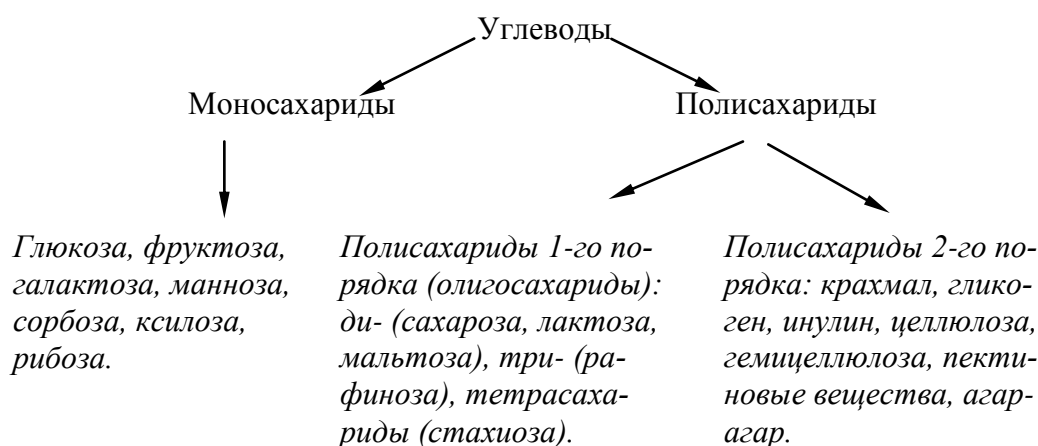


Глава 2. УГЛЕВОДЫ И ИХ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ

Значение углеводов для растительных организмов исключительно велико. Углеводы – основной питательный и главный опорный материал растительных клеток и тканей. Они составляют до 85–90 % сухой массы растительного организма.

Все углеводы разделяют на две группы – монозы, или моносахариды, и полиозы, или полисахариды. Несколько молекул моносахаридов, соединяясь между собой с выделением молекулы воды, образуют молекулу полисахарида. Схему разделения углеводов на отдельные группы можно представить следующим образом:



Как видно из схемы, ди-, три-, и тетра-сахариды составляют группу полисахаридов первого порядка (олигосахаридов). Все представители этой группы легко растворимы в воде и в чистом виде являются кристаллическими веществами. Более сложные углеводы, содержащие в молекуле значительно большее число остатков молекул простых сахаров, называются полисахаридами второго порядка. В воде они либо не растворяются совсем, либо дают вязкие коллоидные растворы.

Сладкий вкус – важнейшее свойство сахаров и их производных, различающихся между собой по этому признаку. В таблице 2.1. приведены сравнительные оценки сладости различных сахаров и их производных.

Необходимо отметить, что сладкий вкус свойственен многим веществам, не являющимся по своей химической природе сахарами. Например, *сахарин* – имид орто-сульфобензойной кислоты – слаще сахарозы в 400–500 раз. Чрезвычайно высокой сладостью обладают неко-

торые белки. *Монеллин* – белок из ягод африканского растения *Dioscoreophyllum* в 3 000 раз слаще сахарозы. Другой белок тауматин, содержащийся в плодах африканского растения *Thaumatococcus*, в 750–1 000 раз слаще сахарозы.

Таблица 2.1.

Сравнительная оценка сладости различных сахаров
и их производных

Сахароза	100	Ксилоза	40
Глюкоза	74	Мальтоза	32
Фруктоза	173	Галактоза	32
Сорбит	48	Рафиноза	23
Глицерин	48	Лактоза	16

2.1. Моносахариды растений

Моносахариды можно рассматривать как производные многоатомных спиртов. Одним их простейших многоатомных спиртов является глицерин. При его окислении (дегидрировании) можно получить два простейших моносахарида – глицериновый альдегид и диоксиацетон, играющие важную роль в обмене веществ живой клетки (рис. 2.1.). Эти вещества принадлежат к группе триоз (по числу углеродных атомов). Моносахариды с четырьмя углеродными атомами носят название тетроз, пять – пентоз, шесть – гексоз, семь – гептоз.

