідрогеназа* має систематичну назву алкоголь: NAD-оксидоредуктаза та шифр 1.1.1.1:

1. – даний ензим належить до 1-го класу ферментів (оксидоредуктази);

1.– даний ензим належить до 1-го підкласу (діє на СН-ОН групу);

1. –даний ензим належить до 1-го підпідкласу (акцептором є NAD) і має перший порядковий номер у класі.

1. Оксидоредуктази – це ензими, які каталізують окисно-відновні реакції, що відбуваються між двома субстратами, один з яких є донором, а інший – акцептором, вони поділяється на підкласи:

1.1. Оксидоредуктази, які діють на СН-ОН-групу.

Цей підклас містить оксидоредуктази, які діють на первинні, вторинні спирти інапівацеталі.

1.2. Оксидоредуктази, які діють на альдегідну або кетонну групу.

1.3. Оксидоредуктази, які діють на СН-СН -групу.

До цього класу віднесено ферменти, які каталізують утворення подвійного зв'язку в молекулі субстрату.

1.4. Оксидоредуктази, які діють на СН-NH₂ -групу.

У цей підклас входять оксидоредуктази, які впливають на розщеплення амінокислот.

1.5. Оксидоредуктази, які діють на СН-NH -групу.

До цього підкласу входять оксидоредуктази, що каталізують дегідрування вторинних амінів з утворенням подвійного зв'язку C=N.

1.6. Оксидоредуктази, які діють на NADH або NADPH.

До цього підкласу належать оксидоредуктази, які використовують NADH або NADPH для відновлення субстратів.

Згідно з тривіальною номенклатурою оксидоредуктази залежно від способу окислення субстрату поділяють на:

– *дегідрогенази*;

– *оксидази*;

– *оксигенази*;

– *пероксидази*.

До *дегідрогеназ* належать ензими, які каталізують окиснення субстрату шляхом відщеплення атомів H⁺ або e⁻ та перенесення їх на акцептори, окрім O₂.

Дегідрогенази – це двокомпонентні ензими, кофакторами яких є NAD, NADH, FAD, FMN.

Субстратами дегідрогеназ є оксикислоти, амінокислоти, спирти та вуглеводи. Якщо донор H⁺ не встановлено, то такі дегідрогенази називають редуказами. Серед дегідрогеназ виділяють первинні та вторинні: первинні дегідрогенази здійснюють безпосереднє окислення субстратів, а вторинні забезпечують окиснення вторинних субстратів.

Оксидази, або *аеробні дегідрогенази*, – це ензими класу оксидоредуктаз, які каталізують реакції перенесення H⁺ або e⁻на O₂. Цитохромоксидаза відіграє роль у завершенні процесу дихання – e⁻від відновленої форми

цитохромоксидази переходять на O_2 з наступним утворенням H_2O . Наприклад, ензим поліфенолоксидаза бере участь у неензиматичному перетворенні фенольних сполук, та належить до цього типу ензимів рослин.

Оксигенази – це ензими класу оксидоредуктаз, які каталізують процеси вільного окиснення субстратів шляхом приєднання двох атомів O_2 .

Пероксидази – це ензими класу оксидоредуктаз, які каталізують реакції окислення різних сполук за участі H_2O_2 . Їх субстратами є фенольні сполуки, аміни, жирні кислоти, деякі гетероциклічні сполуки. Поділяють пероксидази на:

- монооксигенази (приєднують до субстрату один атом O_2 , другий атом використовується на окиснення $NADPH_2$);
- діоксигенази (приєднують до субстрату два атома O_2).

До цього класу ензимів належать глютаматдегідрогеназа (ЕС 1.4.1.3), нітратредуктаза (ЕС 1.6.6.2), аскорбатоксидаза (ЕС 1.10.3.3), поліфенолоксидаза (ес 1.10.3.1), каталаза (ЕС 1.11.1.6), пероксидаза (ЕС 1.11.1.7), ліпоксигеназа (ЕС 1.13.11.12) та ін.

2. Трансферази – це ензими, які каталізують міжмолекулярне перенесення функціональних груп між сполуками, вони поділяються на підкласи:

- 2.1 – трансферази, що переносять метильні і карбоксильні групи;
- 2.2 – трансферази, що переносять альдегідні або кетонні групи;
- 2.3 – ацилтрансферази, що переносять кислотні групи;
- 2.4 – глікозилтрансферази, що переносять метильні і карбоксильні групи;
- 2.5 – трансферази, що переносять алкільні групи;
- 2.6 – трансферази, що переносять амінні групи;
- 2.7 – трансферази, що переносять сірковмісні групи.

До цього класу ферментів належать фосфорілаза (ЕС 2.4.1.1), сахаросинтеза (ЕС 2.4.1.13), аспартатамінотрансфераза (ЕС 2.6.1.1), аланінамінотрансфераза (ЕС 2.6.1.2), тирозинамінотрансфераза (ЕС 2.7.1.1) та ін.

3. Гідролази – це ензими, які каталізують реакції розщеплення внутрішньо молекулярних зв'язків органічних сполук за участю H_2O , їх активність забезпечується залишками амінокислот та іонами Me , вони поділяється на пікласи:

- 3.1 – гідролази, що діють на складноестерні зв'язки, або естерази;
- 3.2 – гідролази, що гідролізують глікозильні сполуки, або глікозидази;
- 3.3 – гідролази, що діють на естерні зв'язки;
- 3.4 – гідролази, що діють на пептидні зв'язки;
- 3.5 – гідролази, що діють на С-N зв'язки, які відрізняються від пептидних;
- 3.6 – гідролази, що діють на ангідрильні зв'язки;
- 3.7 – гідролази, що діють на С-С зв'язки;
- 3.8 – гідролази, що діють на зв'язок Карбону із галоїдом;
- 3.9 – гідролази, що діють на Р-N зв'язки;
- 3.10 – гідролази, що діють на S-N зв'язки;

3.11– гідролази, що діють на С-Зв'язки.

До цього класу ензимів належать триацилгліцеролліпаза (ЕС 3.1.1.3), α -амілаза (ЕС 3.2.1.1), β -амілаза (ЕС 3.2.1.2) та ін.

4. Ліази – це ензими, які каталізують негідролітичне відщеплення від субстратів певної хімічної групи з утворенням подвійного зв'язку або приєднання групи за місцем розриву подвійного зв'язку. У деяких випадках ліази можуть здійснювати синтез сполук без використання енергії АТФ, тому такі ензими називають синтазами. Вони поділяються на підкласи:

4.1 – ліази, що каталізують реакції розщеплення між атомами С-С;

4.2– ліази, що каталізують реакції розщеплення між С-О;

4.3– ліази, що каталізують реакції розщеплення між С-N;

4.4– ліази, що каталізують реакції розщеплення між С-S;

4.6– ліази, що каталізують реакції розщеплення між Р-О;

До цього класу ензимів належать ізоцитратліаза (ЕС 4.1.3.1), малатсинтаза (ЕС 4.1.3.2), рибулозодифосфаткарбоксилаза (ЕС 4.1.1.39), фосфоенолпіруваткарбоксикіназа (ЕС 4.1.1.49), аспартатамоніакліаза (ЕС 4.3.1.1) та ін.

5. Ізомерази – це ензими, які каталізують процеси внутрішньомолекулярних перетворень з утворенням ізомерів, тобто реакції ізомеризації, вони поділяються на підкласи:

5.1. – епімерази й епімерази;

5.2 – цис-транс-ізомерази;

5.3 – внутрішньомолекулярні оксидоредуктази;

5.4 – внутрішньомолекулярні трансферази;

5.5 – внутрішньомолекулярні ліази;

5.6 – інші ізомерази.

До цього класу ензимів належать іозофосфатізомераза (ЕС 5.3.1.1), метиласпартатмутаза (ЕС 5.4.99.1), S-метилмалоніл-СоА-мутаза (ЕС 5.4.99.2) та ін.

6. Лігази, або синтетази, – це ензими, що каталізують синтетичні реакції конденсації (сполучення) двох молекул із використанням енергії макроергічних зв'язків АТФ або інших нуклеозидтрифосфатів. Якщо джерелом енергії для реакції є АТР, то такі ензими називають *синтетазами*, а якщо джерелом енергії слугує не АТР, а інша макроергічна сполука – *синтазами*. Лігази поділяються на підкласи:

6.1. – лігази, що утворюють зв'язок С-О;

6.2 – лігази, що утворюють зв'язок С-S;

6.3 – лігази, що утворюють зв'язок С-N;

6.4– лігази, що утворюють зв'язок С-С;

6.5– лігази, що утворюють фосфоестерний зв'язок

До цього класу ензимів належать ацетил-СоА-синтетаза (ЕС 6.2.1.1), глутамінсинтаза (ЕС 6.3.1.2), піпуваткарбоксилаза (ЕС 6.4.1.1) та ін.

В залежності від локалізації у рослинній клітині ензими поділяються на: мітохондріальні, рибосомальні, ядерні, ферменти апарату Гольджі, хлоропластні, мікросомальні (пероксисомальні, олеосомні, гліоксимомні), вакуолярні, цитозольні, мембранні.

Треба зазначити, що кожний клас ензимів характеризується певним набором коензимів:

– кофактори *оксидоредуктаз*–NAD, NADP, FAD, FMN, металопорфірини, глутатіон, ліпоєва кислота;

– кофактори *трансфераз*– піридоксинові, пантотенові, нуклеотидні, кобамідні та фолієві.

Для класу *гідролаз* у рослин характерна відсутність коензимів, вони зв'язуються лише з іонами Me.

Кофакторами ензимів класу *ліаз* є піридоксальфосфат, пантотенові, тіамінові та кобамідні.

Ізомерази використовують як кофактори переважно піридоксальфосфат, кобамідні коферменти, фосфати моносахаридів та глутатіон.

Кофакторами ензимів класу *лігаз* є нуклеотидні, біотинові, фолієві.

4.3. Мультиензимні комплекси рослин

Мультиензимні комплекси, або системи, – це надмолекулярні ензимні структури, що каталізують послідовні перетворення субстратів, тобто єдиний багатостадійний процес біохімічних перетворень, зокрема, гліколізу, біосинтезу ряду амінокислот, окислення жирних кислот тощо.

Мультиензимні системи формуються на структурних компонентах клітини, внаслідок чого утворюються ділянки, в яких кожному з яких відбувається окремий біохімічний процес. Мультиензимні системи структурно зв'язані із біомембранами – високоорганізованими структурами, що складаються з білків, ліпідів, вуглеводів та містять відповідні ензими, а також з певними органелами рослин – мікротільцями, рибосомами, мітохондріями тощо.

Існують три типи мультиензимних систем рослин:

1. мультиензимні комплекси (наприклад, піруватдегідрогеназний комплекс, α -кетоглутаратдегідрогеназний комплекс, нітрогеназний комплекс);

2. мультиферментні кон'югати (наприклад, синтаза жирних кислот, мультифункціональний протеїн);

3. мембранозв'язані протеїни мультиферментних систем (наприклад, дихальний ланцюг, трифункціональний протеїн).

Піруватдегідрогеназний комплекс (ПДГ-комплекс) складається з численних копій трьох окремих ензимів – *піруватдегідрогеназа* (E_1), *дигідроліпоїлтрансацилаза* (E_2), *дигідроліпоїлдегідрогеназа* (E_3), а також п'ятьох коферментів (КоА, FAD, NAD, тіамініпрофосфат, ліпоат).

Піруватдегідрогеназа (E₁) каталізує декарбоксілювання пірувату з утворенням гідроксиетил-тіаміпірофосфату та окиснення останнього до ацетильної групи.

Дигідроліпоїлтрансацитилаза(E₂) каталізує реакцію перенесення ацетильної групи на коензим А з утворення ацетил-СоА.

Дигідроліпоїлдегідрогеназа (E₃) каталізує реакцію генерації дисульфідної (окисненої) форми ліпоєвої кислоти

За суттю реакція, яку каталізує піруватдегідрогеназний комплекс, є окисним декарбоксілюванням – необоротним окисним процесом, у ході якого карбоксильна група (COOH) відщеплюється від пірувату у вигляді молекули CO₂, а дві молекули C перетворюються на ацетильну групу ацетил-СоА.

Цей комплекс є класичним прикладом мультиензимного комплексу, у якому низка хімічних проміжних сполук пов'язана з ензимом до повного перетворення субстрату до продукту. В результаті злагодженої дії всіх трьох ензимів вказаний мультиензимний комплекс з величезною швидкістю здійснює перетворення піровиноградної кислоти до ацетил-СоА. Піруватдегідрогеназний комплекс подібний до двох інших мультиензимних комплексів – α -кетоглутаратдегідрогенази циклу трикарбонових кислот та дегідрогенази α -кетокислот із розгалуженим ланцюгом, яка бере участь в окисному катаболізмі амінокислот.

α -Кетоглутаратдегідрогеназний комплекс здійснює окиснення α -кетоглутарату до сукциніл-СоА, причому NAD₊ відіграє роль акцептора електронів, а СоА – переносника сукцинільної групи. Вказана реакція практично ідентична до розглянутої вище піруватдегідрогеназної реакції. До цього комплексу входять три ензими, гомологічні ПДГ-комплексу, а також коферменти – КоА, FAD, NAD, тіаміпірофосфат, ліпоат.

Незважаючи на те, що E₁-компоненти цих комплексів структурно подібні, їхні амінокислотні послідовності відрізняються і мають різну специфічність для зв'язування субстратів: E₁ ПДГ-комплексу зв'язує піруват, а E₁ α -кетоглутаратдегідрогеназного комплексу – α -кетоглутарат. Компоненти E₂ обох комплексів також дуже подібні, оскільки містять ковалентно зв'язані ліпоїльні частини. У складі обох комплексів однаковими є і компоненти E₃.

Піруватдегідрогеназний та α -кетоглутаратдегідрогеназний комплекс функціонують у мітохондріях рослин в процесі циклу трикарбонових кислот

Нітрогеназний комплекс є висококонсервативним комплекс, функцією якого є забезпечення біологічного фіксування N. Головними компонентами цього комплексу є ензими *редуктаза динітрогеназа* та *динітрогеназа*: ензимредуктаза динітрогеназа є димером, тобто складається з двох однакових субодиниць, містить один 4Fe-4S центр і два центри для зв'язування АТР, а динітрогеназа є тетрамером, тобто складається з двох копій двох різних субодиниць, а також 32 атомів Fe, 2 атомів Мо і 30 атомів S. Привертає увагу

незвична роль АТР у цьому комплексі – забезпечення конформаційних змін ензиму редуктазидінітрогенази.

Комплекс синтази жирних кислот. Цей мультиензимний комплекс каталізує біосинтез жирних кислот рослин, він містить сім активних центрів у семи окремих поліпептидах: *ацилпереносний протеїн*, *ацетил-СоА-АПП-трансацетилаза*, *β-кетואцил-АПП-синтаза*, *малоніл-СоА-АПП-трансфераза*, *β-кетואцил-АПП-редуктаза*, *β-гідроксил-АПП-дегідратаза*, *еноїл-АПП-редуктаза*. Ацилпереносний протеїн (АПП) є протеїном, що переносить ацильну групу, кофактором якого є фосфопантетеїн, який ковалентно зв'язується з гідроксильною групою залишку амінокислоти *Ser*.

Комплекс дихального ланцюгу. У дихальному ланцюзі існує чотири мультиензимних комплекси. Переносники \bar{e} у дихальному ланцюзі організовані у надмолекулярні комплекси, які вбудовані у біомембрану і фізично розділені.

Комплекс I (NADH: убіхінон-оксидоредуктаза) каталізує перенесення \bar{e} від NADH до убіхінону, – це великий ензим, який складається із 42 поліпептидних ланцюгів, флавопротеїну, що містить FMN, і принаймні, шести ферум-сульфурних (Fe-S) центрів (кластерів).

Комплекс II (сукцинатдегідрогеназа) каталізує перенесення \bar{e} від сукцинату до убіхінону, цей комплекс складається з п'яти кофакторів та чотирьох простетичних одиниць (інтегральних протеїнів). Протеїни містять три ферум-сульфурних (2Fe-2S) кластери та флавопротеїн, що містить FAD та центр зв'язування субстрату – сукцинату.

Комплекс III (убіхінон: цитохром *c*-оксидоредуктаза, або комплекс цитохромів *bc₁*) каталізує перенесення \bar{e} від убіхінону до цитохрому *c*– протеїну, локалізованому у міжмембранному просторі. Цей комплекс є димером, мономери яких складаються з 11 протеїнів. Кожний мономер містить цитохром *b*, ферум-сульфурвмісний протеїн Ріске з 2Fe-2S-кластерами та цитохром *c*.

Комплекс IV (цитохромоксидаза) каталізує перенесення \bar{e} від цитохрому *c* на O_2 з відновленням H_2O . Це ензим складається з 13 протеїнів, містить Cu-центр (купрум-зв'язуючу ділянку), в якому іони Cu знаходяться у комплексі з SH-групами залишків амінокислоти цистеїну, а також 2Fe-2S-кластери. Для перетворення O_2 на H_2O на кожні 4 \bar{e} , які проходять через цей комплекс, ензиму необхідне надходження 4 субстратів з матриксу.

Трифукціональний комплекс (ТФК). Цей комплекс є зв'язаний із внутрішньою мембраною мітохондрій, а також з мембраною пероксисом, він бере участь у процесі β-окиснення жирних кислот, якщо ацильний ланцюг останніх містить не менш дванадцяти вуглецевих атомів. Цей комплекс складається з трьох ензимів: *ацил-СоА-оксидази*, *еноїл-СоА-гідратази*, *гідроксил-ацил-СоА-дегідрогенази*, в якості коензиму виступає ацетил-СоА.

4.4. Регуляція активності ензимів рослин

Регуляція активності ензимів може здійснюватися за такими генетично обумовленими механізмами:

I. *шляхом зміни кількості молекул ензиму у клітині* – відбувається в період синтезу ензимів (синтетичний період);

Динаміка кількості молекул ензиму у клітині залежить від швидкості синтезу або деградації його апоензиму, що полягає у змінах інтенсивності біосинтезу протеїнів-ензимів, пов'язаних з генетичними принципами:

- синтезом первинних РНК-транскриптів (транскрипція);
- посттрансляційної модифікації мРНК;
- деградації мРНК;
- власного синтезу протеїнів (трансляція);
- посттрансляційної модифікації протеїнів;
- спрямування до місць призначення та транспортування протеїнів;
- деградації протеїнів.

Найефективнішим місцем регулювання активності ензимів є початок метаболічного шляху. Синтез протеїнів пов'язаний з надзвичайно великими витратами енергії, сьогодні вчені продовжують відкривати складні, інколи несподівані регуляторні механізми. Гени, продукти яких потрібні клітині постійно, як, зокрема, гени ензимів центральних метаболічних шляхів, експресуються на більш чи менш стабільному рівні;

II. *шляхом зміни каталітичної активності молекул ензимів* – відбувається в постсинтетичний період.

Цей шлях регулювання активності ензимів пов'язаний із наступними механізмами:

- алостеричним регулюванням;
- процесом ковалентної хімічної модифікації протеїнів;
- процесом часткового протеолізу протеїнів;
- зміною концентрації субстратів;
- продуктів та кофакторів ензиматичної реакції;
- процесами взаємодії протеїн-протеїн;
- впливом іонів металів на ензими.

Групи ензимів у клітинах рослин функціонують разом у послідовних реакціях, що забезпечує багатоступове ензиматичне перетворення біомолекул, наприклад, перетворення глюкози до лактату або синтез глюкози з простих попередників тощо. При цьому у кожному метаболічному шляху існують ензими які найбільше впливають на метаболічні процеси – регуляторні ензими.

<p><i>Регуляторні ензими – ензими, здатні збільшувати або зменшувати швидкість ензиматичної реакції</i></p>

Зміна швидкості реакцій, що каталізуються регуляторними ензимами, а отже, і швидкості всієї послідовності хімічних перетворень дає змогу клітині

коригувати потреби в енергії або біомолекулах, необхідних для росту й оновлення клітин рослин.

Існує особливий вид регуляторних ензимів – *алостеричні ензими* (ключові, або швидкість лімітуючі), за дії яких здійснюється алостеричне регулювання.

Алостеричні ензими – це тип регуляторних ензимів, каталітична активність яких регулюється внаслідок зв'язування специфічного метаболіту не з активними, а з регуляторним центром в молекулі протеїну

У більшості мутитиензимних систем *ключові ензими*, як правило:

- каталізують першу реакцію багатостадійного хімічного процесу;
- володіють найменшою каталітичною активністю серед інших ензимів багатостадійного хімічного процесу.

Наприклад, до ключових ензимів азотного метаболізму належать – *аланінамінотрансфераза, аспаратамінотрансфераза*, метаболізму ліпідів – *ізоцитратліаза, малатсинтаза*, метаболізму вуглеводів – *фосфоенолпіруваткарбоксікіназа*.