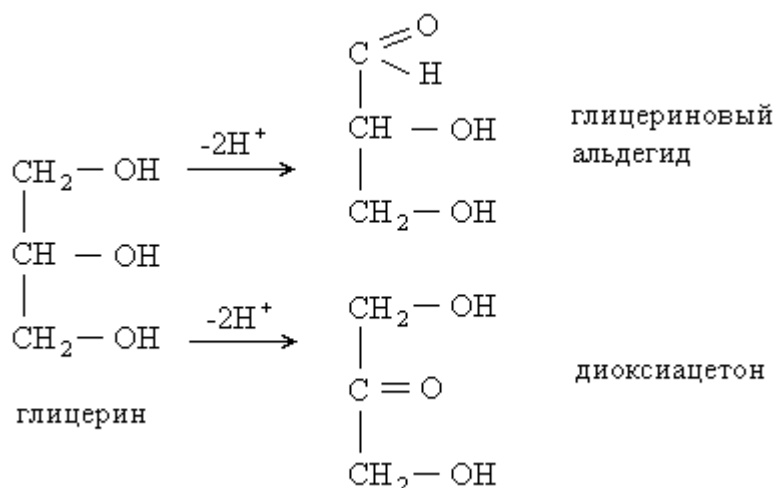


Рис. 2.1.

В природе найдены две гептозы – D-манногептулоза и D-седогептулоза, причем оба сахара встречаются только в виде кетоформ. D-манногептулоза содержится в большом количестве в плодах авокадо (*Persea americana*). При восстановлении D-манногептулозы образуется соответствующий многоатомный спирт персеит, содержащийся в плодах, листьях и семенах авокадо. D-седогептулоза в большом количестве найдена в растениях семейства толстянковых (*Crassulaceae*). При восстановлении D-седогептулозы образуется многоатомный спирт волемит, найденный в корнях некоторых растений. D-седогептулоза в виде ее фосфорных эфиров образуется в хлорофиллоносной ткани растений уже в первые секунды фотосинтеза. Она играет важную роль как один из промежуточных продуктов фотосинтеза.

Наиболее важными и распространенными в природе являются пентозы и гексозы. Пентозы в свободном состоянии в растении не встречаются. Гексозы содержатся в растениях в свободном виде, а также входят в состав олиго- и полисахаридов, гликозидов, таннинов и др.

Для количественного определения сахаров в растении широко используется окисление моносахаридов некоторыми слабыми окислителями (например, меди и висмута). При этом происходит фрагментация молекулы моносахарида, а соответствующая окись металла, восстанавливаясь, образует закись меди, либо металлический висмут. По количеству образующейся закиси меди можно определить количество сахаров в растении. Раствор окиси меди (реактив Фелинга) широко применяется для этой цели. Фелингову жидкость восстанавливают все моносахариды и те полисахариды, которые содержат свободную карбонильную группу. Сахара, которые дают реакции с указанными окисями металлов, носят название восстанавливающих.

Моносахариды в свободном виде содержатся в зеленых частях растений, в семенах, в меде. Моносахариды, особенно глюкоза, содержатся во всех без исключения плодах и овощах, зачастую являясь преобладающей формой сахара. Исключительно богат сахарами виноград, в некоторых его сортах сахаристость плодов достигает 28–30 % на сырой вес. Сахара плодов винограда представлены исключительно моносахарами – глюкозой и фруктозой, лишь у некоторых американских сортов может содержаться незначительное количество сахарозы. Много сахаров содержат персики, абрикосы, яблоки, груши, сливы, цитрусовые и ягодные культуры. У всех ягодных культур (земляника, смородина, малина, вишня, хурма) относительное содержание моно-

сахаров и сахарозы подвержено значительным колебаниям, хотя обычно преобладают моносахариды. В таблице 2.2. представлены усредненные данные по содержанию сахаров в хозяйственно значимых плодах и овощах.

Таблица 2.2.