Аланінамінотрансфераза – каталізує реакцію перенесення глутамату до пірувату у цитозолі клітин тварин
Аспаратамінотрансфераза – каталізує реакцію перенесення аспартату до оксалоацетату у мітохондріях клітин тварин
Ізоцитратліаза – каталізує реакцію розщеплення ізоцитрату з утворенням сукцинату та гліоксилату у гліоксисомах клітин жуйних тварин
Малатсинтаза – каталізує реакцію конденсації гліоксилату з ацетил-СоА з утворенням малату у гліоксисомах клітин жуйних тварин
Фосфоенолпіруваткарбоксікіназа – каталізує реакцію перетворення оксалоацетату до фосфоенолпірувату у цитозолі клітин тварин

Генетично обумовлені варіації в структурі ензимів не обмежуються видовими особливостями – існують *ізоензими* – множинні форми ензимів, що каталізують одну й саму реакцію. Існування ізоензимів у рослинах має важливе біологічне значення, пов'язане із можливістю перебігу багатостадійних ензиматичних реакцій у різних умовах росту і розвитку останніх;

III. шляхом постсинтетичної ковалентної модифікації протеїнів. Цей вид регулювання здійснюється після синтезу частини ензимів. До реакцій, що підлягають цього типу регуляції активності ензимів у постсинтетичній фазі належать:

– фосфорилювання/ дефосфорилювання – це реакція приєднання/відщеплення фосфорильних груп;

– метилювання/ деметилювання – це реакція приєднання/відщеплення залишків метильних груп за дії відповідних ензимів;

Постсинтетична модифікація призводить до ряду змін властивостей ензимів.

Постсинтетичній модифікації підлягають не лише протеїни, а і поліпептиди, вуглеводи, ліпіди, що визначає функціонування безлічі ензиматичних реакцій

Інгібування ензимів може здійснюватися продуктом ензиматичної реакції, а активація – субстратом: глюкозо-6-фосфат пригніжує активність ензиму *гексокінази*, сукциніл-СоА зменшує активність ензиму *цитратсинтази*, пальмітинова кислота інгібує активність ензиму *ацетил-СоА-карбоксилази*, малонат – ензиму *сукцинатдегідрогенази*, й навпаки, оксалоацетат активує активність цього ензиму.

Перетворення вуглеводів, ліпідів та протеїнів у біомембранах відбувається за дії ензимів, поєднаних із біомембранами і, навпаки, біомембрани виявляють суттєвий вплив на активність ензимів шляхом чутливості, контактної взаємодії, транспортування різних молекул тощо. Так, мембранозв'язаний ензим – сукцинатдегідрогеназа – каталізує реакцію окиснення сукцинату до фумарату у мітохондріях в процесі дихання, крім того, активність цього прояв активності цього ензиму вказує на функціональний стан мітохондрій у клітинах рослин. Метаболізм протеїнів, ліпідів, вуглеводів, нуклеїнових кислот та сполук вторинного походження здійснюється за участю відповідних ензимів залежно від локалізації біохімічних процесів у рослинній клітині.

Глава 5. Фотосинтез та дихання рослин

5.1. Взаємозв'язок фотосинтезу та дихання у рослинах

Фотосинтез та дихання рослин – це окисно-відновні процеси, що відбуваються за участі енергії у наступних органелах клітини рослин та хімічних процесах у:

- 1) *хлоропластах* – фотосинтез та фотодихання;
- 2) *мітохондріях* – окисне фосфорилування та ціанідрезистентне окиснення нуклеотидів.

Взаємозв'язок протилежних метаболічних процесів – фотосинтезу та дихання – зображено на рис. 86.

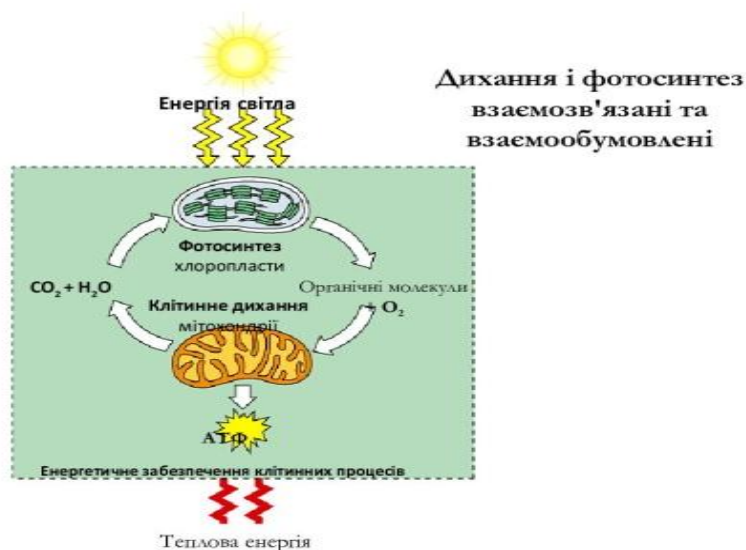


Рис. 86. Взаємозв'язок фотосинтезу та дихання

Пригадаймо принцип метаболізму рослин (рис. 81) – енергія, вивільнена при розщепленні, використовується у синтезі біомолекул, причому ці два протилежних процеси відбуваються одночасно і перебувають у стані рівноваги, завдяки чому енерговитратні синтетичні процеси збалансовані із енергопродукувальними, або біосинтетичними, процесами розщеплення клітинних компонентів рослин. Так, на світлі у хлоропластах утворюється енергія, а CO_2 та H_2O використовуються для синтезу вуглеводів, жирних кислот та амінокислот, внаслідок чого виділяється O_2 , що здійснюється у процесі **фотосинтезу** наступних стадіях:

I. *світлозалежні реакції*, або *світлові реакції*, – це реакції, що полягають у поглинанні енергії світла фотосинтезувальними пігментами і запасанні її у вигляді АТФ і NADPH з одночасним виділенням O_2 ;

II. *реакції асиміляції вуглецю*, або *реакції фіксування вуглецю*, або *темнові реакції*, – це реакції, що полягають у відновленні CO_2 та синтезі біомолекул.

Одночасно із процесом фотосинтезу відбуваються процес **дихання** – незалежне від світла окиснення біомолекул до H_2O та виділення CO_2 в атмосферу, що здійснюється у наступних стадіях:

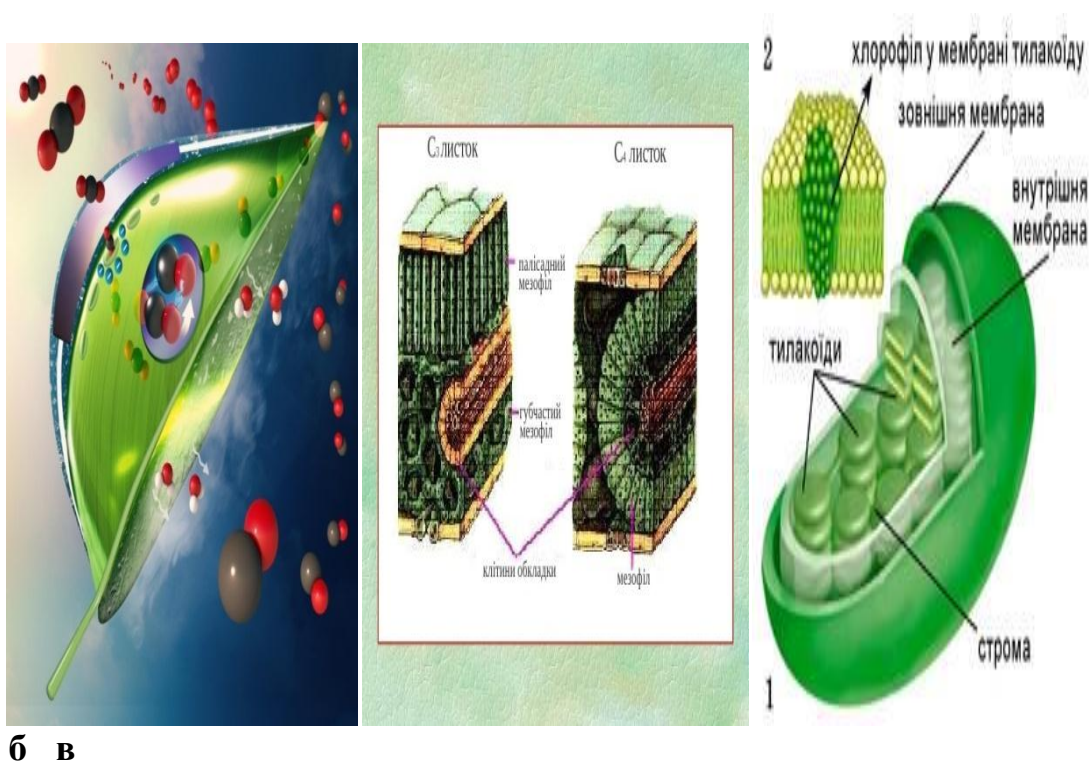
- I. окиснення біомолекул до ацетил-CoA;
- II. перетворення ацетил-CoA у циклі Кребса до CO₂;
- III. окиснення NADH та FADH₂ у дихальному ланцюгу до H₂O.

Таким чином, процеси синтезу у рослинах відбуваються в процесі фотосинтезу, а розщеплення – дихання.

5.2. Фотосинтез як синтетичний процес рослин

5.2.1. Поглинання світла та активація субстрату

Пригадаймо, що джерелом хімічної енергії для здійснення усіх метаболічних процесів у рослинах є енергія фотонів, або квантів, видимого світла – електромагнітного випромінювання Сонця, яке рослини сприймають фотосинтетичним органом – листям (рис. 87) – у діапазоні довжини хвилі від 380 до 740 нм (нанометрів, 1 нм = 10⁻⁶ метру) залежно від фотоперіоду – співвідношення світлового та темного часу за місяця року – за участі фотосинтетичних тканин – обкладинці та мезофілі, що містять у фотосинтетичних органелах – хлоропластах – фотосинтетичні пігменти: хлорофіла – 428-430 й 660-663 нм, хлорофіл *b* – 452-455 й 642-644 нм), каротиноїди – 400-500 нм.



а б в
Рис. 87. Схематичне зображення уловлювання фотонів енергії світла (а), внутрішню будову фотосинтезувальних тканин (б) і фотосинтезувальних органел клітини – пластид хлоропластів (в)

Хлорофіл міститься в обох фотосинтетичних тканинах листа рослин: у мезофілі – у рослинах із С₃-типом фотосинтезу, а також у мезофілі й обкладинці – у рослинах із С₄-типом фотосинтезу та САМ-рослинах.

Біохімічна будова хлоропластів рослин:

– зовнішня мембрана;

– внутрішня мембрана - непроникна для H^+ (тилакоїди, які вкриті своєю мембраною - тилакоїдною мембраною (містить фотосинтетичні пігменти та ензимні комплекси, завдячні у світловій фазі фотосинтезу), грани - стосики з тилакоїдів, а також строма, або водна фаза хлоропласта (містить ензими, задіяні в асиміляції вуглецю), яка вкрита своєю мембраною - стромальною мембраною

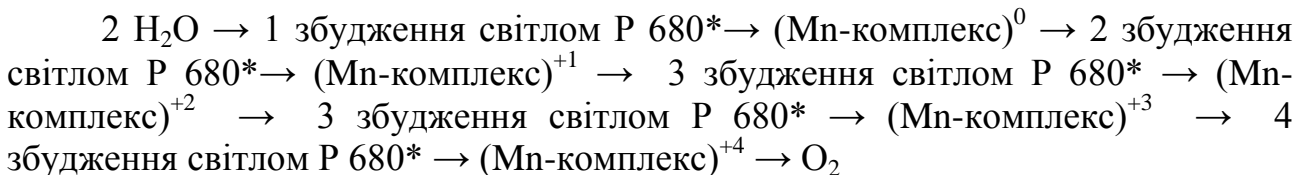
Активація субстрату – хлорофілу – відбувається унаслідок поглинання фотону світла та переведення на вищий енергетичний рівень, наслідком чого є збудження молекул хлорофілу.

5.2.2. Світлові реакції фотосинтезу рослин

Розглянемо процеси проглинання енергії і перенесення електронів H^+ через мембрану тилакоїдів хлоропластів із фотосинтетичними пігментами на світлі:

1) *перенесення електронів від H_2O до NADPH у фотосистемах*, які функціонують у мембрані тилакоїдів хлоропластів сумісно.

Процес розщеплення молекули H_2O відбувається за участю водорозщеплювального комплексу, який містить Mn у п'яти валентностях з утворенням O_2 за схемою:



У табл. 22 наведено назву та компоненти фотосистем при передаванні електронів до NADPH усередині подвійної мембрани у мембрані тилакоїду хлоропластів рослин.

Табл. 22. Назва та компоненти фотосистем при передаванні електронів від H_2O до NADPH усередині подвійної мембрани у мембрані тилакоїду хлоропластів рослин

<i>Назва фотосистеми</i>	<i>Компоненти фотосистеми</i>
ФС II - активується світлом P 680	P 680* → пластохінон окиснений → пластохінон відновлений →
Комплекс цитохромів	Цитохроми b_6f → пластоціанін → P 700
ФС I – активується світлом P700	P 700* → феофітин → філохінон → Fe-S- протеїни → ферредоксин → NADP ⁺ -ферредоксин-оксидоредуктаза → NADP ⁺ → NADPH

Компоненти обох фотосистем – пластохінон, цитохроми, пластоціанін, феофітин, Fe-S-протеїни та ферредоксин NADP⁺-ферредоксин-оксидоредуктаза

є протеїнами, які поєднані із фотосинтетичними пігментами у мембрані тилакоїдів хлоропластів рослин.

Одночасно із перенесенням e^- через ФС II та ФС I усередині подвійної мембрани тилакоїдів хлоропластів відбувається також збільшення концентрації H^+ (рН), що створює «силу», потрібну для процесу фотофосфорилування. Етапи циклічного перенесення H^+ при синтезі АТР з АDP та Рі відбуваються у наступній послідовності:

спрямування H^+ із стромі крізь мембрану тилакоїду \rightarrow у порожнину тилакоїду \rightarrow утворення різниці рН на зовнішньому та внутрішньому боці подвійної мембрани тилакоїду електрохімічного градієнту \rightarrow переміщення H^+ через АТР-синтезу знову у строму хлоропласту.

Електрохімічний градієнт – це сума градієнтів концентрації та електричного заряду іонів на біомембрані, яка є рушійною силою при здійсненні окисного фосфорилування і фотофосфорилування у клітинах рослин

АТР-синтаза – це ензим, що каталізує реакцію **фотофосфорилування** – утворення АТР з АDP та фосфату (Рі, або HPO_4^{2-}), що здійснюється за участі пігментів стромі хлоропластів на світлі:



Строма хлоропластів – це водна фаза хлоропласта, оточена внутрішньою мембраною

Отже, протонний градієнт відіграє важливу роль в процесі синтезу АТР.

1 фотон світла постачає 1 e^- , а для синтезу 1 моля АТР використовується 30–50 кДж енергії фотонів світла

Таким чином, *світлові реакції* фотосинтезу при фотофосфорилуванні – це реакції, які безпосередньо залежать від поглинання світла, внаслідок фотохімічного відщеплення e^- від H_2O й транспортування їх через низку протеїнів мембран з утворенням NADPH та АТР. Вказані сполуки є продуктами наступних реакцій – реакцій асиміляції С та фотодихання рослин.

5.2.3. Реакції асиміляції Карбону та фотодихання рослин

Реакції асиміляції CO_2 – це реакції, які здійснюються у стромі хлоропластів клітин обкладинки судинного пучка листя у циклі Кальвіна у незалежних від світла процесах й полягають у поглинанні CO_2 з атмосфери для синтезу фосфорильованих моносахаридів (тріозофосфатів та пентозофосфатів), що наведено у табл. 23.

Табл. 23. Стадії, ензими, реакції та особливості циклу Кальвіна в ході реакцій асиміляції вуглецю у стромі хлоропластів рослин

<i>Стадія</i>	<i>Ензими</i>	<i>Особливості</i>
I. Конденсація рибулозо-1,5-бісфосфату із CO ₂ з утворенням 3-фосфогліцерату (містить 3 C)	Рибулозо-1,5-бісфосфаткарбоксігеназа (рубіско)	Реакція характерна для рослин із C ₃ -метаболізм, або C ₃ -типом фотосинтезу
II. Перетворення 3-фосфогліцерату на гліцеральдегід-3-фосфат	3-фосфатгліцераткіназа, гліцеральдегід-3-фосфат-дегідрогеназа	Відновлення NADPH → NADP ⁺ та розщеплення ATP → ADP + P _i ; додаткові продукти циклу – сахароза у цитозолі та крохмаль у стромі хлоропластів
III. Ренегерація рибулозо-1,5-бісфосфату з тріозофосфатів	трансальдолаза, фруктозо-1,6-бісфосфатаза, транскетолаза, трансальдолаза, рибулозофосфаткіназа	Розщеплення ATP → ADP + P _i для відновлення рибулозо-1,5-бісфосфату до CO ₂ ; додаткові продукти – фосфорильовані моносахариди: тріози, тетрози, пентози та гексози

Зазначимо, що в активному центрі ключового ензиму цього циклу – рубіско (I-а стадія циклу Кальвіна) – міститься іон Mg²⁺, який поєднаний із O₂, останній походить: 1) від CO₂ (поглинається з повітря) та 2) від субстрату (рибулозо-1,5-бісфосфату), – звідси й назви карбоксикіназа (CO₂-залежна) та оксигеназа (O₂-залежна) активність цього ензиму.

Для ензиму рубіско характерна специфічність як для CO₂, так й O₂

Отже, перша стадія циклу Кальвіна відбувається у хлоропластах мезофілу за дії **карбоксигеназної** активності рубіско та характерна для рослин із C₃-типом фотосинтезу.

Фотодихання – це процес, який полягає у поглинанні O₂ й синтезі біомолекул із виділенням CO₂, що відбувається на світлі у:

1) *стромі хлоропластів клітин, пероксисомах й мітохондріяху* рослинах із C₃-типом фотосинтезу;

2) у *мезофілі та обкладинці* – спеціалізованих клітинах листів у рослинах із C₄-типом фотосинтезу та САМ-рослинах) в окисному фотосинтетичному циклі вуглецю.

Рослини із C₃-типом фотосинтезу краще ростуть у зонах помірного клімату (більшість сільськогосподарських рослин), в той час як рослини із C₄-типом фотосинтезу – у зонах тропічного клімату (кукурудза, сорго, соняшник)

У табл. наведено реакції та ензими гліколатного циклу у рослинах із C₃-типом фотосинтезу (табл. 24).

Табл. 24. Реакції та ензими гліколатного циклу у рослинах із C₃-типом фотосинтезу

<i>Органели</i>	<i>Реакції</i>	<i>Ензими</i>
Строма хлоропластів	Конденсація рибулозо-1,5-бісфосфату із O ₂ з утворенням 3-фосфогліцерату та 2-фосфогліколату	Рибулозо-1,5-бісфосфатоксигеназа(рубіско)
	Перетворення 2-фосфогліколату до гліколату	Фосфатаза
Пероксисоми	Окиснення гліколату до гліоксилату	Оксидаза гліколевої кислоти
	Трансамінування гліоксилату та синтез гліцину	Аланінамінотрансфераза
Мітохондрії	Окисне декарбоксілювання гліцину за реакцією NAD ⁺ → NADH із синтезом серину, NH ₃ й виділенням CO ₂	Гліциндекарбоксілазний комплекс

Отже, першою реакцією гліколатного циклу у рослинах із C₃-типом фотосинтезу є конденсація O₂ із рибулозо-1,5-бісфосфатом, що забезпечується **оксигеназною** активністю рубіско та синтезом не лише 3-фосфогліцерату (який перетворюється у II та III стадії циклу Кальвіна), а й 2-фосфогліколату.

У процесі фотодихання на першій стадії циклу Кальвіна синтезується не фосфогліцерат, а фосфогліколат

У табл. наведено реакції та ензими окисного фотосинтетичного циклу вуглецю у рослин із C₄-типом фотосинтезу (табл. 25).

Табл. 25. Реакції та ензими окисного фотосинтетичного циклу вуглецю у рослин із C₄-типом фотосинтезу

<i>Тип клітин</i>	<i>Реакції</i>	<i>Ензими</i>
Мезофіл	Відновлення CO ₂ до HCO ₃ ⁻ за дії H ₂ O та виділення H ⁺	Фосфатаза
	Конденсація HCO ₃ ⁻ з ензимом з утворенням оксалоацетату (містить 4 C), що характерно для рослин із C ₄ -метаболізм, або C ₄ -типом фотосинтезу	Фосфоенолпіруваткарбоксілаза
	Відновлення оксалоацетату за реакцією NADPH → NADP ⁺ з утворенням малату	NADPH-залежна малатдегідрогеназа
Обкладинка судинного пучка	Окиснення малату за реакцією NADP ⁺ → NADPH із виділенням CO ₂ з утворенням пірувату	NADP-залежна малатдегідрогеназа
	Конденсація рибулозо-1,5-бісфосфату з вивільненим CO ₂ з утворенням 3-фосфогліцерату	Рибулозо-1,5-бісфосфаткарбоксігеназа (рубіско)

Зазначимо, що в активному центру ключового ензиму – фосфоенолпіруваткарбоксілази (I-а стадія окисного фотосинтетичного циклу

вуглецю) – міститься іон Mn^{2+} , який поєднаний із CO_2 , останній походить повітря або від субстрату (малату).

Для ензиму фосфоенолпіруваткарбоксилази характерна специфічність лише до CO_2 , а не до O_2

Отже, першою реакцією окисного фотосинтетичного циклу вуглецю у рослинах із C_4 -типом фотосинтезу, є конденсація HCO_3^- за дії ензиму **фосфоенолкарбоксилази** синтезом оксалоацетату, що відбувається у мезофілі листя, після чого здійснюється конденсація CO_2 з утворенням 3-фосфогліцерату та усіх наступні реакції здійснює до реакцій циклу Кальвіна відбуваються вже в обкладинці судинного пучка.

У рослинах із C_4 -типом фотосинтезу процес окисного фотосинтетичного циклу вуглецю відокремлений просторово – відбувається у мезофілі та в обкладинці судинного пучка

У табл. наведено реакції та ензими окисного фотосинтетичного циклу вуглецю у САМ-рослинах (МОКТ, або англ. *crassulacean acid metabolism*, – метаболізм кислотзатипом товстянкових).

Крім того, на відміну від рослин із C_4 -типом фотосинтезу, у яких надходження CO_2 і його фіксування за дії ензиму рубіско відбуваються у різних компартментах, тобто розділені проторово, у САМ-рослин (сукулентів) зазначені процеси розділені у часі (рис. 88).

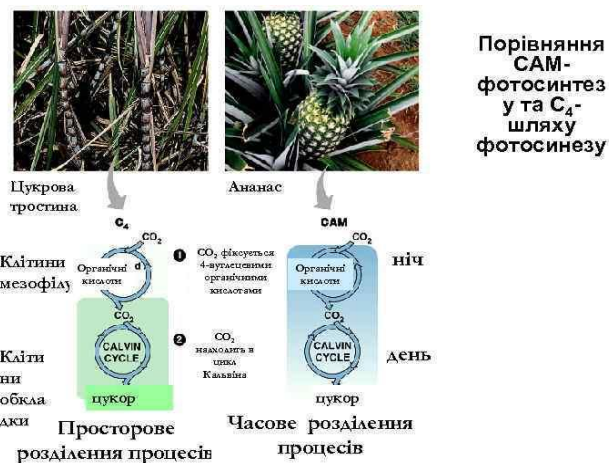


Рис. 88. Порівняння САМ-фотосинтезу та C_4 -шляху фотосинтезу

Як зображено на рис. 91, у САМ-рослинах уночі CO_2 конденсується у формі малату, удень за дії **карбоксигеназної** активності рубіско утворюється малат.

5.3. Дихання як окиснювальний процес у рослинах

5.3.1. Активація субстратудихання рослин

При окисненні глюкози у *цитозолі* в процесі гліколізу, а також жирних кислот, амінокислот, фенольних сполук, утворюється піруват, який у *внутрішній мембрані мітохондрій* перетворюється до ацетил-СоА (CoASH) та CO_2 за участю піруватдегідрогеназного комплексу (ПДГ) в ході реакцій дегідрування (відщеплення H^+) і декарбосилування (відщеплення CO_2), як зображено на рис. 89.



Рис. 89. Перетворення пірувату до ацетил-коензиму А та CO_2

Склад ПДГ-комплексу у мітохондріях рослин наведено у табл. 26.

Табл. 26. Склад піруватдегідрогеназного комплексу у мітохондріях рослин

<i>Ензими</i>	<i>Коензими</i>	<i>Кофактори</i>	<i>Біохімічне значення ензиматичної реакції</i>
E_1 -піруватдегідрогеназа	Тіамінпірофосфат (ТПР)	тіамін	декарбосилування пірувату з утворенням ТРР та його окиснення до ацетил-СоА
E_2 -дигідроліпоїлацетилтрансфераза	коензим А (СоА-SH)	пантотенова	перенесення ацетильної групи на коензим А з утворенням ацетил-СоА
E_3 -дигідроліпоїлдегідрогеназа	флавінаденіндинуклеотид (FAD) та нікотинамідаденіндинуклеотид (NAD)	рибофлавін та ніацин	регенерація (відновлення) дисульфідної (окисненої) форми ліпоату, причому вивільнені електрони на FAD, а потім – на NAD^+

Піруват, який утворився в процесі гліколізу у цитозолі, перетворюється на ацетил-СоА (CoASH), та є вихідним субстратом для циклу трикарбонних кислот у *мітохондріях* клітини рослин.

5.3.2. Цикл Кребса

Цикл Кребса, або цикл трикарбоновихкислот, – це процес, який відбувається у внутрішній мембрані *мітохондрій* клітини рослин та полягає у передаванні ацетильної (CH₃-CO) групи ацетил-СоА через органічні кислоти: оксалоацетат, цитрат, аконітат, ізоцитрат, α-кетоглутарат, сукциніл-СоА, сукцинатфумарат, малат, оксалоацетат) із запасанням енергії у формі NADH, FADH₂, ATP та GTP. У табл. 27 наведено реакції та особливості здійснення стадій циклу Кребса у рослинах.

Табл. 27. Реакції та особливості здійснення стадій циклу Кребса у мітохондріях рослин

<i>Назва стадії</i>	<i>Ензим</i>	<i>Особливості хімічної реакції</i>
Конденсація	Цитратсинтеза (ЦС)	Це реакція Кляйзена – поєднання тіоефіру (ацетил-СоА) і кетону (оксалоацетату)
Дегідратація /гідратація	Аконітатгідратаза, або аконітаза (АК)	Ензим містить Fe-S; сукцинат – H ₂ O → цис-аконітат (дегідратація), а цис-аконітат + H ₂ O → ізоцитрат (гідратація)
Окисне декарбоксілювання	Ізоцитратдегідрогеназа (ІЦДГ)	Існує як NAD- ІЦДГ (у мітохондріях), так й NADH ІЦДГ (у цитозоль); утворення NADH і виділення CO ₂
Окисне декарбоксілювання	α-кетоглутаратдегідрогеназний комплекс	Утворення NADH; подібна до ПДК- реакції:
Субстратне фосфорилування	Сукциніл-СоА-синтетаза	Pi + ADP (GDP) → ATP (GTP)
Дегідрогенізація	Сукцинатдегідрогеназа (СДГ)	Ензим містить FAD та Fe-S
Гідратація	Фуматаргідратаза, або фумараза	-
Дегідрогенізація	L-малатдегідрогеназа	Утворюється оксалоацетат, цикл починається спочатку

Наведемо структуру α-кетоглутаратдегідрогеназного комплексу (рис. 80) цього циклу, а також ПДК-комплексу (при утворенні ацетил-СоА з пірувату).

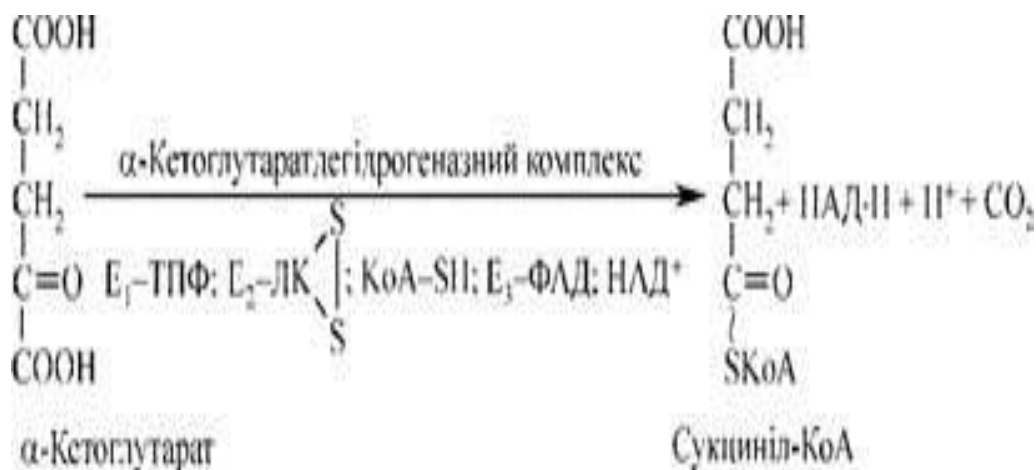


Рис. 80. Структура α -кетоглутаратдегідрогеназного комплексу

Наведені ензиматичні комплекси специфічні до субстратів: E_1 α -кетоглутаратдегідрогеназного комплексу специфічний до E_1 α -кетоглутарату, а E_1 піруватдегідрогеназного комплексу – до пірувату (рис. 81).

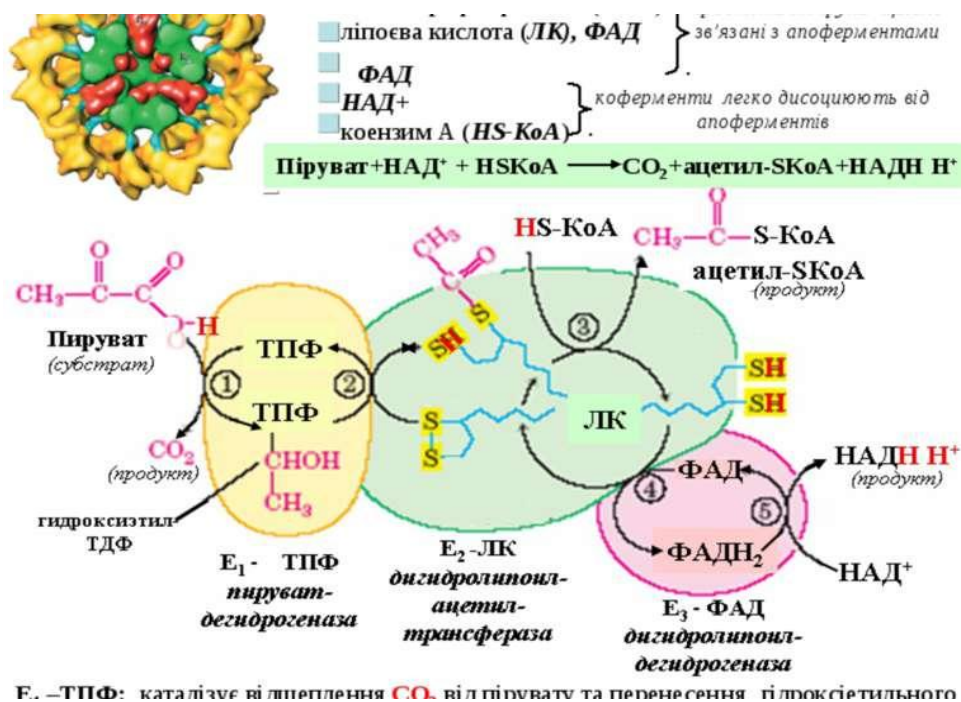


Рис. 81. Структура піруватдегідрогеназного комплексу

Ензим α -кетоглутаратдегідрогеназа, також як цитратсинтаза та ізоцитратдегідрогеназа, – ключовий ензим циклу трикарбонових кислот у мітохондріях рослин, який є **амфіболічним** – органічні кислоти, що утворюються при окисненні біомолекул, використовуються як субстрати для синтезу хімічних біомолекул.

Також внесок до енергетичного балансу ЦТК робить *гліоксилатний цикл* – процес синтезу вуглеводів із запасних ТАГ, який функціонує у гліоксисомах олійних рослинах на ранніх стадіях проростання, ключовими ензимами якого є ізоцитратліаза і малатсинтаза.

*Цикл трикарбонових кислот та гліоксилатний цикл регулюються
скоординовано*

Ензиматичні перетворення ди- і трикарбонових кислот у насінні, що проростає, відбуваються у трьох різних органелах – мітохондріях, гліоксисомах та цитозолі, між якими відбувається постійний обмін метаболітів.

5.3.3. Дихальний ланцюг

Процес окисного фосфорилування розпочинається з надходження \bar{e} у дихальний ланцюг мітохондрій клітини рослин.

Дихальний ланцюг – це електронтранспортна система, що складається з послідовності протеїнів – переносників \bar{e} від відповідних субстратів на O_2

У дихальному ланцюзі відбуваються реакції біологічного окиснення, які називають *реакціями дегідрогенізації*, а ензими, що їх каталізують, – *дегідрогеназами*, вони базуються на донорно-акцепторних зв'язках. У ході реакцій біологічного окиснення сполука (донор) втрачає два \bar{e} та два H^+ . У ході окремих реакцій біологічного окиснення атом С зв'язується з атомом O_2 , а ензими, що каталізують такі реакції, називаються *оксидазами*. У випадку, коли атом Оксигену походить безпосередньо з молекулярного O_2 , – *оксигеназами*.

Універсальними переносниками \bar{e} є:
1. Коензими (NAD^+ , $NADP^+$, FMN , FAD);
2. Протеїни (цитохроми, ферумсульфурвмісні протеїни, убіхінони, пластохінони, біотин, тіамініпрофосфат, ліпоєва кислота, коензим А)

Дегідрогенази “збирають” \bar{e} в реакціях розщеплення і спрямовують їх до універсальних акцепторів – нікотинаміднуклеотидів (NAD^+ , $NADP^+$) або флавіннуклеотидів (FMN , FAD).

Комплекси I і каталізують перенесення \bar{e} на убіхінон від двох різних донорів – $NADH$ (комплекс I) та сукцинату (комплекс II).

На рис. 81 наведено схему комплексу мітохондріального дихального ланцюга.

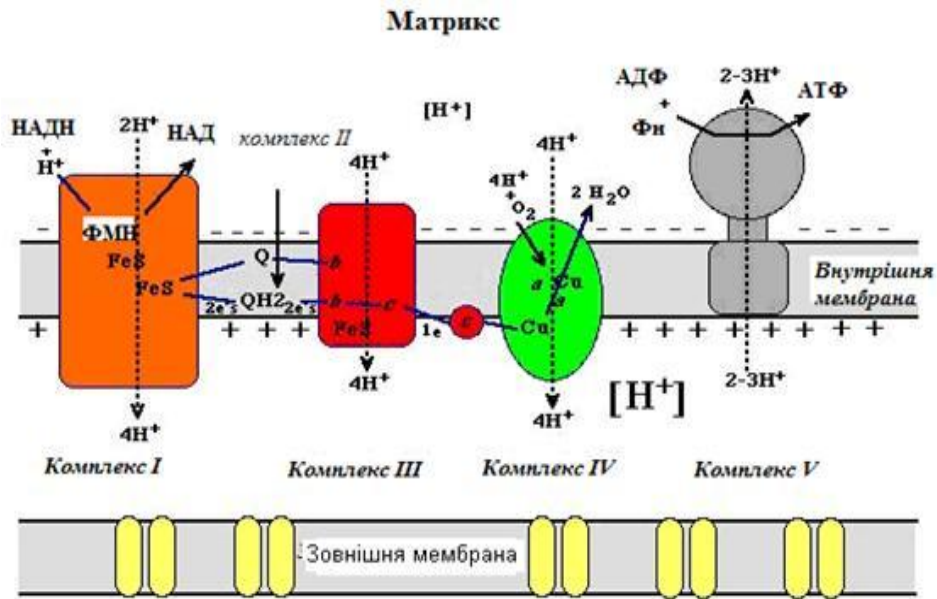


Рис. 81. Компоненти та організація дихального ланцюга

Комплекс III переносить e^- від відновленого убіхінону на цитохром c , а комплекс IV завершує дихальний ланцюг перенесенням e^- від цитохрому c на O_2 . Таким чином, у мітохондріальному дихальному ланцюзі e^- переміщуються від NADH, сукцинату або інших первинних донорів через флавопротеїни, убіхінон, цитохроми, ферумсульфуровмісні протеїни і, врешті, на O_2 .

У рослинах функціонує альтернативний – ціанідорезистентний шлях окиснення NADH – e^- переносяться від NADH безпосередньо на O_2 , в обхід комплексів III і IV. У цьому процесі енергія NADH, розсіюється у вигляді тепла рослин. На відміну від цитохромоксидази(комплекс IV), активність альтернативної QH_2 -оксидази не пригнічується ціанідом (сполукою, яка інгібує СДГ у мітохондріях), а тому ціанідорезистентне (ціанідочутливе) окиснення NADH є ознакою унікального шляху перенесення e^- у рослин.

Глава 6. Метаболізм вуглеводів у рослинах

6.1. Синтез вуглеводів рослин

6.1.1. Синтез моносахаридів рослин – цикл Кальвіна

Центральне місце у метаболізмі рослин, зокрема, в обміні вуглеводів, займає глюкоза, її похідні є попередниками в синтезі компонентів клітинних стінок рослин, нуклеотидів, коензимів та інших метаболітів рослин.

Синтез моносахаридів відбувається у хлоропластах рослин (рис. 82) в процесі при асиміляції CO_2 в ході циклу Кальвінадотріозофосфатів – фосфорильованих похідних гліцеральдегіду або дигідроксиацетону (див. Моносахариди рослин) під час *світлозалежних реакцій фотосинтезу*.

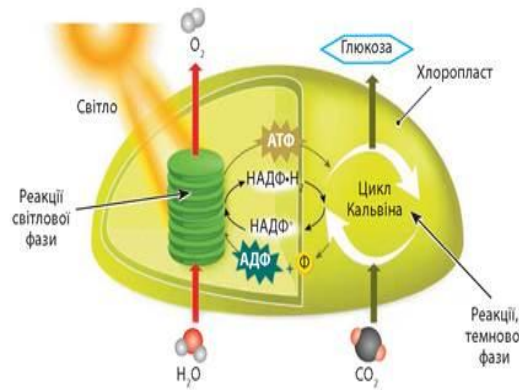


Рис. 82. Синтез моносахаридів із CO_2 в циклі Кальвіна у хлоропластах рослин

Цикл Кальвіна виявили Мелвін Кальвін, Андрюбенсон та Джим Басшамна початку 1950 рр. У табл. наведено стадії, продукти та ензими, а також особливості стадій циклу Кальвіна, найважливішою реакцією якого є **карбоксигеназна активність** алостеричного ензиму цього циклу – *рибулозо-1,5-бісфосфаткарбоксилази / оксигенази* (скорочено *рубіско*), який каталізує приєднання CO_2 до п'ятивуглецевого моносахариду – рибулозо-1,5-бісфосфату з утворенням шестивуглецевого моносахариду глюкози (рис.) та розщепленням останнього на дві молекули 3-фосфогліцерату (3-ФГК).

Ензим рубіско відіграє ключову роль у процесі утворення біомаси рослин з CO_2 , оскільки становить близько 50 % від загального вмісту протеїнів у хлоропластах рослин

На рис. 83 наведено ензими та реакції циклу Кальвіна у рослинах.

Реакції циклу Кальвіна	
Ензим	Реакція
1. Рибулозо-1,5-біфосфаткарбоксілаза/оксигеназа	$6 \text{ Рибулозо-1,5-біфосфат} + 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 12 \text{ (3-фосфогліцерат)} + 12 \text{ H}^+$
2. 3-Фосфогліцерат кіназа	$12 \text{ (3-фосфогліцерат)} + 12 \text{ АТФ} \rightarrow 12 \text{ (1,3-біфосфогліцерат)} + 12 \text{ АДФ}$
3. НАД:гліцеральдегід-3-фосфат дегідрогеназа	$12 \text{ (1,3-біфосфогліцерат)} + 12 \text{ НАДФН} + 12 \text{ H}^+ \rightarrow 12 \text{ гліцеральдегід-3-фосфат} + 12 \text{ НАДФ}^+ + 12 \text{ Ф}_n$
4. Тріозофосфат ізомераза	$5 \text{ гліцеральдегід-3-фосфат} \rightarrow 5 \text{ дигідроксиацетон-3-фосфат}$
5. Альдолаза	$3 \text{ гліцеральдегід-3-фосфат} + 3 \text{ дигідроксиацетон-3-фосфат} \rightarrow 3 \text{ фруктозо-1,6-дифосфат}$
6. Фруктозо-1,6-біфосфатаза	$3 \text{ фруктозо-1,6-дифосфат} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ фруктозо-6-фосфат} + 3 \text{ Ф}_n$
7. Транскетолаза	$2 \text{ фруктозо-6-фосфат} + 2 \text{ гліцеральдегід-3-фосфат} \rightarrow 2 \text{ еритрозо-4-фосфат} + 2 \text{ ксилулозо-5-фосфат}$
8. Альдолаза	$2 \text{ еритрозо-4-фосфат} + 2 \text{ дигідроксиацетон-3-фосфат} \rightarrow 2 \text{ седогептулозо-1,7-біфосфат}$
9. Седогептулозо-1,7-фосфатаза	$2 \text{ седогептулозо-1,7-біфосфат} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ седогептулозо-7-фосфат} + 2 \text{ Ф}_n$
10. Транскетолаза	$2 \text{ седогептулозо-7-фосфат} + 2 \text{ гліцеральдегід-3-фосфат} \rightarrow 2 \text{ рибозо-5-фосфат} + 2 \text{ ксилулозо-5-фосфат}$
11 а. Рибулозо-5-фосфат епімераза	$4 \text{ ксилулозо-5-фосфат} \rightarrow 4 \text{ рибулозо-5-фосфат}$ $2 \text{ рибозо-5-фосфат} \rightarrow 2 \text{ рибулозо-5-фосфат}$

Рис. 83. Ензими та реакції циклу Кальвіна у рослинах [10]

Термін «цикл Кальвіна» використовується для специфічної реакції, під час якої CO_2 включається у трикарбонуву сполуку – тріозофосфат, який, у свою чергу, є попередником інших моно-, оліго- та полісахаридів та їхніх біомолекул.