Содержание сахаров в различных плодах и овощах
(в процентах на сырой вес)

Культура	Сахароза	Глюкоза	Фруктоза
Капуста белокочанная	0,1	2,6	1,6
Морковь	3,7	2,9	следы
Лук репчатый	6,3	1,3	1,2
Томаты	0,2	1,5	1,0
Яблоки	3,0	3,8	8,1
Вишня	0,4	4,5	3,8
Абрикосы	6,0	2,2	1,7
Апельсины	3,6	1,3	1,5
Лимоны	0,9	0,6	0,6
Хурма	1,2	9,1	7,8

Глюкоза (декстроза, виноградный сахар) – один из наиболее распространенных моносахаридов группы гексоз, важнейший источник энергии в живых клетках. В свободном виде глюкоза содержится в плодах (особенно высокое ее содержание в виноградном соке), цветках и других органах растений. Глюкоза входит в состав различных олигосахаридов (лактозы, мальтозы, сахарозы), многих полисахаридов (крахмала, целлюлозы, гликогена), некоторых гликопротеидов и т.д. Глюкоза изготавливается в больших количествах путем кислотного гидролиза картофельного и кукурузного крахмала и составляет главную массу патоки, применяемую в кондитерском производстве.

Фруктоза (левулеза, плодовый сахар) – моносахарид из группы кетогексоз. Фруктоза широко распространена в природе, в свободном виде содержится в зеленых частях растений, плодах, меде (более 50 %). Кроме того, она входит в состав многих олигосахаридов (рафинозы, стахиозы) и полисахаридов. Она гораздо слаще других сахаров. Фруктоза участвует в поддержании тургора растительных клеток.

Манноза – моносахарид из группы гексоз, изомер глюкозы. В растениях встречается в виде составной части различных высокомолекулярных полисахаридов – слизей и гемицеллюлоз. В свободном виде манноза обнаружена в плодах цитрусовых и анакардиевых растений. Образуется манноза при окислении шестиатомного спирта маннита, который в большом количестве содержится в лишайнике ас-

пицилия съедобная (так называемая манна), бурых водорослях, маслах и других растениях.

Сорбоза – моносахарид из группы кетогексоз, содержащийся в сброженном бактериями соке рябины. Сорбоза образуется при окислении шестиатомного спирта сорбита. В ягодах рябины, из которых он был впервые выделен, содержится около 7 % сорбита. Если производить окисление сорбита с помощью бактерии *Acetobacter suboxydans* при достаточном количестве воздуха, то выход сорбозы достигает 90 %. Сорбоза имеет огромное значение в витаминной промышленности как важный промежуточный продукт синтеза витамина С.

Галактоза – моносахарид из группы гексоз. L-галактоза входит в состав полисахаридов красных водорослей, D-галактоза широко распространена в природе и входит в состав многих олигосахаридов (рафинозы, стахиозы), некоторых гликозидов, полисахаридов (гемицеллюлозы, пектиновых веществ, слизей и гумми).

Ксилоза (древесный сахар) – моносахарид из группы пентоз, входящий в состав пектиновых веществ, гемицеллюлозы, слизей. Основным источником ксилозы являются ксиланы древесины. Продукт восстановления ксилозы – ксилит – хорошо усваивается организмом человека и применяется как заменитель сахара при сахарном диабете.

Рибоза – широко распространенный моносахарид из группы альдопентоз. В фуранозной форме D-рибоза входит в состав РНК. Производное рибозы – спирт рибит – является структурным компонентом некоторых витаминов и ферментов. D-рибозо-5-фосфат – промежуточный продукт фотосинтеза и пентозофосфатного цикла.

2.2. Взаимопревращения моносахаридов и их производных

Первичным источником углерода для углеводов растений является углекислый газ атмосферы, который поглощается в процессе фотосинтеза. Другим возможным источником углерода для синтеза глюкозы служат жиры (триглицериды), которые запасаются в эндосперме некоторых семян, например, клещевины (*Ricinus communis*). В ходе прорастания семян эти жиры расщепляются и превращаются в фосфатные эфиры D-глюкозы в процессе, называемом *глюконеогенезом*.