Крім того, синтез вуглеводів з ліпідів у рослинах на ранніх стадіях проростання відбувається за участі ще одного метаболічного циклу – **гліюксилатного циклу**.

Гліюксилатний цикл – це процес синтезу вуглеводів із триацилгліцеролів, що відбувається у гліюксоисамах олійних рослинах на певних стадіях онтогенезу рослин

Ензими гліюксилатного циклу каталізують пряме перетворення ацетату на сукцинат або на інші чотиривуглецеві проміжні продукти циклу трикарбонувих кислот. У гліюксилатному циклі ацетил-СоА конденсується з оксалоацетатом з утворенням цитрату, який далі перетворюється в ізоцитрат, тобто аналогічно, як і в ЦТК. Проте, на наступний етап розщеплення ізоцитрату відбувається не

за дії ІДГ (ізоцитратдегідрогенази), а за дії ізоцитратліази (ІЦЛ), – ензиму, що каталізує утворення сукцинату та гліоксилату. Гліоксилат конденсується з наступною молекулою ацетил-СоА з утворенням малату в реакції, що каталізується малатсинтазою (МС).

Малатокиснюється до оксалоацетату, який може конденсуватися з іншою молекулою ацетил-СоА і запускати наступний оберт циклу. Упродовж кожного оберту гліоксилатного циклу відбувається поглинання двох молекул ацетил-СоА та утворення однієї молекули сукцинату, яка витрачається у процесах біосинтезу. Сукцинат перетворюється через фумарат і малат до оксалоацетату, з якого за дії фосфоенолпіруваткарбоксикінази утворюється піруват – попередник синтезу глюкози в процесі глюконеогенезу рослин.

<i>Ключовими ензимами гліоксилатного циклу є ізоцитратліаза і малатсинтаза</i>
--

Ензими гліоксилатного циклу у рослин локалізовані у спеціальних мембранозв'язаних органелах – гліоксисомах, які є мікротільцями. Ензими, які є спільними для ЦТК та гліоксилатного циклу, представлені у вигляді двох ізоформ: одна з них є специфічною для мітохондрій, інша – для гліоксисом.

Гліоксисоми – це оточені мембраною органели рослин, проміжними продуктами β -окиснення в яких є похідні ацетил-СоА, а сам процес β -окиснення відбувається впродовж чотирьох етапів: дегідрогенізації, приєднання молекули води до утвореного подвійного зв'язку, окиснення β -гідроксіацил-СоА до кетону та тіолітичне розщеплення за участі ацетил-СоА. У гліоксисомах за утворення подвійного зв'язку відповідає флавопротеїнацил-СоА-оксидаза – ензим, що каталізує реакцію перенесення електронів від субстрату безпосередньо на O_2 з утворенням H_2O_2 . Детально цей процес розглянуто в лекції «Метаболізм ліпідів», а у лекції «Метаболізм вуглеводів» ми зустрінемось з гліоксилатним циклом.

Гліоксисоми виявлено не в усіх рослинних тканинах і функціонують вони не постійно впродовж онтогенезу. Гліоксисоми утворюються у багатому на запаси ліпідів насінні під час проростання і забезпечують активне функціонування гліоксилатного циклу доки проросток не почне утворювати глюкозу шляхом фотосинтезу. Окрім ензимів гліоксилатного циклу, гліоксисоми містять усі ензими, необхідні для деградації жирних кислот, які є в складі запасних ліпідів насіння. Ацетил-СоА, утворений в процесі розщеплення ліпідів, у ході гліоксилатного циклу перетворюється на сукцинат, який переміщується у мітохондрії, де ензими ЦТК перетворюють його на малат. Цитозольна форма МДГ окиснює малат до оксалоацетату, який слугує субстратом для глюконеогенезу.

ADP-глюкоза є субстратом для синтезу крохмалю у пластидах рослин

Потім за дії ензиму крохмальсинтази здійснюється реакція перенесення залишків глюкози від ADP-глюкози до молекул крохмалю. Більшість тріозофосфатів, що утворюються внаслідок фіксування CO₂ клітинами рослин, перетворюються на сахарозу або крохмаль. Синтез глюкози розпочинається у цитозолі з дигідроксиацетонфосфату та гліцеральдегід-3-фосфату, експортованих з хлоропласту. Дві молекули тріозофосфатів конденсуються у утворенням фруктозо-1,6-бісфосфату (реакцію каталізує *альдолаза*), який гідролізується за дії ензим фруктозо-1,6-фосфатази з утворенням фруктозо-6-фосфату. Далі ензим сахарозо-6-фосфатсинтаза каталізує реакцію конденсації останнього з UDP-глюкозою з утворенням сахарозо-6-фосфату.

UDP-глюкоза є субстратом для синтезу сахарози в цитозолі клітин листка

Після цього ензим сахарозо-6-фосфатфосфатаза каталізує реакцію відщеплення фосфатної групи від сахарозо-6-фосфату, завдяки чому стає можливим переміщення сахарози до інших рослинних тканин.

Ключовим регуляторним ензимом синтезу крохмалю є ADP-глюкозопірофосфорилаза, яку активує 3-фосфогліцерат. Якщо синтез сахарози сповільнюється, то накопичення 3-фосфогліцерату, що утворюється під час фіксування CO₂, що призводить до активування ензиму і стимулювання крохмалю. Конверсія тріозофосфатів до сахарози і крохмалю чітко регульована.

Таким чином, біосинтез крохмалю відбувається у хлоропластах та амінопластах за участю ензиму крохмалосинтези, що каталізує приєднання окремих залишків глюкози, донором яких є ADP-глюкоза, до молекули крохмалю за двохетапним механізмом. Утворення відгалужень амілопектину відбувається за участі іншого ензиму. Сахароза синтезується у цитозолі і фруктозо-1-фосфату впродовж двохетапної реакції.

Целюлоза – це головний компонент клітинних стінок рослин, вона забезпечує міцність і останніх, а це запобігає набряканню клітин і розриву плазматичної мембрани у випадку, якщо осмотичну умови сприяють надлишковому надходженню води у клітину. Плазматичну мембрану клітини рослин пронизує складний мультиензимний комплекс, – *термінальний комплекс*, або розетка, – який забезпечує синтез целюлозних залишків та містить декілька ензимів, зокрема, целюлосинтазу.

6.2. Розщеплення вуглеводів у рослинах

6.2.1 Гліколіз

Гліколіз (від грец. *glycys* – солодкий та *lysis* – розщеплення) – це процес анаеробного розщеплення глюкози з утворенням двох молекул пірвіноградної кислоти (ПВК), або пірувату (рис.85), що відбувається у цитоплазмі клітини рослин.

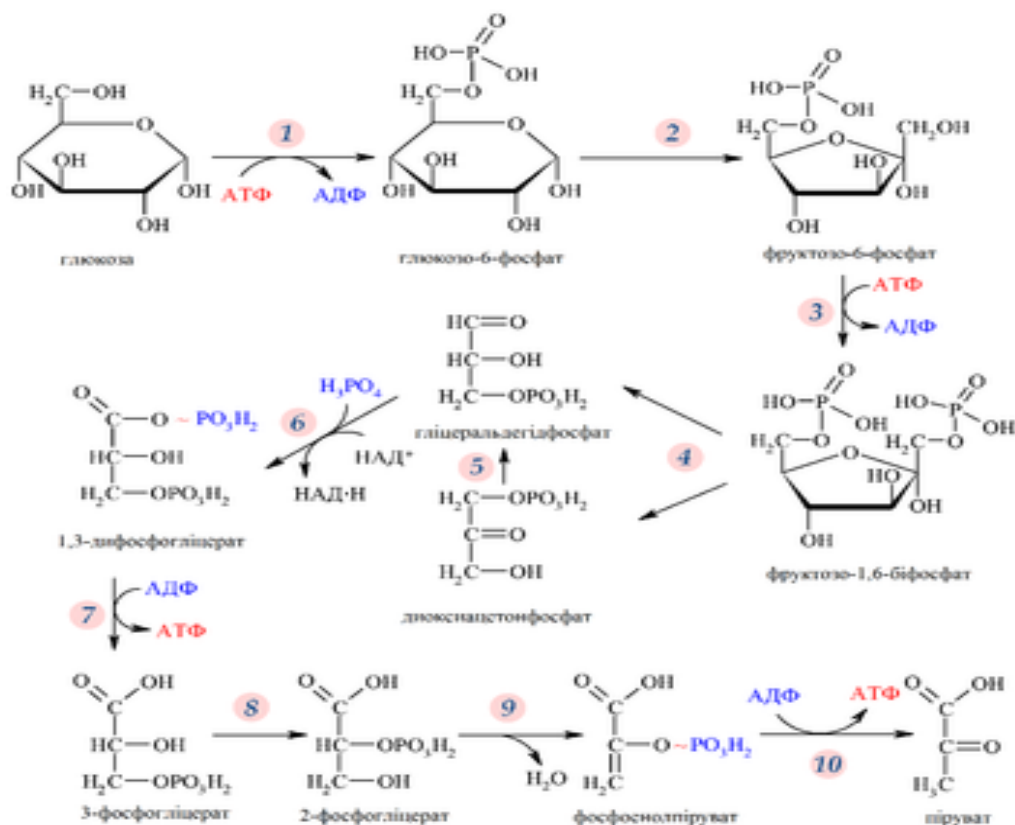


Рис. 85. Схема гліколізу у рослинах

Гліколіз відбувається у *двістадії*.

I. Підготовча стадія. Ця стадія складається з п'яти етапів. На цій стадії гліколізу відбувається активація глюкози шляхом фосфорилування із використанням АТФ. На першому етапі цієї стадії гліколізу глюкоза зазнає активації в процесі фосфорилування, а утворений глюкозо-6-фосфат перетворюється на фруктозо-6-фосфат, який знову зазнає фосфорилування (друга реакція активації) з утворенням фруктозо-1,6-бісфосфату. В обох реакціях фосфорилування функцію донора фосфорильних груп виконує АТФ. У наступному етапі цієї стадії гліколізу фруктозо-1,6-бісфосфат розщеплюється з утворенням двох тривуглецевих молекул – дігидроксиацетонфосфату та гліцеральдегід-3-фосфату, – це етап розщеплення, який надав назву усьому метаболічному шляху. Внаслідок ізомеризації дігидроксиацетонфосфату утворюється ще одна молекула гліцеральдегід-3-фосфату і перша стадія гліколізу на цьому закінчується.

Ензими, за допомогою яких відбувається перша стадія гліколізу: гексокіназа → фосфоглюкоїзомераза → фосфофруктокіназа → альдолаза →

триозофосфатізомераза. Продуктом першої стадії є 2 молекули гліцеральдегід-3-фосфату.

II. Стадія запасання енергії. На цій стадії виникає енергетичний вигреш, тобто це стадія “виплати за інвестиції”. Кожна молекула гліцеральдегід-3-фосфату окиснюється та зазнає фосфорилування за участі P_i (неорганічного фосфату), – а не АТФ з утворенням 1,3-бісфосфогліцерату. Перетворення двох молекул якого на дві молекули пірувату супроводжується вивільненням енергії. Більша частина енергії накопичується у вигляді чотирьох молекул АТФ, які утворюються з чотирьох молекул АДФ у спряжених реакціях фосфорилування. Ензими, за допомогою яких відбувається перша стадія гліколізу: гліцеральдегід-3-фосфат-дегідрогеназа → 3-фосфогліцераткіназа → енолаза → піруваткіназа.

Значення гліколізу – енергетичне та пластичне.

Швидкість перетворення глюкози в процесі гліколізу регулюється активністю ключових ензимів:

- гексокінази;
- фосфофруктокінази;
- піруваткінази

Особливу увагу треба звернути на те, що в ході гліколізу відбуваються хімічні перетворення трьох різних типів:

1. *утворення пірувату* в результаті розпаду скелету С у глюкози;
2. *утворення АТФ* в результаті фосфорилування;
3. *утворення NADH* в результаті перенесення гідрид-іона на NAD^+ .

Перетворення пірувату. Кінцевий продукт гліколізу – піруват – декарбоксилюється – втрачає CO_2 на ацетильну групу в складі ацетил-СоА, далі ацетильна група повністю окиснюється до CO_2 в циклі трикарбонових кислот. Електрони, що вивільнились в окисних реакціях, через мітохондріальний ланцюг передаються на O_2 та відновлюють його до H_2O , а енергія, що вивільнюється, витрачається для синтезу АТФ у мітохондріях.

Окиснення пірувату – це важливий катаболічний процес, проте піруват вступає і в анаболічні реакції, наприклад, ця сполука може постачати атоми С для синтезу амінокислоти аланіну.

Окислювальне декарбоксилювання пірувату являє собою складний метаболічний процес, який відбувається за участю піруватдегідрогеназного комплексу ензимів мітохондріях клітини рослин.

До складу піруватдегідрогеназного комплексу входять три ензими, що каталізують окремі реакції окислювального декарбоксилювання пірувату:

- піруватдегідрогеназа;
- дигідроліпоїлацетилтрансфераза;
- дигідроліпоїлацетилдегідрогеназа.

В процесі окислювального декарбоксилювання пірувату беруть участь п'ять коензимів:

- ТПФ (тіамінпірофосфат);
- ФАД;
- НАД;
- ацетил-СоА;
- ліпоєва кислота.

6.2.2. Пентозофосфатний цикл

За допомогою пентозофосфатного шляху у рослин здійснюється процес окиснення гексозофосфатів до пентозофосфатів, та навпаки (табл. 27).

Табл. 27. Стадії пентозофосфатного шляху окиснення фосфогексоз

<i>Стадія шляху</i>	<i>Реакції шляху</i>	<i>Значення метаболітів шляху</i>
Окисна	Окиснення гексозофосфатів (наприклад, рибозо-5-фосфату, ксилулозо-5-фосфату, еритрозо-5-фосфату, рибулозо-1,5-фосфат та ін.) до пентозофосфатів (наприклад, глюкозо-6-фосфату, фруктозо-6-фосфату, 6-фосфоглюконату)	Утворені пентози необхідні для утворення нуклеїнових кислот (РНК, ДНК), а також для коензимів (переносників \bar{e} (коензиму А, NADH, FADH ₂))
Неокисна	Зворотня реакція – гексофосфати → пентозофосфати	Утворений NADPH є донором \bar{e} для відновних синтетичних процесів, наприклад, для відновлення окисненого глутатіону, а також для нейтралізації дії шкідливих радикалів

Неокисна стадія цього шляху відіграє вирішальну роль у засвоєнні рослинами CO₂ під час синтезу вуглеводів в процесі фотосинтезу (табл. 28).

Табл. 28. Синтез вуглеводів в процесі фотосинтезу

<i>Стадія синтезу вуглеводів в процесі фотосинтезу</i>	<i>Сполуки, що утворюються</i>
1. фіксування	3-ФГА
2. відновлення	NADPH
3. регенерація акцептора	РБФ

Взаємоперетворення моносахаридфосфатів забезпечують два властиві лише пентозофосфатному шляху ензими – транскетолаза і трансальдолаза, проте усі ензими цього шляху, як і ензими гліколізу та більшість ензимів глюконеогенезу, функціонують у цитозолі клітин рослин.

Глава 7. Метаболізм ліпідів у рослинах

7.1. Синтез ліпідів у рослинах

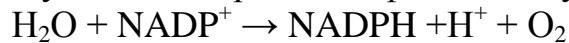
Ліпіди рослин є головною формою запасання енергії та компонентами подвійного шару біомембран, що вкривають як мембранні органели клітини рослин, так й саму клітину рослин, реакції їх синтезу є ендергонічними відновними реакціями, в яких в якості джерела енергії використовується АТФ, а як відновник – NADPH.

До ліпідів рослин належать власне ліпіди (ацилгліцери, фосфоліпіди, гліколіпіди та воски), компонентами яких є вищі жирні кислоти, а також ліпідоподібні сполуки

Синтез *ліпідів* у клітині рослин відбувається у :

– хлоропластах – синтез ВЖК, АТФ та NADPH;

NADPH утворюється у світлових реакціях фотосинтезу за схемою:



– *пероксисомах та гліоксисомах* – окиснення ВЖК (вищих жирних кислот) до H_2O_2 , а також та подальше окиснення $2\text{H}_2\text{O}_2$ до $2\text{H}_2\text{O}$ та O_2 за дії ензимів каталази та пероксидази (у пероксисомах), а також малатсинтази та ізоцитратліази (у гліоксисомах);

– *ендоплазматичному ретикулумі* – десатурація жирних кислот, синтез фосфоліпідів, синтез терпідів.

У табл. 29 наведено окремі насичені та ненасичені ВЖК рослин.

Табл. 29. Деякі насичені та ненасичені ВЖК рослин

Вуглецевий каркас ВЖК	Хімічна структура ВЖК	Поширена назва ВЖК	Систематична назва ВЖК
Насичені ВЖК			
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Додеканова кислота	Лауринова кислота
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Тетрадеканова кислота	Міристинова кислота
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Гексадеканова кислота	Пальмітинова кислота
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Октадеканова кислота	Стеаринова кислота
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Ейкозанова кислота	Арахідова кислота
Ненасичені ВЖК			
16:1 (Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Пальмітоолеїнова кислота	Цис-9-гексадеканова

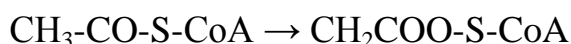
			кислота
18:1 (Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Олеїнова кислота	Цис-9-октадеканова кислота
18:2 ($\Delta^{9,12}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Лінолева кислота	Цис-, цис-9,12-октадекадієнова кислота
20:4 ($\Delta^{5,8,11,14}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Арахідонова кислота	Цис-, цис-, цис-, цис-5,8,11,14-ікозатетрадієнова кислота

Примітка: символ Δ вказує на розташування подвійного зв'язку між атомами С

Синтез ВЖК у хлоропластах клітини рослин відбувається шляхом послідовного приєднання двох атомів С з утворенням пальмітинової кислоти (C_{16}) за участі мультиензимного комплексу – *синтази жирних кислот* у чотири стадії:

- конденсація;
- відновлення карбонільної групи;
- дегідратація;
- відновлення подвійного зв'язку.

Попередником синтезу ВЖК є малоніл-СоА, який, в свою чергу, утворюється з ацетил-СоА за дії ензиму ацетил-СоА-карбоксилази:



Коензимом ацетил-СоА-карбоксилази є біотин, активація СЖК відбувається за участі –SH-групи.

Ензими, що входять до складу комплексу синтази жирних кислот:

- ацилпереносний протеїн (АПП);
- ацетил-СоА-АПП-трансацетилаза;
- β -кетואцил-АПП-синтаза;
- малоніл-СоА-АПП-трансфераза;
- β -кетואцил-АПП-редуктаза;
- β -гідроксиацил-АПП-дегідратаза;
- еноіл-АПП-редуктаза

Синтез ВЖК із кількістю атомів 18 (C_{18}) із C_{16} відбувається в ендоплазматичному ретикулумі клітини рослин у системі елонгації жирних кислот.

Синтез ненасичених ВЖК відбувається за дії ензиму *ацил-СоА-десатурази*, що каталізує реакції окиснення одинарного зв'язку (С-С) з утворенням одного, двох або трьох подвійних зв'язків у ненасичених ВЖК, Ацил-СоА-десатураза здійснює окиснення двох субстратів – насичених ВЖК із С₁₆– С₂₀ та NADPH/NADP.

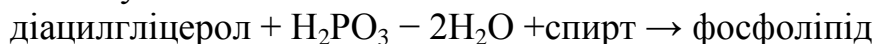
Субстратом десатураз в ендоплазматичному ретикулумі є не ВЖК, а фосфоліпід – фосфатидилхолін

Для прикладу, десатурація фосфатидилхоліну за дії ацил-СоА-десатурази призводить до утворення поліненасиченої кислоти:

фосфатилхолін, що містить олеїнову кислоту, – С_{18:1} (Δ⁹) → десатураза →
фосфатилхолін, що містить лінолеву кислоту, – С_{18:2} (Δ_{9,12}) → десатураза
→ фосфатилхолін, що містить лінолеву кислоту, – С_{18:3} (Δ^{9,12,15}).

Триацигліцероли синтезуються в олеосомах з гліцеролтрифосфату і ацил-СоА: джерелом першої сполуки є моносахариддигідроксиацетонфосфату (ДГАР), який утворюється за дії ензиму *гліцеролфосфатдегідрогенази* у цитозолі клітини рослин, а другої – насичені ВЖК за дії ензимів *ацил-СоА-синтаз*. Фосфатидна кислота, або діацилгліцеролфосфат, може перетворюватися як на ТАГ, так й на фосфоліпід рослин.

Фосфоліпід синтезуються на поверхні гладкого ендоплазматичного ретикулуму клітини рослин шляхом приєднання полярної частини молекули – «голови», тобто спирту, до діацилгліцеролу з утворенням фосфодієфірного зв'язку за схемою:



В якості спирту використовується серин, етаноламін, гліцерол, гліцеролфосфат тощо.

7.2. Окиснення ліпідів у рослинах

Окиснення довголанцюгових ВЖК у рослинах відбувається у мітохондріях, хлороплатах, пероксисомах та гліоксисомах. Ацетил-СоА є однією з форм запасання енергії, ця сполука окислюється до СО₂ у циклі трикарбонових кислот у *мітохондріях* клітини рослин. Іншою формою запасання енергії є ТАГ в олеосомах клітини, ланцюги залишків ВЖК яких мають високий ступінь окиснення.

β-окиснення насичених ВЖК у мітохондріях клітини рослин складається з таких стадій:

I. Стадія β-окиснення – послідовне відщеплення від –СООН-групи жирної кислоти двох атомів С (С₂) у вигляді ацетил-КоА, що відбувається у чотирьох ензиматичних реакціях – ацил-КоА-дегідрогеназна, еноіл-КоА-гідратазна, β-гідроксиацил-КоА-дегідрогеназна і тіолазна:

– дегідрогенізація ацил-СоА з виникненням подвійного зв'язку – продукт цієї реакції транс-еноіл-СоА за дії трьох ізозимів ацил-СоА-дегідрогенази,

кожен з яких виявляє специфічність до жирних кислот з ланцюгом певної довжини: один з ізозимів діє на довголанцюгові жирні кислоти – ізозим ДДЛАД (довголанцюговаацил-СоА-дегідрогеназа) – діє на ВЖК із $C_{12} - C_{18}$; другий – ізоцим СЛАД (середньоланцюговаацил-СоА-дегідрогеназа) – діє на ВЖК із $C_4 - C_{14}$; третій – ізоцим КЛАД – діє на коротколанцюгові жирні кислоти, що містять від 4 до 8 атомів вуглецю. Усі три ізоцими – це флавопротеїни, простетичною групою яких є FAD;

– гідратація транс-еноїл-СоА з утворенням β -гідроксіацил-СоА за дії еноїл-СоА-гідратази;

– дегідрогенізація β -гідроксіацил-СоА за дії β -гідроксіацил-СоА-дегідрогенази з утворенням β -кетואцил-СоА, акцептором електронів слугує NAD^+ ;

Реакція, яку каталізує β -гідроксіацил-СоА-дегідрогеназа, аналогічна до реакції, яку каталізує малатдегідрогеназа в циклі трикарбонових кислот

– конденсація β -кетואцил-СоА взаємодіє із ацетил-СоА з відщепленням двовуглецевого фрагменту у вигляді ацетил-СоА;

II. Стадія окиснення ацетильних груп молекул ацетил-КоА до CO_2 у циклі трикарбонових кислот, що також відбуваються у мітохондріальному матриксі.

Упродовж цих двох стадій окиснення жирних кислот утворюються відновні переносники електронів – $NADH$ і $FADH_2$, які передають \bar{e} в дихальний ланцюг мітохондрій рослин

III. Стадія перенесення \bar{e} у дихальному ланцюзі мітохондрій супроводжується процесом фосфорилування ADP та утворення ATP, акцептором \bar{e} є O_2 .

β -окиснення насичених жирних кислот у пероксисомах. У рослинах головним місцем β -окиснення жирних кислот є пероксисоми, цей процес відбувається впродовж чотирьох стадій:

- стадія дегідрогенізації;
- стадія приєднання молекули води до утвореного подвійного зв'язку;
- стадія окислення β -гідроксіацил-КоА до кетону;
- стадія тіолітичного розщеплення (тіолазна реакція).

Шляхи окислення жирних кислот у пероксисомах та мітохондріях мають відмінності

В окиснення ВЖК у пероксисомах та гліоксисомах клітин рослин акцепторами \bar{e} є NAD^+ і FAD, а активація цього процесу здійснюється за участі $-SH$ -групи коензиму А. Ці шляхи відрізняються за механізмом хімічних перетворень на першому етапі β -окислення. У пероксисомах за утворення

подвійного зв'язку відповідає ензим ацил-КоА-оксидаза, яка переносить від субстрату на O_2 з утворенням H_2O_2 – сполука, яка є антиоксидантом та розщеплюється до H_2O і O_2 за участю ензиму каталази. Існує також різна специфічність відповідних ензимів до ацил-КоА. Ензими пероксисом у рослин переважно окиснюють ВЖК із дуже довгим вуглецевим ланцюгом.

β-окиснення насичених жирних кислот у гліоксисомах. Біологічна роль β-окиснення в гліоксисомах полягає у використанні ліпідів в синтезі біомолекул. Так, під час проростання насіння запасні ТАГ розщеплюються з утворенням глюкози, сахарози та інших метаболітів. Вивільненні зі складу ТАГ жирні кислоти спочатку активуються з утворенням відповідних СоА-похідних, а потім окиснюються у гліоксисомах.

Ацетил-СоА, синтезований у процесі β-окиснення в пероксисомах та гліоксисомах рослин, використовується в якості попередника синтезу інших біомолекул

Гліоксисоми – тип мікротілець рослин, що локалізований у гліоксисомах, – містять ключові, або алостеричні, ензими гліоксилатного циклу – малатсинтезу та ізоцитратліазу, а також ензими ацил-КоА-оксидазу, еноіл-КоА-гідратазу, гідроксиацил-КоА-дегідрогеназу та тіолазу, що каналізують β-окиснення H_2O_2 гліоксисом до H_2O і O_2 .

β-Окиснення жирних кислот у рослинах найактивніше відбувається у гліоксисомах насіння, що проростає

Перетворення ТАГ до ВЖК (з яких у відповідних реакціях синтезуються інші біомолекули) у гліоксисомах рослин відбувається в процесі **гліоксилатного циклу** (ГЦ), в якому беруть участь ди- та трикарбонові кислоти (рис. 86).

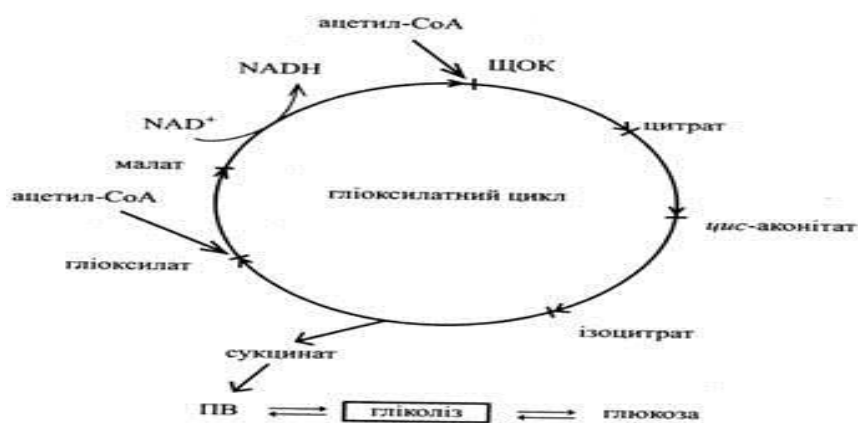


Рис. 86. Гліоксилатний цикл у рослинах

Як наведено на рисунку, ГЦ починається з реакції конденсації (поєднання) ацетил-СоА з оксалоацетатом, при чому за дії ензиму

цитратсинтази утворюється цитрат, який надалі за дії ензиму аконітази перетворюється в ізоцитрат.

Реакції утворення цитрату та ізоцитрату – трикарбонових кислот – характерні також для циклу трикарбонових кислот, або циклу Кребса

Наступні реакції характерні лише для ГЦ: ізоцитрат за дії ензиму ізоцитратліази розщеплюється на сукцинат і гліоксилат: сукцинату відповідних реакціях перетворюється на вуглевод піровиноградну кислоту (ПВ), а гліоксилат за дії ензиму малатсинтази (МС) конденсується з ацетил-СоА з утворенням малату; малат окиснюється до оксалоацетату, який може конденсуватися з іншою молекулою ацетил-СоА і запускати наступний оберт циклу. Остання реакція ГЦ, в результаті якої малат за дії ензиму малатдегідрогенази (МДГ) окиснюється до щавелевооцтової кислоти, – також характерна для ЦТК.

Чотири стадії ГЦ подібні до реакцій ЦТК, а дві реакції специфічні для цього циклу

Ненасичені ВЖК часто підлягають дії вільних радикалів – сполук, що містять неспарені e^- , та є проміжними метаболічними сполуками у дихальному ланцюзі мітохондрій, у хлоропластах, гліоксисомах та пероксомах, а також в деяких ензиматичних реакціях, що каталізуються ензимами дегідрогеназами, – в процесі пероксидного окиснення ліпідів (ПОЛ).

Пероксидне окиснення – це процес, наслідком якого є регуляція проникності мембран та метаболічних процесів у клітинах

Реакції ПОЛ у клітинах рослин відбуваються у три стадії: ініціація вільнорадикальної реакції, продовження ланцюги (елонгації) та скорочення ланцюгу: на першій стадії відбувається утворення вільних радикалів – супероксидного та гідроксильного. Рівень активації ПОЛ знижується під дією *антиоксидантів*, до яких належать глутатіон, токоферол, аскорбінова кислота, селеновмісні сполуки, глутатіонпероксидаза та ін.

Для β -окиснення ненасичених ВЖК необхідні ще два допоміжні ензими – *ізомераза* та *редуктаза*. Одним із кінцевих продуктів β -окиснення насичених ВЖК є сукциніл-КоА, який окиснюється в циклі Кребса. Описана вище послідовність реакцій окиснення характерна для насичених ВЖК, які містять між атомами С одинарний зв'язок (С–С). Однак більшість ВЖК у складі ФЛ і АГ належать до **ненасичених**, тобто містять між атомами С подвійні зв'язки (С=С). Подвійні зв'язки між атомами вуглецю в ненасичених жирних кислотах мають цис-конфігурацію, тому вони не піддаються дії ензиму енол-СоА-гідратази, який каталізує приєднання молекули H_2O до транс-подвійного зв'язку у субстраті під час β -окиснення ВЖК у рослинах.

Глава 8. Метаболізм нуклеїнових кислот і протеїнів у рослинах та генна регуляція

Шляхи синтезу *амінокислот* та *нуклеотидів* доцільно розглядати разом, оскільки ці класи біомолекул рослин містять N, який походить із спільних попередників, а також ці метаболічні шляхи мають спільні метаболіти. Крім того, певні амінокислоти чи їх частини, є структурними компонентами пуринів та піримідинів, та, навпаки, – частина пуринового кільця є компонентом амінокислот. Потреба в N є загальною особливістю синтезу амінокислот та нуклеотидів у рослинах, крім того, рослини досить ощадно використовують цей дефіцитний для них макроелемент.

Шляхи *розщеплення амінокислот* збігаються в головних метаболічних шляхах, зокрема, у циклі трикарбонних кислот (циклі Кребсу), характерною рисою яких є те, що кожна амінокислоти втрачають $-NH_2$ -групу та перетворюються на α -кетокислоти, які є «вуглецевими скелетами» амінокислот. Альфа-кетокислоти окиснюються до CO_2 і H_2O або постачають три- та чотиривуглецеві структури для синтезу полігосахаридів. Рослини не використовують окиснення амінокислот для утворення енергії – роль головного її джерела відіграють вуглеводи, які утворюються з CO_2 і H_2O в процесі фотосинтезу. Вуглецеві скелети амінокислот перетворюються у циклі трикарбонних кислот у рослинах.

У деяких випадках реакції розщеплення амінокислот збігаються із стадіями розщеплення жирних кислот.

Існують дві особливості синтезу *нуклеотидів*: по-перше, ензими, задіяні у синтезі нуклеотидів *de novo*, локалізовані у мультиензимні комплекси, по-друге, внутрішньоклітинні пули нуклеотидів, крім АТР, становлять менше 1 % від загальної кількості нуклеотидів, необхідних для синтезу нуклеїнових кислот, тому їх синтез триває весь час, поки відбувається синтез нуклеїнових кислот. В процесі розщеплення нуклеотидів утворюється сечова кислота, а пуринові та піримідинові азотисті основи використовуються повторно шляхом реутилізації.

Нуклеїнові кислоти – ДНК (дезоксирибонуклеїнова кислота) та РНК (рибонуклеїнова кислота) містять генетичну інформацію та генетичний код, завдяки чому в їх молекулах зберігається генетична інформація щодо амінокислотної послідовності протеїнів, а за посередництва ензимів вона непрямо впливає на синтез усіх компонентів клітини рослин.

Термін «збереження генетичної інформації» не відображає тієї складності метаболічних процесів, що відбувається при цьому у рослинах. Синтез молекул РНК у клітинах рослин відбувається на підставі інформації, яка зберігається в молекулах ДНК, тобто прояв зашифрованої в генах інформації є полягає у синтезі РНК, зчитаної з ділянки ДНК. У клітинах рослин існують метаболічні, наслідком чого є ошкодження структури ДНК, проте, підтримання генетичної цілісності цієї молекули відбувається за участі репараційних процесів. Перебудова генетичної інформації у клітині відбувається завдяки процесам

рекомбінації, однак, більшість метаболічних перебудов ДНК відіграє роль у підтриманні цілісності генома рослин, а також забезпечує процеси репарації та реплікації ДНК й розходження хромосом у ядрі клітин рослин. Також нуклеїнові кислоти та амінокислоти рослин є об'єктами біотехнологічного напрямку в агрономії.

Нижче описано головні принципи процесу передавання генетичної інформації у молекули *протеїнів*, які є кінцевим продуктом більшості інформаційних шляхів у рослинах. Для життєдіяльності рослин щомиті необхідні тисячі протеїнів, які надходять до певних місць призначення в клітинах, а після здійснення певної біохімічної функції розщеплюються. Концентрація протеїнів у клітинах рослин визначається тонким балансування метаболічних процесів, кожен з яких підлягає *регуляції експресії генів* рослин.

Перед початком ознайомлення із наведеним нижче матеріалом посібника, зазначимо, що метаболічні шляхи, описані нижче, можуть здатися складними, проте їх складність зумовлена не стільки хімічними перетвореннями, які в багатьох випадках зрозумілі, скільки наявністю численних етапів та проміжних сполук. З метою розуміння цих шляхів, нижче описано загальні закономірності метаболічних перетворень, природу попередників та проміжних сполук, а також спільність типів реакцій.

8.1. Фіксація Нітрогену та включення його в амінокислоти рослин

Рослини здатні засвоювати N в наступних формах:

- загальний атмосферний N;
- амонійний N – $N-NH_3$;
- аміачний N – NH_4 ;
- нітратний N – NO_3 ;
- нітритний N – NO_2 .

Відновлення $N-NH_3$ до NO_3 у клітинах рослин відбувається за допомогою ензимів *нітратредуктаз* – каталізують реакцію відновлення NH_4 до NO_3 , а також *нітритредуктаз* – каталізують відновлення NO_3 до NO_2 .

Пул біологічно доступного N підтримується завдяки його кругообігу у довкіллі

Рослинам потрібна велика кількість нітрогеновмісних сполук. З метою забезпечення цієї потреби необхідно вносити у ґрунт нітрогеновмісні добрива.

При сівозміні відбувається чередування посадки посівних та бобових культур, що забезпечує накопичення N у ґрунті

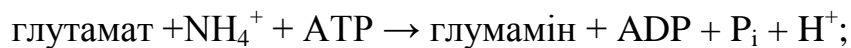
Крім того, у ґрунті існують ґрунтові бактерії, які перетворюють $N-NH_3$ до NO_3 або NO_2 за дії ензимів нітрогеназного комплексу – *редуктазидинітрогеназ та денітрогеназ*.

Нітроген у формі NH_4^+ включається спочатку до складу амінокислот, а потім – інших N-вмісних сполук, причому забезпечують таке надходження дві амінокислоти – *глутамат* і *глутамін*, які вступають в реакції трансамінування і є джерелом амінокислот для синтезу інших амінокислот. Пригадаймо, що саме ці дві амінокислоти відіграють провідну роль у процесі катаболізму – NH_2 -груп амінокислот у клітинах рослин.

NH_4^+ включається у біомолекули рослин через синтез глутамату і глутаміну

Шляхи перетворення *глутамату* і *глутаміну* відбуваються у наступних стадіях, необхідній рослинам для асиміляції NH_4^+ :

1. глутамат взаємодіє із NH_4^+ в присутності АТФ за дії ензиму *глутамінсинтетази*, що призводить до синтезу глутаміну за схемою:



2. глутамін взаємодіє із α -кетоглутаратом в присутності NADPH_2 за дії ензиму *глутаматсинтази*, що призводить до утворення глутамату та NADP^+ за схемою:



3. α -кетоглутарат та NH_4^+ в присутності NADPH за дії ензиму *глутаматдегідрогенази*, що призводить до утворення глутамату, NADP^+ і H_2O за схемою:



Ензим глутаматсинтетаза є головним регуляторним ензимом метаболізму N в рослинах.

8.2. Метаболізм амінокислот і нуклеотидів у рослинах

Джерелом *синтезу амінокислот* є проміжні метаболіти гліколізу, циклу трикарбонових кислот та глюконеогенезу (рис. 87), причому N потрапляє у ці шляхи, як наведено вище, з амінокислот глутамату та глутаміну.

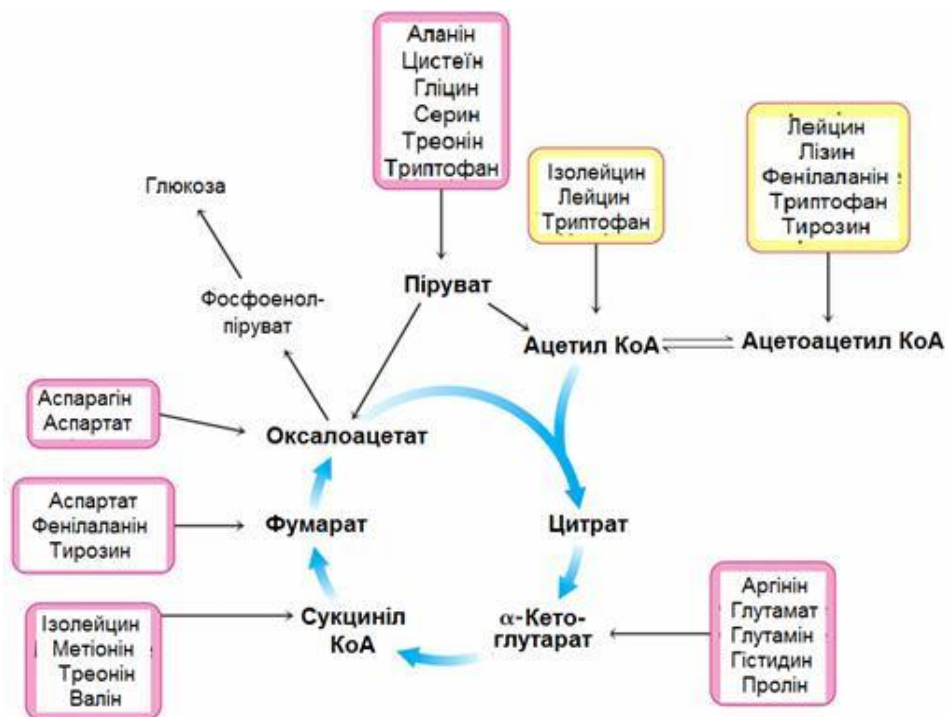


Рис. 87. Загальна схема розщеплення амінокислот у рослинах

З метою кращого розуміння шляхів синтезу амінокислот рослин, згрупуємо їх у групи залежно від попередника їх синтезу (табл. 30).