Моносахариды, образующиеся при фотосинтезе или путем глюконеогенеза, могут превращаться в другие моносахариды, т.е. претерпевать большое число взаимодействий. Эти взаимодействия играют важную роль в процессе расщепления сахаров, а также для об-

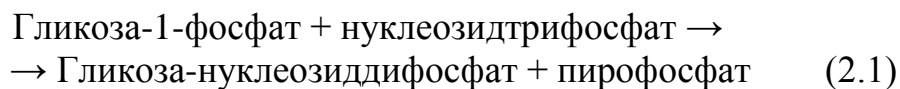
разования моносахаридных предшественников олиго- и полисахаридов. При взаимопревращениях моносахаридов реагирующими веществами обычно являются их производные. Особенно большое значение имеют два типа производных моносахаридов, а именно их фосфатные эфиры и нуклеозиддифосфатные эфиры. Взаимопревращения свободных моносахаридов возможны, но они характерны главным образом для низших форм растительной жизни.

Моносахаридфосфаты образуются непосредственно при фотосинтезе и глюконеогенезе. Кроме того, свободные моносахариды, например, возникшие при темновом расщеплении крахмала в прорастающих семенах, могут превращаться в соответствующие фосфатные эфиры в реакциях, катализируемых киназами. В таких реакциях фосфатная группа почти всегда вводится в первичную спиртовую группу углевода.

Наиболее широко распространенная киназа растений – это гексокиназа, которая отличается довольно низкой специфичностью в отношении моносахаридного субстрата. Она может катализировать фосфорилирование D-глюкозы, D-фруктозы, D-маннозы и D-глюкозамина. Однако, как и все киназы, она обладает абсолютной специфичностью в отношении фосфорилирующего агента – АТФ и активируется ионами Mg^{2+} .

Нуклеозиддифосфатмоносахарид – это вещество, в котором сахар соединен гликозидной связью с концевым фосфатным остатком нуклеозиддифосфата (НДФ). В качестве примера нуклеозиддифосфатмоносахарида можно назвать уридиндифосфатглюкозу (УДФ-глюкоза). Известно множество соединений, в которых различные сахара присоединяются к уридин-, цитозин-, аденозин- и гуанозиндифосфатам.

Нуклеозиддифосфатмоносахариды образуются не из свободных моносахаридов, а из их 1-фосфатов, в соответствии с уравнением (2.1):



Тривиальное название фермента, катализирующего данную реакцию – пирофосфарилаза.

Нуклеозиддифосфатмоносахариды участвуют не только во взаимопревращениях моносахаридов, но также в биосинтезе олиго- и полисахаридов.

Взаимопревращения, которым подвергаются производные моносахаридов (а в некоторых случаях и свободные моносахариды) можно разделить на три больших класса:

а) внутренние перестройки

-мутации (перемещение фосфатной группы в молекуле моносахаридфосфата, катализируемое мутазами);

-эпимеризация (изменение конфигурации при одном из асимметричных углеродных атомов моносахарида, катализируемое эпимеразами);

-взаимопревращения альдоза-кетоза, катализируемые изомеразами;

б) перенос C₂- и C₃-остатков

перенос C₂- и C₃-остатков от одного моносахарида к другому катализируют два важных фермента, широко распространенных в растениях, – транскетолаза и трансальдолаза.

в) окислительно-восстановительные реакции

-образование альдоновых кислот;

-образование альдуроновых кислот;

-образование полигидроксиспиртов (полиолов).

Полигидроксиспирты образуются при восстановлении альдегидной группы альдозы или кетогруппы кетозы. Такие реакции осуществляются при участии НАДН⁺-зависимых редуктаз. Полигидроксиспирты обнаружены в свободном и связанном состоянии у всех представителей растительного царства. Наиболее распространенные полигидроксиспирты – D-маннитол и D-сорбитол, называемый также глюцитолом.