Табл. 30. Поділ амінокислот рослин на групи залежно від попередника їх синтезу

Попередник	Амінокислоти
Піруват та оксалоацетату	Аланін, валін, лейцин, ізолейцин, аспартат, аспарагін, метіонін, треонін, лізин
Фосфоенолпіруват та еритрозо-4-фосфат	Триптофан, фенілаланін, тирозин
Рибозо-5-фосфат	Гістидин
α -Кетоглутарат	Глутамат, глутамін, пролін, аргінін
3-Фосфогліцерат	Серин, гліцин, цистеїн

Так, з пірувату та оксалоацетату утворюються амінокислоти такі: *аланін*, *валін*, *лейцин* та *ізолейцин* – із пірувату, а *аспарагін*, *метіонін*, *лізин* та *треонін* – з оксалоацетату через аспартат. *Аланін* та *аспартат* утворюються шляхом трансамінування, відповідно, з пірувату та оксалоацетату за участю глутамату. *Аспарагін* синтезується в реакції амідування аспартату, донором NH_4^+ є глутамін. На шляхах синтезу *валіну* та *ізолейцину* діють чотири ензими – ацетолактатсинтаза, ізомероредуктаза, дегідрогеназидигідроксикислоти, валінамінотрансфераза: синтез валіну та ізолейцину починається з пірувату,

який у випадку синтезу валіну поєднуються з іншою молекулою пірувату, а у випадку синтезу ізолейцину – з α -кетобутиратом.

З фосфоенолпірувату та еритрозо-4-фосфату утворюються ароматичні амінокислоти – *фенілаланін, тирозин, триптофан*, що відбувається при поступовому введенні подвійних зв'язків молекули попередників, при яких спочатку синтезується шикимат, який упродовж трьох ензиматичних реакцій перетворюється на хоризмат – проміжний продукт метаболізму ароматичних амінокислот.

Хоризмат є першою точкою розгалуження синтетичного шляху у рослин, причому одна гілка призводить до утворення триптофану, інша – фенілаланіну та тирозину

З рибозо-5-фосфату утворюється *гістидин*, що відбувається за дії ензиму триптофансинтази за допомогою АТР. Незвичним у цьому метаболічному шляху є використання АТР як субстрату, а не високоенергетичної сполуки, та вписується у шлях утворення пуринів – сполука 5-аміноімідазол-4-карбоксилрибонуклеотид – проміжний метаболіт синтезу пуринов (одного з компонентів нуклеотидів рослин).

Компонентами молекули АТР є нуклеотид аденін, моносахарид (пентоза) – рибоза та три залишки фосфатної кислоти, причому останні в реакції утворення гістидину участі не приймають

З α -кетоглутарату утворюються *глутамат, глутамін, пролін та аргінін*: перші дві амінокислоти синтезуються в реакціях, описаних вище, *пролін* є циклічною похідною глутамату, який взаємодіє з -COOH-групою глутамату за участі NADPH за допомогою АТР, а *аргінін* утворюється з орнітину за участі ензиму аргінази.

Із 3-фосфогліцерату утворюються *серин, гліцин та цистеїн*: синтез *серину* відбувається за дії ензимів NAD-дегідрогенази, тирозин амінотрансферази і фосфосеринфосфатази у відповідних реакціях, попередником *гліцину* є серин, який утворюється за дії ензиму серин-гідроксиметилтрансферази, *цистеїн* синтезується при перетворенні SO_4^{2-} на S_3C_2 за дії ензиму сульфатаденозинфосфатази.

Процес **розщеплення амінокислот** має характерну рису: оскільки кожна амінокислота містить аміногрупу ($-\text{NH}_2$), то ключовим етапом на шляху розщеплення амінокислот є відщеплення α -аміногрупи від вуглецевого скелету за дії ензимів *амінотрансфераз*, або *трансаміназ*, коензимом яких є ПЛР – похідне піридоксину, або вітамін B_6 .

Унаслідок процесу трансамінування амінокислоти перетворюються на кетокислоти

Звернемо увагу, що справжнього дезамінування – відщеплення -NH_2 -групи – у реакціях трансамінування не відбувається, оскільки дезамінування амінокислот супроводжується амінування α -кетоглутарату (рис. 88).

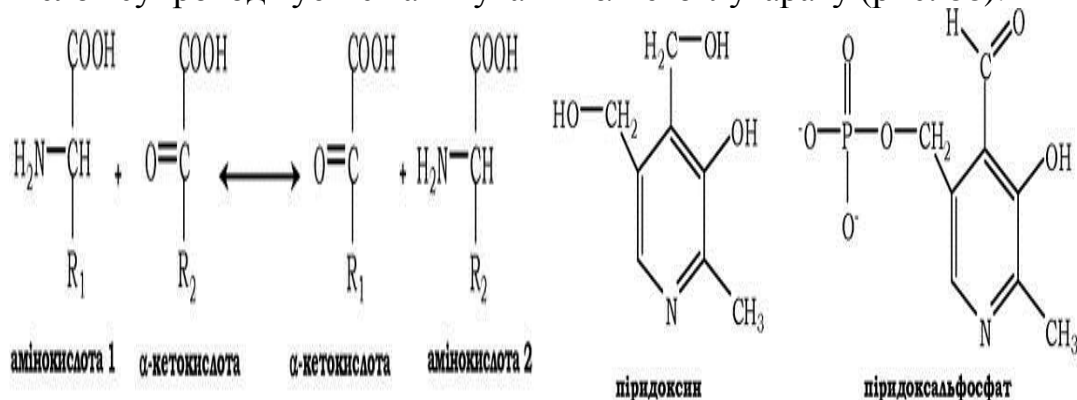


Рис. 88. Схема трансамінування амінокислот рослин за дії ензимів амінотрансфераз та їх коензим

Коензим ПЛР, крім участі в реакціях трансамінування амінокислот, бере участь в реакціях їх дезамінування у рослинах, – при цьому він функціонує як переносник -NH_2 -груп.

Відщеплені від амінокислот -NH_2 -групи накопичуються у формі глутамату або зазнають окисного дезамінування у хлоропластах або мітохондріях за дії ензиму *глутаматдегідрогенази*, коензимом якого є NAD^+ або NADP^+ (рис. 89).

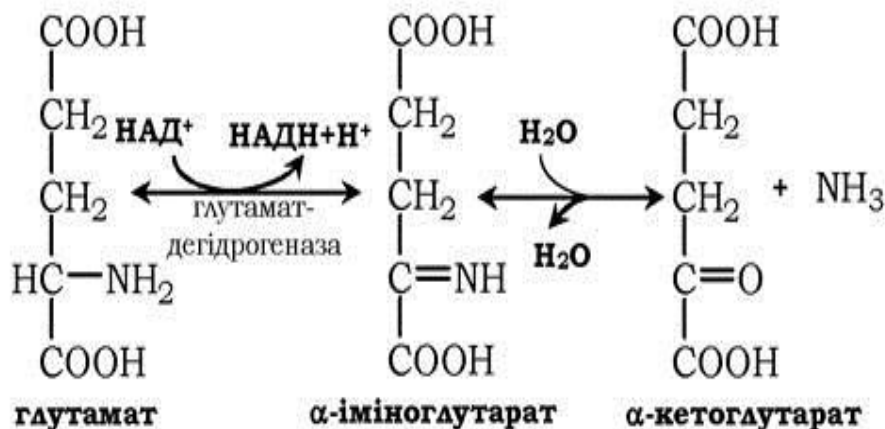


Рис. 89. Реакція відщеплення -NH_2 -групи від глутамату за дії ензиму глутаматдегідрогенази

Утворений у зазначеній реакції α -кетоглутарат вступає у цикл трикарбонних кислот або використовується для синтезу глюкози у рослинах, а NH_3 – взаємодіє із глутаматом за дії ензиму глутамінсинтетази, що призводить до утворення глутаміну рослин. Перетворення амінокислот рослин, які відбувається за спільної дії амінотрансфераз та глутаматдегідрогенази, – *трансдезамінування*.

На шляхах *розщеплення амінокислот* відбувається певні хімічні перебудови, які заслуговують на особливу увагу. Перш, ніж розпочати розглядання цих метаболічних шляхів, зазначимо класи ензиматичних реакцій та наведемо кофактори відповідних ензимів, а після цього – перетворення вуглецевих скелетів, що походять з амінокислот – шляхи розщеплення амінокислот.

Ми вище розглянули один важливий клас ензиматичних реакцій – реакції трансамінування, для перебігу яких необхідний коензим піридоксальфосфат (ПЛР).

Інший тип реакцій, характерний для розщеплення амінокислот, – це реакції перенесення одновуглецевих груп, які здійснюються за участю трьох кофакторів:

- біотину;
- тетрагідрофолату;
- S-аденозилметіоніну.

Важливу роль у катаболізмі амінокислот відіграють деякі кофактори ензимів: біотин, тетрагідрофолат, S-аденозилметіонін

Ці кофактори забезпечують перенесення одновуглецевих груп із різним ступенем окиснення С: біотинпереносить С у формі у CO_2 , тетрагідрофолат – у формі $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, та $-\text{COOH}$, а S-аденозилметіонін – у формі $-\text{CH}_3$.

CH_3 – найбільш відновлена, $-\text{CH}_2\text{OH}$ – проміжна, $-\text{COOH}$ – найбільш окиснена форма Карбону

На рис. 90 наведено структуру біотину, до складу якого входить атом Ста валеріанова кислота $(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.

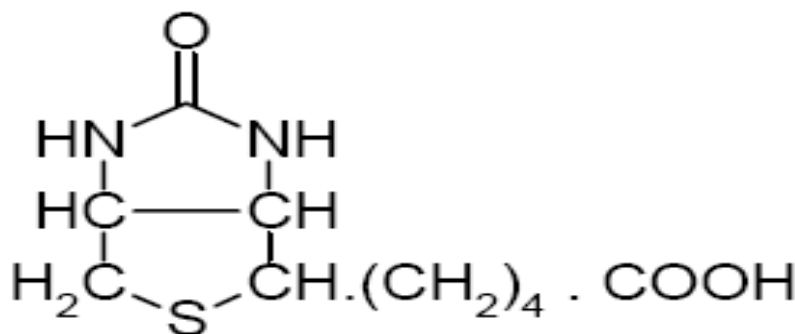


Рис. 90 Біотин

Компонентом тетрагідрофолату (Н4-фолату) є глутамат (рис. 91).

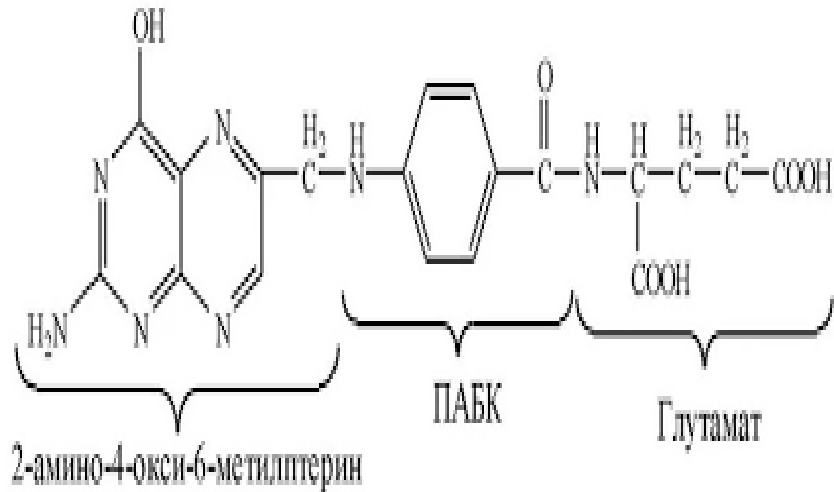


Рис. 91. Тетрагідрофат

Хоча наведений кофактор здатний переносити $-CH_3$ -групу у складі амінокислот рослин, проте потенціал транспорту цього радикалу є недостатнім для деяких синтетичних реакцій, тому кофактором для ензимів, що здійснюють перенесення $-CH_3$ -груп, слугує S-аденозилметіонін.

S-аденозилметіонін утворюється з метіоніну за дії ензиму метіонінаденозилтрансферази (рис. 92).

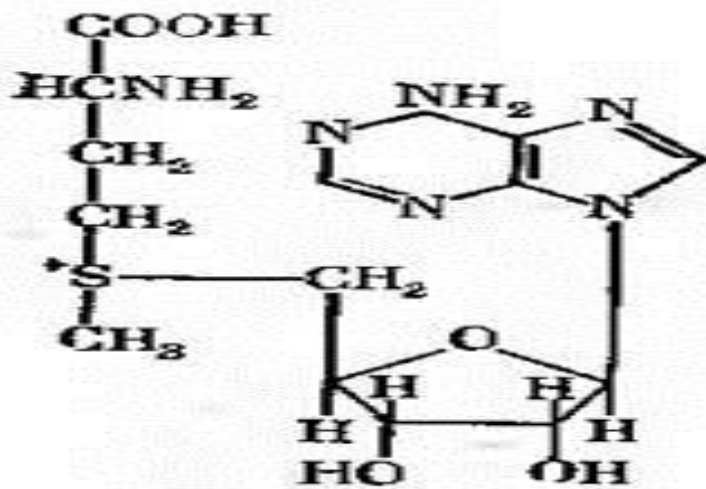


Рис. 92. S-аденозилметіонін

Шляхи розщеплення амінокислот призводять до втрати атомів N та утворення п'ятиключових продуктів метаболізму, що надходять у цикл трикарбонних кислот рослин.

У табл. 31 амінокислоти рослин згруповано на групи залежно від продуктів їх розщеплення у рослинах.

Табл. 31. Поділ амінокислот рослин на групи залежно від продуктів їх розщеплення у рослинах

<i>Амінокислоти</i>	<i>Продукт розщеплення амінокислот</i>
Аланін, триптофан, цистеїн, серин, гліцин, треонін	Піруват
Триптофан, лізин, фенілаланін, тирозин, лейцин, ізолейцин, треонін	Ацетил-СоА
Пролін, глутамат, глутамін, пролін, аргінін, гістидин	α -Кетоглутарат
Метіонін, ізолейцин, валін, треонін	Сукциніл-СоА
Аспарагін, аспарат	Оксалоацетат

Фрагменти вуглецевих скелетів *аланіну, триптофану, цистеїну, серину, гліцину* та *треоніну* деградують з утворенням пірувату: *аланін* – в реакції трансамінування з α -кетоглутаратом, бічний ланцюг триптофану – після відщеплення перетворюється на аланін, а далі – піруват, *цистеїн* – у два етапи: видалення атома S та трансамінування, *серин* – видалення $-NH_2$ -групи за дії ензимусериндегідратази, *гліцину* – двома шляхами: за дії ензиму серингидроксиметилтрансферази та ензиму сериндегідратази, *треоніну* – з гліцину за дії ензиму треоніндегідрогенази.

Фрагменти вуглецевих скелетів *триптофану, лізину, лейцину, ізолейцину, фенілаланіну, тирозину* та *треоніну* деградують з утворенням ацетил-КоА. Завершальні етапи катаболізму перших трьох нагадують етапи окиснення ВЖК. На особливу увагу заслуговають продукти розщеплення двох із семи зазначених амінокислот – триптофану та фенілаланіну: перший є попередником нікотинату (ніацину) – джерела утворення NAD і NADP, а також індоацетату, який бере участь у ростових процесах у рослин, а другий – містить дев'ять атомів C, чотири з яких перетворюються на фуларову кислоту, або фумарат, що перетворюється у сукцинат та приймає у циклі трикарбонових кислот у рослинах.

Фрагменти вуглецевих скелетів *глутамату, глутаміну, гістидину, аргініну, гістидину* та *пролін* при їх розщепленні надходять до циклу трикарбонових кислот у вигляді α -кетоглутарату: глутамат перетворюється на α -кетоглутарату внаслідок трансамінування, а за дії ензиму глутамінази – перетворення глутаміну на глутамат, *аргінін* – зазнає трансамінування за дії аланінамінотрансферази, *гістидин* – за дії ензимів гістидинаміази, імідазолонпропіонази та глутаматформімінотрансферази спочатку до глутамату, а далі – за дії ензиму глутаміатдегідрогенази, циклічна будова проліну – розривається з утворенням основ Шиффа та глутаміну, який за дії ензиму глутамінази перетворюється на глутамат, останній – внаслідок дезамінування або трансамінування – на α -кетоглутарату. Вуглецеві скелети

проліну, глутамату та глутаміну складаються з п'яти атомів С, а у складі *аргініну та гістидину* п'ять атомів С з'єднані послідовно, а шостий – через атом N.

Фрагменти вуглецевих скелетів *валіну, метіоніну, ізолейцину та треоніну* призводять до утворення сукциніл-СоА (проміжного продукту циклу трикарбонових кислот): розщеплення *метіоніну, ізолейцину та валіну* є послідовним – спочатку утворюється пропіоніл-СоА – *валін та ізолейцин* перетворюються до пропіоніл-СоА внаслідок декількох складних процесів, деякі з етапів деградації *валіну та ізолейцину* подібні до етапів окиснення жирних кислот, *метіонін* – до гомоцистеїну, серину, α -кетобутирату у відповідних ензиматичних реакціях, а потім – до пропіоніл-СоА за участю ензиму дегідрогенази α -кетокислот, *треонін* спочатку перетворюється до α -кетобутирату, а останній за участі дегідрогенази α -кетокислот – до пропіоніл-СоА, який перетворюється при карбоксилюванні з утворенням метилмалоніл-СоА за участю метилмалоніл-КоА-мутази, коензимом цієї реакції є вітамін B₁₂.

Фрагменти вуглецевих скелетів *аспарагіну та аспартату* надходять у цикл трикарбонових кислот у вигляді оксалоацетату: перетворення *аспарагіну* до *аспартату* відбувається гідролітично за участю ензиму *аспарагінази*, а *аспартату* – за участі ензиму *аспартатамінотрансферази*.

Ми ознайомилися з тим, як амінокислоти розщеплюються після втрати атомів N. Таке розщеплення відбувається під час перебігу таких найважливіших метаболічних реакцій у клітинах рослин, як реакції дегідрогенізації при відщепленні H⁺, декарбоксилювання – CO₂, дезамінування та трансамінування – NH₂.

Як і у випадку розщеплення вуглеводів та ліпідів, розщеплення амінокислот супроводжується утворенням відновних еквівалентів (NADH і FADH₂) – продуктів функціонування дихального циклу рослин.

Метаболізм нуклеотидів у рослинах. У відповідному підрозділі ми наголошували, що нуклеотиди є компонентами нуклеїнових кислот – ДНК і РНК, а також головними переносниками енергії хімічних зв'язків, що є головною функцією АТФ і, частково, ГТФ, компонентами кофакторів NAD, FAD, FMN, S-аденозилметіоніну, ацетил-СоА, а деякі нуклеотиди, зокрема, АМР і GMP, задіяні у позаклітинній трансдукції.

Зауважимо, що спільним метаболітом для синтезу амінокислот та нуклеотидів є *фосфорибозилпірофосфат* (ФРПР), що синтезується з *рибозо-5-фосфату* за дії ензиму *рибозофосфат-пірофосфатази* у *пентозофосфатному циклі* за схемою:



У рослинах існують два типи метаболічних шляхів **синтезу нуклеотидів**: синтез з попередників – амінокислот, *рибозо-5-фосфату*, CO₂ та NH₃, а також в

процесі реутилізації – повторного використання вільних азотистих основ, що утворюються при розщепленні нуклеїнових кислот рослин.

Синтез пуринових нуклеотидів починається лише з фосфорибозилпірофосфату, а піримідинових – з фосфорибозилпірофосфату, аспартату та карбамоїлфосфату

Пуринові нуклеотиди – АМР та GMP, містять азотисті пуринові основи аденін та гуанін, відповідно. Наведемо походження атомів N та C у складі пуринового кільця нуклеотидів рослин (рис.93).

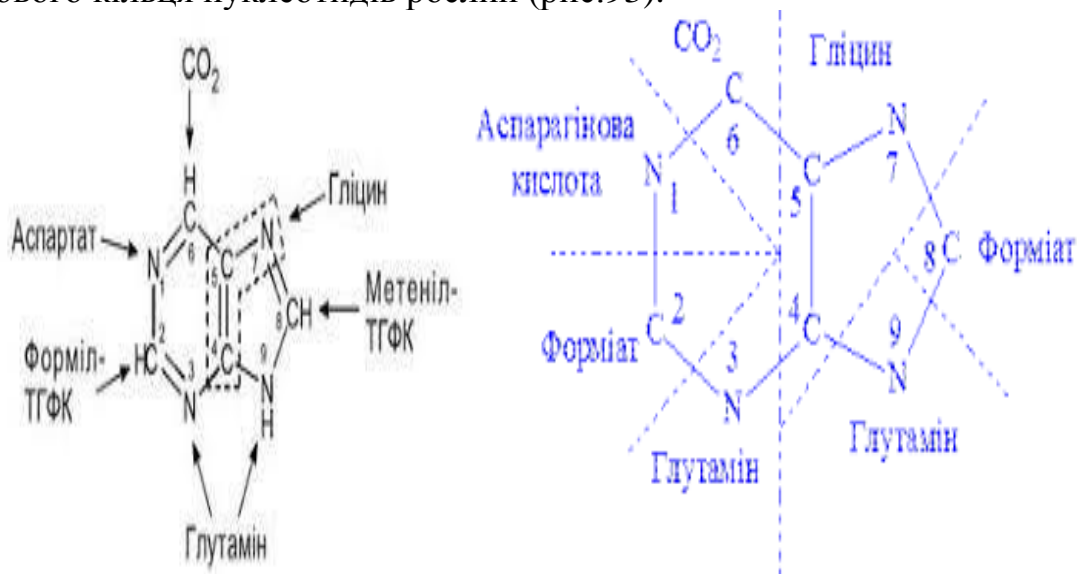


Рис. 93. Походження атомів пуринового кільця нуклеотидів рослин

До ензимів рослин, що регулюють синтез пуринових нуклеотидів, належать рибозофосфат-пірофосфаткіназа, глутамін-фосфорибозилпірофосфат-амідотрансфераза, аденілілосукцинатсинтаза, аденілілосукцинатліаза.

Поширені у рослинах піримідинові нуклеотиди – СМР та UMP, містять піримідинові основи цитохин та урацил, відповідно. До ензимів, що регулюють синтез піримідинових нуклеотидів, належать аспартаттраснкарбамоїлаза, дигідроортаза, кінази, цитидилатсинтетаза. Розщеплення пуринових та піримідинових нуклеотидів рослин відбувається за дії ензимів нуклеотидази, рибонуклеотидредуктази, нуклеозид-дифосфаткінази, тимідилатсинтази тощо, що у кінцевому випадку призводить до утворення NH_4^+ . Унаслідок розщеплення нуклеотидів у клітинах рослин постійно утворюються вільні пуринові та піримідинові азотисті основи, які реутилізуються в реакції, які каталізує ензим аденозинфосфорибозилтрансфераза, у ході якої аденін взаємодії з ФРПР з утворенням аденілового нуклеотиду за схемою:



Реутилізація інших азотистих основі здійснюється відповідним подібним чином.

8.3. Метаболізм нуклеїнових кислот та протеїнів у рослинах

На перший погляд може здатися, що лінійні ланцюги ДНК і РНК подібні, а різниця між ними стосується лише наявності у складі РНК групи $-OH$ у 2-положенні альдопентози та U замість T . Проте, важливі відмінності між цими біомолекулами рослин у тому, що ділянки одноланцюгових молекул РНК взаємодіють між собою, що визначає більший потенціал структурної різноманітності, ніж ДНК. Крім того, РНК бере участь як у збереженні та передаванні генетичної інформації, так й у процесі каталізу.

Структура із лінійним специфічними розташуванням нуклеотидів та їх з'єднань, унаслідок чого формується молекула ДНК, – має назву *матриця ДНК*. Кожен з двох ланцюгів дволанцюгової молекули ДНК є матрицею для іншого.

Синтез ДНК у клітині рослин здійснюється з три стадії:

– реплікація ДНК – точне копіювання молекул ДНК, що здійснюється за наступними правилами: ;

– репарація ДНК – відновлення пошкодженої ділянки ДНК;

– рекомбінація ДНК – специфічна перебудова ділянок ДНК.

Синтез ДНК здійснюють ензими ДНК-полімерази, а розщеплення – ензими нуклеази, або ДНК-ази

Реплікація ДНК відбувається у точно визначений час клітинного циклу та складається з трьох фаз: ініціації, елонгації й термінації. Ензими нуклеази поділяються на два класи – екзонуклеази та ендонуклеази рослин: перші розщеплюють нуклеїнові кислоти шляхом видалення нуклеотидів у напрямі $5' \rightarrow 3'$ або $3' \rightarrow 5'$, другі – розщеплюють ланцюги ДНК у специфічних ділянках, поступово утворюючи менші молекули ДНК. У біотехнології рослин використовують специфічні ендонуклеази.

Збереження цілісності інформації, що міститься у ДНК забезпечується набором виправлення ушкоджень ДНК – системою *репарації*, або відновлення. Найліпшим підходом, що відображає важливість процесу репарації ДНК, є дослідження не виправлених ушкоджень її молекули. Успадковану, або постійну, зміну послідовностей нуклеотидів ДНК називають мутацією. До систем репарації ДНК ядра клітини рослин не належать:

– репарація шляхом вирізання основ;

– репарація шляхом вирізання нуклеотидів;

– пряма репарація.

Перебудова генетичної інформації усередині молекули ДНК передбачає різноманітні процеси, які мають спільну назву «*рекомбінація ДНК*», події яких включають три класи:

– гомологічна генетична рекомбінація, або загальна рекомбінація, – обмін генетичним матеріалом між двома молекулами ДНК або сегментами однієї молекули, які містять довгу ділянку майже ідентичної послідовності;

– сайт-специфічна генетична рекомбінація обміни відбуваються лише у певній послідовності;

– ДНК-транспозиція – полягає у здатності коротких ділянок ДНК переміщатися з одного місця хромосоми в інше.

У нуклеотидних послідовностях ДНК закодована генетична інформація про первинні структури РНК та протеїнів.

Генетична інформація – це спадкова інформація, що міститься в послідовності нуклеотидних азотистих основ у ДНК або РНК клітини рослин

Синтез РНК у клітині рослин відбувається на підставі інформації, що зберігається в молекулі ДНК. Під час *транскрипції* ензими перетворюють генетичну інформацію, закодовану у сегментах ДНК, у ланцюг РНК, послідовність якого відповідає до одного з ланцюгів ДНК, – таким способом синтезуються три головні види РНК:

– матрична (мРНК, або інформаційна) – містить послідовність амінокислот в одному або кількох поліпептидах, склад цієї послідовності точно визначає ген або група генів – ділянок хромосом ядра клітини рослин, яка кодує окремий поліпептидний ланцюг або молекулу РНК;

– транспортна РНК (тРНК) – зчитує інформацію, що міститься в мРНК, і переносить відповідні амінокислоти до поліпептидного ланцюга під час синтезу протеїнів;

– рибосомна РНК (рРНК) – є компонентом рибосом – комплексу, в якому здійснюється синтез протеїнів.

Процес транскрипції РНК – подібно процесу реплікації ДНК – складається з трьох фаз: ініціації, елонгації і термінації

У спеціалізованій літературі фазу ініціації при транскрипції ДНК розділяють ще на дві фази: зв'язування ДНК та ініціацію синтезу РНК клітини рослин. Спеціалізовані РНК мають регуляторні або каталітичні властивості, є попередниками наведених трьох видів РНК.

Якщо під час процесу реплікації ДНК – синтезу молекул ДНК, ідентичних із похідною ДНК – відбувається копіювання цілої хромосоми, то для процесу транскрипції РНК характерна більша вибірковість.

Синтез РНК здійснюють ензими РНК-полімерази, а розщеплення – ензими нуклеази, або РНК-ази

Експресія (прояв) генетичної інформації у клітині рослин обмежена утворенням генів, потрібних саме на відповідному метаболічному шляху, тому в будь-який момент життя клітини рослин зчитується інформація щодо лише певних генів або груп генів, а деякі ділянки ДНК не зчитуються. Зауважимо, що

початок і кінець ділянок ДНК – генів, – з яких зчитується інформація, а яка з ниток подвійної ДНК є матрицею РНК, визначають специфічні регуляторні послідовності самої молекули.

Нижче розглянемо, як відбуваються синтез РНК на матриці ДНК, постсинтетичний процесинг РНК, а також спеціалізовані функції РНК, включно з їх каталітичною роллю.

Субстратами для РНК-ензимів є інші молекули РНК

Синтез РНК є ДНК-залежним, його виконують ензими РНК-полімерази та промоторах – специфічних послідовностях у молекулів ДНК, з якими зв'язуються ензими РНК-полімерази. Синтезовану молекулу РНК називають первинним транскриптом РНК, він містить послідовності одного гена рослини. Некодувальні ділянки, що переривають кодувальні послідовності транскрипту, – інтрони, а ділянки, які кодують протеїни, – екзони. Внаслідок процесу, що має назву сплайсингу (від англ. *splicing* – з'єднання), – інтрони видаляються з первинних транскриптів, а екзони з'єднуються з утворенням поліпептиду рослини. Синтез РНК на специфічних генах блокують протеїни – репресори.

Після синтезу частина молекул РНК зазнає певних модифікацій, або змін, які мають назву постсинтетичний процесинг РНК (від англ. *processing* – перероблення).

Під час постсинтетичного процесингу РНК клітини рослини відбуваються надзвичайні реакції, що стосуються метаболізму РНК

Таким чином, інформаційні шляхи рослини клітини взаємопов'язані, а залежний від матриці ДНК синтез нуклеїнових кислот відбувається за стандартними принципами незалежно від природи матриці ДНК або продукту (РНК або ДНК).

Синтез протеїнів у рослинах відбувається у рибосомах їх клітини впродовж п'яти стадій:

1. *Активування протеїногенних амінокислот.* Для утворення поліпептиду з певною послідовністю амінокислот необхідні дві головні умови:

– активування -COOH-групи амінокислоти, що полегшує утворення пептидного зв'язку;

Пептидний зв'язок між амінокислотами утворюється при взаємодії -CO-групи однієї амінокислоти із -NH₂-групою іншої

– встановлення зв'язку між новою амінокислотою та інформацією у молекулі мРНК, що її кодує.

Обидві умови виконуються внаслідок приєднання амінокислот до тРНК завдяки енергії АТФ за допомогою Mg²⁺-залежних ензимів аміноацил-тРНК-синтез (рис. 94).



Рис. 94. Активування амінокислот в процесі синтезу протеїнів рослин

Зв'язування протеїногенних амінокислот із тРНК відбувається у цитозолі, не у рибосомі клітини рослин. Кожній протеїногеній амінокислоті рослин відповідає *генетичний код* – набір генетичної інформації триплетного коду в ДНК або мРНК, що кодує амінокислотний склад протеїнів рослин.

*Процес регульованого мРНК синтезу протеїнів має назву **трансляції***

Для кодування кожної амінокислоти потрібно три нуклеотидні залишки ДНК, оскільки чотири кодувальні букви – азотисті основи А, Т, Г, С– у разі комплементарності можуть давати лише $4^2=16$ різних комбінацій, що недостатньо для кодування 22 протеїногенних амінокислот рослин. Нагадаємо, що мРНК містить основи азотисті А, Т, У, С.

Порядок розташування амінокислот у поліпептидному ланцюзі визначають кодони мРНК, які складаються з триплету нуклеотидів (трьох залишків) нуклеотидів тамістять інформацію щодо окремої амінокислоти, – *кодони*, які відіграють ключову роль у процесі трансляції генетичної інформації – задають програму синтезу протеїнів. Молекули тРНК розпізнають кодони і активують амінокислоти у відповідне розташування. *Антикодоном* називають трьохосновну послідовність тРНК, яка відповідно зв'язується з кодоном у складі мРНК.

Одна амінокислота може кодуватися двома та більше кодонами, проте один кодон не може кодувати більше однієї амінокислоти

Кодон AUG є сигналом для початку, а триплети UAA, UAG або UGA – сигналами для закінчення процесу синтезу протеїнів у рибосомах клітини рослин;

Згортання і пост трансляційний процесинг відбувається за дії ензимів, які здійснюють реакції видалення $-NH_2$ -групи та приєднання функціональних груп до амінокислот.

Синтезовані протеїни рослин зазнають наступних модифікацій (змін):
– амінокінцева і карбоксикінцева модифікація;

- втрата сигнальних послідовностей;
- модифікація окремих амінокислот;
- приєднання бічних вуглецевих ланцюгів;
- приєднання залишків терпену;
- додавання протетичних груп;
- утворення дисульфідних зв'язків.

Розщеплення протеїнів рослин відбувається за участю АТР-залежних цитозольних систем за участю протеїну убіквітину, що складається із 76 амінокислотних залишків.

8.4. Регуляція генів та генна інженерія у рослинах

Вміст генних продуктів у клітині рослин може збільшуватися або зменшуватися у відповідь на зміни метаболізму, зокрема, на швидкість перебігу хімічних реакцій, у цьому випадку йдеться про *регульовану експресію*. Якщо концентрація генних продуктів збільшується під впливом молекулярних сигналів, то такі гени мають назву індуктивними, а процес підвищення їх експресії – *індукцією*. Наприклад, експресію генів, які кодують ензими репарації ДНК, стимулює високий рівень ушкодження ДНК. І, навпаки, гени, концентрація продуктів яких зменшується у відповідь на зміни метаболізму клітини рослин, мають назву репресивними, а сам процес – *репресією*.

Прояв домінуючої або рецесивної ознаки генів відображає іншу характеристику генів ДНК – його здатність проявлятися у фенотипі. Елементарною одиницею фенотипу є фени.

*Сукупність видимих ознак у рослині, ступінь прояву генотипу, –
фенотип рослин*

Ознаки поділяються на якісні та кількісні: перші є олігогенними та контролюються одними або кількома генами, а другі – полігенними та регулюються сумарним впливом багатьох генів ДНК. Відстані між генами мають назву аллелей: один з аллелей визначає розвиток домінуючого, інший – рецесивного стану ознаки.

Ознака – це умовне позначення одиниці біохімічної дискретності рослини, які поділяються на якісні та кількісні

Якісні – це олігогенні ознаки, що контролюються одним або кількома генами, вони виражаються за принципом «є – немає», а кількісні – це полігенні ознаки, які контролюються сумарною дією великої кількості генів, вони виражаються за принципом «більше – менше».

Гени, розташовані в однакових ділянках ДНК однакових хромосом ядра клітини рослин, мають назву *алельні гени*, вони мають такі типи взаємодії: повне домінування, неповне домінування, кодомінування, алельне виключення.

Синонімом терміну «домінування» є переважання. Той самий ген може бути у двох станах – нормальному і мутантному, при цьому поняття «норма» і «мутант» відносні. Наприклад, жовте або синє насіння сої, що є нормою, а що мутацією? Нормальний генотип, або генотип дикого типу, називають найбільш широко представлений ген у даному сорті або гібриді рослини, тому в одному випадку може бути нормальним жовте забарвлення, а в іншому – синє. Важливим фактором сільськогосподарства є створення посухо-, зимо- та холодостійких сортів та гібридів сільськогосподарської культури. З генетичної точки зору, стійкість є домінантною та полігенною ознакою.

Наука, що досліджує перебудови генотипів рослин на рівні рекомбінантних ДНК, яка використовує методи молекулярної біології і генетики, пов'язані з цілеспрямованим конструюванням не існуючих сполучень генів рослин, – *генна інженерія* рослин. Методи генної інженерії дозволяють переносити генетичну інформацію з одного генотипу в інший. У результаті вбудовування у генотип відсутнього гена можна змусити клітину рослин синтезувати протеїни, які вони раніше не утворювала.

Відлік історії генної інженерії рослин прийнято вести з 1982 року, коли вперше отримано генетично трансформовані рослини. Генна інженерія рослин принципово відрізняється від класичної селекції рослин.

Методами класичної селекції рослин не можна схрещувати неспоріднені види, не можна ззовні керувати процесом рекомбінації рослин, не можна передбачати, яким буде потомство

Можливості генної інженерії рослин наступні:

- можна виділяти молекули для схрещування при розрізанні ДНК на фрагменти за дії ензимів рестриктаз;
- можна керувати процесом рекомбінації у пробірці;
- можна передбачати результат, оскільки відбираються сорти та гібриди з однієї ДНК (молекулярне клонування).

Віддалена гібридизація культурних рослин з дикорослими формами має на меті перенесення одиничних генів або невеликих фрагментів хромосом від дикорослих у генотип культурних видів рослин.

До генетично модифікованих рослин належать, зокрема, соя, стійка до гліфосату, – лінія GTS 40-3-2, або має підвищений вміст олеїнової кислоти – G 94-19, кукурудза, стійка до лускокрилих шкідників, – лінія MON 810, картопля, стійка до колорадського жука, – лінія SENT 15-02, також лінії трансгенних кабачків, томатів, рису, цукрового буряку, люцерни тощо. До методів трансформації ДНК належать: введення ДНК у протопласти клітин, електропорація клітин, мікроін'єкції ДНК у клітини тощо. Перші два методи є прямим перенесенням чужорідної ДНК у протопласти рослин.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ЧАСТИНИ II:

1. Які системи беруть участь у регуляції метаболізму рослин?
2. Що таке нефосфорильовані нуклеотиди?
3. До яких метаболічних шляхів належить гліюксилатний цикл у рослинах?
4. Які процеси перетворення енергії у рослинах є біоенергетичними?
5. У чому полягає суть ендотермічних реакцій у рослинах?
6. Які сполуки містять відповідну кількість енергії у рослин?
7. Які типи ензимів АТР-аз беруть участь в активному транспорті у рослинах ?
8. До якого типу ензимів належать ензими, що беруть участь у транспорті міжмітохондріями та цитоплазмоюклітин рослин?
9. Що таке інтрони хромосомах ядра рослин ?
10. Яке місце локалізації у клітині рослин займають рецепторні протеїни, що беруть участь у міжклітинній регуляції?
11. Що таке каталіз у рослинах?
12. Які види специфічності притаманні ензимам рослин?
13. З який структур складаються ензими рослин?
14. Які групи та їх представники належать до кофакторів ензимів рослин?
15. Які класи ензимів існують у рослинах?
16. Які мультиензимні комплекси належать рослинам?
17. За якими біохімічними механізмами регулюється активність ензимів рослин?
18. Які ключові ензими характерні для азотного, вуглеводного та ліпідного метаболізму рослин?
19. Які основні принципи сучасної класифікації та номенклатури ензимів?
20. Які стадії фотосинтезу виявлені у рослинах?
21. Як взаємопов'язані фотосинтез та дихання рослин?
22. Які компоненти складають будова хлоропластів рослин?
23. Які компоненти складають фотосистеми при передаванні електронів від H_2O до NADPH усередині подвійної мембрани у мембрани тилакоїду хлоропластів рослин?
24. Яку реакцію здійснює АТР-аза рослин?
25. Які існують стадії, ензими, реакції та особливості циклу Кальвіна в ході реакцій асиміляції вуглецю у стромі хлоропластів рослин ?
26. В якому місці клітини рослин відбувається процес фотодихання?
27. Які реакції та ензими окисного фотосинтетичного циклу вуглецю належать рослин із C_4 -типом фотосинтезу?
28. Які ензими та коензими є входять до складу піруватдегідрогеназного комплексу у мітохондріях рослин?
29. Які компоненти беруть участь у будові мітохондрій рослин?
30. Які реакції та особливості здійснення стадій циклу Кребса відбувається у мітохондріях рослин ?

31. Які сполуки беруть участь в перенесенні електрони у дихальному ланцюзі мітохондрій рослин?
32. Які реакції відбуваються у циклі Кальвіна у рослинах ?
33. В яких стадіях здійснюється гліколіз у рослинах?
34. Які стадії окиснення фосфогексоз притаманні пентозофосфатному шляху рослин?
35. В яких органелах рослин відбувається синтез ліпідів?
36. Які ензими, що входять до складу комплексу синтази жирних кислот у рослинах?
37. Які стадії β -окиснення жирних кислот у пероксисомах рослин?
38. Яке значення має гліюксилатний цикл у рослинах та які його стадії ?
39. Які два допоміжні ензими необхідні для β -окиснення ненасичених ВЖК у рослинах ?
40. Чому амінокислоти та нуклеотиди доцільно вивчати разом?
41. У яких формах існує Нітроген у рослинах?
42. Через які амінокислоти включається Аміак у рослині?
43. Які попередники амінокислот існують у рослинах?
44. Що таке хоризмат та які проміжні сполуки утворюються у цьому шляху у рослинах?
45. Яка характерна особливість розщеплення амінокислот у рослинах?
46. Які кофактори беруть участь у реакціях перенесення одновуглецевих груп при розщепленні амінокислот у рослинах?
47. З яких компонентів складається молекула коензимутетрагідрофоліату рослин?
48. Які етапи синтезу нуклеотидів існують у рослинах?
49. В яких стадіях відбувається синтез ДНК у клітині рослин?
50. Які види рибонуклеїнових кислот існують у рослинах?
51. Які стадії синтезу протеїнів існують у рослинах?
52. У чому суть генної інженерії рослин?

УЗАГАЛЬНЕННЯ

Рослини в процесі агропромислового виробництва підлягають впливу чинників довкілля, які, залежно від дози, концтрації, хімізму, біологічної активності, терміну та часу впливу тощо по-різному впливають на біохімічні реакції рослин, що, свою чергу, впливає на якість сільськогосподарської продукції. Біохімія рослин вивчає хімізм біомолекул рослин, а також основні процеси, що забезпечують життєдіяльність останніх. Фітогормони об'єднують і координують метаболізм у позаклітинному середовищі, оптимізують перетворення протеїнів, нуклеїнових кислот, вуглеводів, ліпідів, фенольних сполук, алкалоїдів, глікозидів, терпенів, впливають на перебіг ензиматичних та неензиматичних процесів. В процесі *метаболізму* рослин відбуваються протилежні взаємопоєднані процеси – синтез хімічних сполук шляхом перетворення сонячної енергії та розщеплення збагачених енергією сполук. Аденозинтрифосфат є первинною високоенергетичною фосфорильованою сполукою, яка утворюється внаслідок катаболізму при гліколізі, окисному фосфорилуванні та фотофосфорилуванні рослин. В результаті *фотосинтезу* процеси синтезу органічних сполук у рослин переважають над процесами їхнього розпаду, що призводить до утворення сполуквторинного метаболізму. *Дихання* рослин є процесом, протилежним фотосинтезу. На першій стадії дихання – *гліколізі* – у цитозолі відбувається окиснення вуглеводів, амінокислот та жирних кислот до ацетил-коензиму А (ацетил-СоА, або СоА-SH), на другій – *циклі трикарбонових кислот* – у мітохондріях ацетил-СоА у перетворюється на CO_2 та вивільненням енергії у формі NADH (нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат, відновлена форма) та FADH_2 (флавінаденіндинуклеотид, відновлена форма), на третій стадії – *окисному фосфорилуванні* – у дихальному ланцюзі мітохондрій відбувається утворення NADPH (нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат, окиснена форма) та АТР. Цикл трикарбонових кислот, через ацетил-СоА, є зв'язуючою ланкою метаболізму вуглеводів, ліпідів та протеїнів у рослинах (рис. 95).

Модифікацією циклу трикарбонових кислот є гліоксилатний шлях, який полягає у біосинтезі глюкози із запасних триацилгліцеролів в олійних рослинах. Завдяки поєднанню процесів окисного фосфорилування з фотофосфорилуванням рослини повністю забезпечують себе необхідною кількістю АТР: під час *окисного фосфорилування* O_2 відновлюється до H_2O електронами, які постачають NADH і FADH_2 , цей процес однаково ефективно відбувається і на світлі, і в темряві; під час *фотофосфорилування* H_2O окиснюється до O_2 , причому кінцевим акцептором електронів є NADP^+ , цей процес повністю залежить від енергії світла.

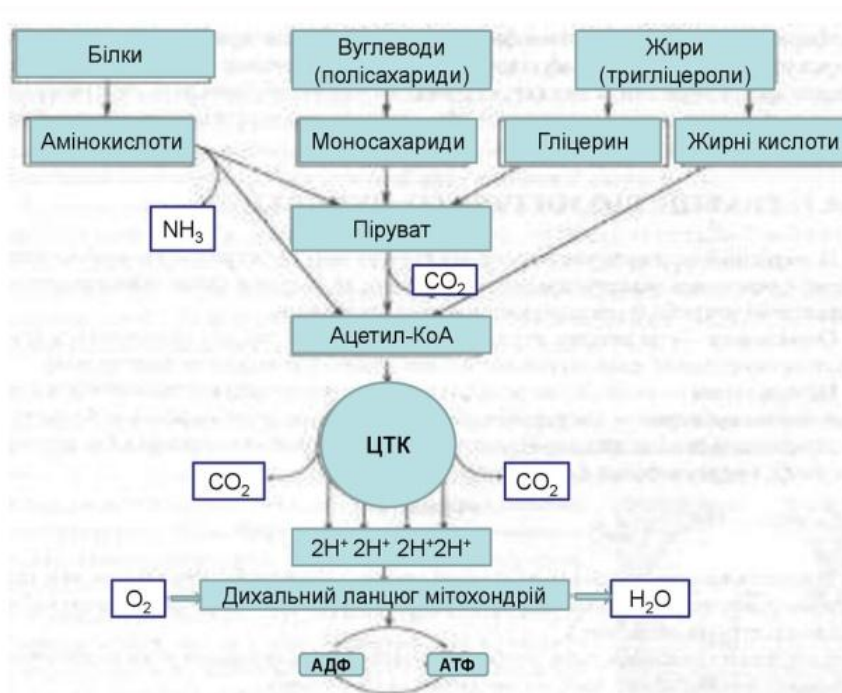


Рис. 95. Цикл трикарбонових кислот як зв'язуюча ланка метаболізму рослин [11]

Фотосинтезувальні клітини рослин здатні фіксувати CO_2 в органічні сполуки (реакції за участю Рубіско), використовувати продукт фіксації для утворення гексоз, тріоз та пентоз (цикл Кальвіна), перетворювати ацетил-СоА, що утворився в разі розщеплення жирних кислот, на чотиривуглецеві сполуки (гліюксилатний цикл), а чотиривуглецеві сполуки – на гексози (глюконеогенез). Ці процеси відбуваються у різних компартментах: гліюксилатний цикл – у гліюксоисомах, цикл Кальвіна – у хлоропластах, синтез крохмалю – у амілопластах, синтез сахарози – у цитозолі. Інтегральні метаболічні шляхи використовують пули спільних проміжних сполук, розділених усередині окремих органел клітини рослин. Так, інтеграція метаболізму вуглеводів рослин здійснюється за таких процесів:

- генерування енергії (гліюколіз, цикл трикарбонових кислот, окисне фосфорилування);
- синтез гексоз із три- чи чотиривуглецевих сполук шляхом глюконеогенезу;
- окиснення гексозофосфатів до пентозофосфатів з утворенням NADPH (окисний пентозофосфатний шлях);
- синтез полімерів із залишків глюкози.

Перетворення сполук вторинного походження (фенольних сполук, терпенів, гліюкозидів та алкалоїдів) у клітинах рослин відбуваються на перетині біохімічних реакцій, що забезпечують метаболізм сполук первинного походження (вуглеводів, ліпідів, нуклеотидів і протеїнів).

ПРИКЛАДИ ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ:

1. Який вуглевод належить до полісахаридів рослин:
 - а) клітковина;
 - б) арабіноза;
 - в) маноза;
 - г) трегалоза;
 - д) дезоксирибонуклеїнова кислота ?
2. В якому місці клітини рослин відбувається гліколіз:
 - а) гліоксисоми;
 - б) апарат Гольджи;
 - в) ядро;
 - г) цитозоль;
 - д) внутрішня біомембрана мітохондрій ?
3. Який коензим є компонентом α -кетоглутаратдегідрогеназного комплексу:
 - а) FMN;
 - б) сукциніл-CoA;
 - в) FAD;
 - г) NADH;
 - д) глутатіон ?
4. Який ензим бере участь у реакції конденсації ацетил-CoA та оксалоацетату:
 - а) піруваткарбоксилаза;
 - б) малатсинтаза;
 - в) цитратсинтаза;
 - г) фумараза;
 - д) ацетил-CoA-карбоксилаза?
5. За участі якого ензиму відбувається реакція утворення цитрату в циклі трикарбонових кислот рослин:
 - а) малатдегідрогенази;
 - б) сукцинатдегідрогенази;
 - в) малатдегідрогенази;
 - г) ізоцитратдегідрогенази;
 - д) ізоцитратліази ?
6. За дії якого ензиму відбувається синтез ненасичених жирних кислот рослин:
 - а) малатсинтаза;
 - б) піруваттіокіназа;
 - в) гліцинооксидаза;
 - г) аденінліаза;
 - д) ферредоксинтрансфераза ?
7. Яка сполука утворюється під час окиснення жирних кислот із непарною кількістю атомів Карбону:
 - а) ацетил-CoA;
 - б) еноїл-CoA;
 - в) малоніл-CoA;

г) алоніл-СоА;

д) бутирил-СоА ?

8. Які сполуки входять до складу складних протеїнів:

а) альбуміни, глобуліни;

б) гліцерофосфати, стеарати;

в) ліпопротеїди, нуклеопротеди;

г) дипептидази, проламіни ?

9. Які хімічні сполуки під час реакції трансамінування між α -кетоглутаратом та аланіном:

а) аспартат і лактат;

б) глутамат і лактат ;

в) глутамат і піруват;

г) глутамат і аспарагін ?

10. Яка сполука є коензимом ензимів амінотрансфераз:

а) тіамін;

б) α -кетоглутарат;

в) піридоксальфосфат;

г) тіамінпірофосфат;

д) сукцинат ?

11. Який ензим каталізує реакцію окиснювального дезамінування амінокислот:

а) поліфенолоксидаза;

б) аспартатліаза;

в) поліфенолоксидаза;

г) серинтіолаза;

д) тіамінсеринфосфатаза ?

12. Яка сполука є продуктом декарбоксілювання амінокислот:

а) амід;

б) альдегід;

в) карбонова кислота;

г) аміак;

д) вторинний спирт ?

13. За допомогою яких зв'язків нуклеотиди поєднані у полінуклеотидний ланцюг:

а) іонних;

б) пептидних;

в) водневих;

г) глікозидних;

д) фосфодієфірних ?

14. Які фрагменти геному рослин є кодуєчими:

а) термінатор

б) міжгенна ділянка;

в) інтрони;

г) екзони;

д) оператор ?

15. Яким кодоном є нетермінуючим:

а) AAA;

б) UUU;

в) UGA;

г) UAG;

д) UAA?

16. Яким ензим каталізує процес видовження полінуклеотидних ланцюгів ДНК під час реплікації:

а) праймаза;

б) РНК-синтетаза;

в) ДНК-лігаза;

г) ДНК-залежна РНК-полімераза;

д) ДНК-залежна ДНК-полімераза?

17. Якими сполуками за хімічною структурою є воски рослин:

а) ацилгліцеридами;

б) ацилгліцеридами;

в) фітостеролами;

г) ефірами жирних кислот і моноокиспиртів із розгалуженим ланцюгом;

д) хлорофілами ?

18. В якому місці клітини рослин відбувається окиснення жирних кислот:

а) в ядрі;

б) у рибосомах;

в) у цитоплазмі;

г) в апараті Гольджі;

д) у мітохондріях?

19. Який вітамін групи В бере участь у процесі окиснювального декарбоксілювання піровиноградної кислоти у рослинах:

а) B₂ ;

б) B₆;

в) B₂;

г) B₁₂;

д) B₅ ?

СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

ADP (аденозиндифосфат) – рибонуклеозидфосфат, що слугує акцептором фосфатної групи в енергетичному циклі клітини рослин;

АТФ (аденозинтрифосфат)– рибонуклеозидфосфат, що функціонує як донор фосфатної групи в енергетичному циклі клітини рослин, переносить хімічну енергію між метаболічними шляхами рослин;

АТРаза – ензимний комплекс, в якому синтезується АТФ з ADP у процесі окисного форфорилювання на внутрішній біомембрані мітохондрій або у процесі фотофорилювання у хлоропластах рослин;

активне транспортування – енергозалежний рух хімічних сполук через біомембрану клітин рослин;

активний центр – ділянка поверхні ензиму, яка зв'язує субстрат і каталітично перетворює його, інша назва – каталітичний центр;

акцептор електронів – хімічна сполука, що отримує електрон в окисно-відновній реакції;

алостеричний ензим– регуляторний ензим, каталітична активність якого контролюється поєднання метаболіту з неактивним центром ензиму;

аміноацил-тРНК – амінокислотний ефір тРНК;

біотин – вітамін, ензиматичний коензим, який бере участь у реакціях карбоксилювання;

відновлення – приєднання електронів в окисно-відновних реакціях;

генна експресія – транскрипція, що призводить до утворення генного продукту;

глікокон'югат – хімічна сполука, що містить вуглеводний компонент, поєднаний з протеїном або ліпідом з утворенням глікопротеїну і гліколіпиду, відповідно;

гліколіз – шлях розщеплення молекули глюкози з утворенням двох молекул піровиноградної кислоти, або пірувату;

гліоксилатний цикл – метаболічний цикл, що є модифікацією циклу трикарбонових кислот, функція якого полягає у перетворенні ацетату на сукцинат, який використовується у синтезі нових вуглеводів;

гліоксисома – тип мікротілець клітин рослин, що містить ензими гліоксилатного циклу рослин (два інших типи мікротілець – олеосоми і пероксосоми);

дезамінування – каталізоване ензимом відщеплення аміногруп зі складу амінокислот та нуклеотидів;

дезоксирибонуклеотиди – нуклеотиди, петозним компонентом яких є дезоксирибоза;

делеція – мутація, яка є наслідком вирізання одного або кількох нуклеотидів з гена або хромосоми;

десатурази– ензими, які каталізують введення подвійних хімічних зв'язків у вуглеводну частину жирних кислот;

ДНК-надспіралізація – закручування ДНК навколо своєї молекули внаслідок згинання або часткового розкручування спіралі молекули;

ДНК-полімераза – ензим, який каталізує залежний від матриці синтез ДНК з дезоксирибонуклеотидтрифосфатів;

донор електронів – хімічна сполука, яка віддає електрони в окисно-відновній реакції;

ферум-сірковмісний протеїн – представник родини електронотранспортних протеїнів, у яких переносником електрону є один або декілька йонів Феруму, поєднаних з атомами Сульфуру;

Кальвіна цикл – циклічний метаболічний шлях, який рослини використовують для фіксування діоксиду вуглецю та утворення тріозофосфатів;

каротиноїди – ліпідорозчинні фотосинтетичні пігменти, утворені з ізопренових одиниць;

комплементарний – такий, що має на поверхні молекули функціональні групи, розташування яких забезпечує специфічні взаємодії з функціональними групами іншої молекули;

кон'югований протеїн – протеїн, який містить одну або більше простетичних груп;

ліази – ензими, що каталізують реакції відщеплення функціональної групи від молекули з утворенням подвійного зв'язку або додавання групи до подвійного зв'язку;

лігази – ензими, що каталізують реакції конденсації, у яких два атоми поєднуються завдяки використанню енергії АТФ або іншої високоенергетичної сполуки;

окисне фосфорилування – ензиматичне приєднання фосфатного залишку до ADP з утворенням АТФ;

оксидази – ензими, які каталізують реакції окиснення, у яких молекулярний O_2 є акцептором електронів;

пентозофосфатний шлях – метаболічний цикл взаємоперетворення гексоз та пентоз, який є джерелом відновних еквівалентів для процесів синтезу;

піридоксальфосфат – коензим, що містить вітамін піридоксин та бере участь у реакціях перенесення аміногруп;

піримідин – нітрогеновмісна основа у складу нуклеотидів та нуклеїнових кислот;

посттрансляційна модифікація – ензиматичний процес інг поліпептидного ланцюга після трансляції мРНК;

проміжні продукти реакції (метаболіти) – будь-яка хімічна сполука, що утворюється у послідовності реакції і має обмежений період існування;

простетична група – іон металу або органічна сполука (крім амінокислот), поєднана із протеїном і необхідна для прояву його активності;

пурин – нітрогеновмісна основа у складу нуклеотидів та нуклеїнових кислот;

реакція фіксування Карбону – каталізована ензимом рубіско або іншими карбоксилазами фотосинтетична реакція, у ході якої атмосферний Карбон включається у біомолекули;

регуляторний ген – ген, продукт якого регулює експресію іншого гена;

регуляторний ензим – ензим, що має регуляторну функцію завдяки здатності змінювати каталітичну активність за допомогою алостеричних механізмів або ковалентної модифікації;

рекомбінація – ензиматичний процес, під час якого лінійне розташування послідовностей нуклеїнової кислоти у хромосомі ядра клітини змінюється шляхом розщеплення і повторного з'єднання;

реутилізації шлях – синтез біомолекули, наприклад, нуклеотиду, з проміжних сполук, що утворюються під час розщеплення біоморлекул;

РНК-полімераза – ензим, який каталізує реакцію утворення РНК з рибонуклеозидтрифосфату, використовуючи як матрицю РНК;

сигнальна послідовність – амінокислотна послідовність, розташована на амінному кінці молекули протеїну, яка спрямовує новоутворений протеїн до місця його потреби або визначає необхідність його розщеплення;

синтези – ензими, які каталізують реакції конденсації та не потребують нуклеотидтрифосфатів як джерел енергії;

синтетази – ензими, які каталізують реакції конденсації та потребують нуклеотидтрифосфатів як джерел енергії;

структурний ген – ген, що кодує протеїн;

субстрат – хімічна біомолекула, на яку специфічно діє ензим;

трансгенна рослина – рослина, що містить гени, що введені до складу геному іншої за допомогою методу рекомбінантних ДНК;

флавінозалежні дегідрогенази – ензими дегідрогенази, які для виявлення активності потребують наявності одного з двох флавінових коензимів;

фосфодієфірний зв'язок – хімічна група, що містить два спирти, естерифіковані однією молекулою фосфорної кислоти, яка є містком між ними;

фотодихання – використання O_2 рослинами помірної зони на світлі, змовлене окисненням гліколату;

фотосистема – функціональний набір світлопоглинальних пігментів та їх реакційних центр у фотосинтезувальних клітинах рослин;

фотофосфорилування – ензиматичне утворення ФТР з ADP, поєднане зі світлозалежним перенесенням електронів у фотосинтезувальних клітинах рослин;

функціональна група – атом або група атомів, що надає біомолекулі певних хімічних властивостей;

цикл трикарбонових кислот, або цикл Кребса, – циклічний метаболічний шлях окиснення ацетильних залишків до діоксиду вуглецю, першим етапом якого є утворення органічної кислоти цитрату.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гудко І. М. Сільськогосподарська радіоекологія: [підруч.] / І. М. Гудко. – Київ: Компрінт, 2017. – 268 с.
2. Гришко В. М. Важкі метали: надходження у ґрунт, транслокація у рослинах та екологія [навч. посіб.] / В. М. Гришко, Д. В. Сищіков, О. М. Піскова. – Донецьк: Криворізький ботанічний сад, 2012. – 306 с.
3. Дмитрієв О. П. Сигнальні системи рослин та формування стійкості проти біотичного стресу: [навч. посіб.] / О. П. Дмитрієв, Р. В. Ковбасенко, Л. В. Авдєєва. – Київ: Фенікс, 2015. – 191 с.
4. Клеточные механизмы адаптации растений к неблагоприятным воздействиям экологических факторов в естественных условиях: [учебн. пособ.] / Е. Л. Кордюм, К. М. Сытник, В. В. Бараненко и др. Г. В. Хелд. – Нац. Ин-т ботаники им. Н. Г. Холодного. – Київ: Наукова думка, 2003. – 277 с.
5. Іншина Н. М. Основи молекулярної біології: [навч. посіб.] / Н. М. Іншина. – Суми: СДУ, 2019. – 120 с.
6. Кобилецька М. С. Біохімія рослин: [навч. посіб.] / М. С. Кобилецька, О. І. Терек. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2017. – 269 с.
7. Хелд Г. В. Биохимия растений: [учебн.] / Г. В. Хелд. – М.: БИНОМ, 2011. – 471.
8. Gleason F. Plant Biochemistry / F. Gleason, R. Chollet. – Jones & Bartlett Publishers, 2012. – 248 p.
9. Ніколайчук В. І. Фізіологія і біохімія рослин: [підруч.] / В. І. Ніколайчук, В. Й. Белчгазі. – Ужгород: Вид-во Ужгород. нац. ун-ту, 2005. – 192 с.
10. Плешков Б. П. Биохимия сельскохозяйственных растений: [учебн. пособ.] / Б. П. Плешков. – М.: Агропромиздат, 2007. – 494 с.
11. Сибірна Н. О. Механізми біохімічних реакцій: [навч. посіб.] / Н. О. Сибірна, Я. П. Чайка, Н. І. Климишин. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2011. – 319 с.
12. Оканенко О. А. Гліколіпіди рослин: [навч. посіб.] / О. А. Оканенко, О. І. Косик, Н. Ю. Таран. – Київ: Лігвіт, 2009. – 111 с.
13. Барабой В. А. Биологическое действие растительных фенольных соединений: [учебн. пособ.] / В. А. Барабой. – Київ: Наукова думка, 1996. – 80 с.
14. Самойленко Т. Б. Основи метаболізму рослин [для аграрних вищих навчальних закладів] / Т. Б. Самойленко // Миколаїв: МДА, 2004. – 194 с.
15. Тернавский А. И. Первичные процессы окислительного фотосинтеза: [учебн-метод. модуль спецкурса] / А. И. Тернавский. – Київ: Знання, 2016. – 63 с.
16. Джамеєв В. Ю. Механізм рецепції та внутрішньоклітинного сигналізу: [навч. посіб.] / В. Ю. Джамеєв. – Х.: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2006. – 207 с.

17. Ситник К. М. Гормональний комплекс рослин і грибів: [навч. посіб.] / Ситник К. М. та ін. – К.: Академперіодика, 2003. – 186 с.
18. Злобін Ю.А. Курс фізіології і біохімії рослин: [підруч.] / Ю.А. Злобін. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2004. – 464 с.
19. Калачнюк Л. Г. Трансляційні і транскрипційні процеси у клітині та окремі механізми їх регуляції: [монограф.] / Л. Г. Калачнюк. – Київ: НУБП, Компринт, 2017. –156 с.
20. Buchanan B. Biochemistry and molecular biology of plants / B. Buchanan, W. Gruissem. – 2 th edition, American society of plant biologists, 2006. – 1280 p.
21. Великий М. М. Молекулярні механізми інтеграції метаболізму: [навч. посіб.] / М. М. Великий та ін. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2007. –156 с.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Чечуй Олена Федорівна

Біохімія рослин

Навчальний посібник

Редактор: Л. І. Сібенкова

Коректор: М. А. Захарченко

Комп'ютерний набір і верстка: Чечуй О. Ф.