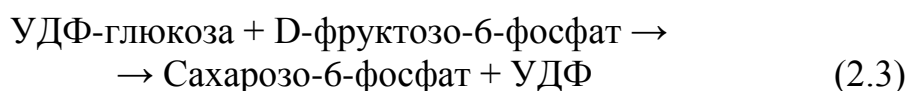
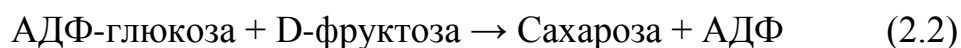
2.3. Основные олигосахариды растений, их функции и биосинтез

Сахароза (тростниковый, свекловичный сахар) – самый распространенный в природе дисахарид. Сахароза является наиболее важным из образующихся в растениях олигосахаридов, в форме которого связанный углерод и энергия транспортируются по всему растению. Она состоит из α-D-глюкозного остатка в его пиранозной форме, связанного гликозидной связью с β-D-фруктозой в фуранозной форме. Поскольку аномерный углеродный атом обоих моносахаридов участ-

вует в образовании гликозидной связи, их полуацетальные группы заблокированы и ни одно из колец не может открыться. Таким образом, сахароза – это невозстанавливающий сахар (не восстанавливает реактивы Фелинга и Бенедикта), и за исключением ее чрезвычайной чувствительности к кислотному гидролизу, она химически инертна. При нагревании с кислотами, или под действием сахаразы (инвертазы) сахароза гидролизуется, образуя инвертный сахар – смесь глюкозы и фруктозы. Сахароза хорошо растворима в воде и обладает сладким вкусом.

Сахароза используется как продукт питания, а также в производстве поверхностно-активных веществ (эфиры сахарозы с высшими кислотами). Основным источником получения сахарозы является сахарная свекла, содержащая до 23 % сахарозы, и сахарный тростник, стебли которого содержат 10–18 % сахарозы.

У растений имеются два фермента, катализирующие синтез сахарозы, а именно сахарозо-синтаза и сахарозо-фосфат-синтаза, которые синтезируют реакции (2.2) и (2.3) соответственно.



Сахарозо-фосфат-синтаза может использовать только УДФ-глюкозу, тогда как сахарозо-синтаза использует АДФ-, УДФ- и ГДФ-глюкозу. Сахарозо-6-фосфат, образовавшийся в результате реакции (2.3), при действии сахарозо-фосфатазы превращается в свободную сахарозу (2.4).



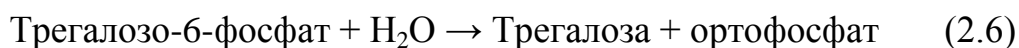
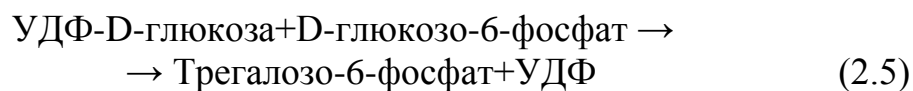
Данные последних лет свидетельствуют, что биосинтез сахарозы в растениях происходит предпочтительно путем комбинации реакций (2.3) и (2.4). В настоящее время установлено, что сахароза синтезируется не только в хлоропластах, но и в цитоплазме фотосинтезирующих клеток из УДФ-глюкозы и фруктозо-6-фосфата, возникшего из дигидроксиацетонфосфата. Это вещество образуется при фотосинтезе в хлоропластах и затем поступает в цитоплазму. В нефотосинтезирующих тканях (например, в эндосперме прорастающих бобов клеще-

вины) образование сахарозы из УДФ-глюкозы и фруктозо-6-фосфата также происходит в цитоплазме клеток.

Полагают, что фермент сахарозо-синтаза связан не с биосинтезом сахарозы, а с ее превращением в крахмал, катализируя реакцию (2.2) справа налево и образуя АДФ-глюкозу из сахарозы.

Трегалоза содержится в синезеленых и красных водорослях, у некоторых папоротникообразных и семенных растений *Echinops persicus*, *Carex brunescens* и *Fagus sylvatica*. Трегалоза состоит из двух остатков D-глюкозы в пиранозной форме. У папоротника *Selaginella* этот дисахарид заменяет сахарозу в качестве транспортной формы углерода и энергии.

Трегалоза синтезируется в результате комбинированного действия реакций (2.5) и (2.6), которые катализируются трегалозофосфат-синтазой и трегалозофосфатазой соответственно.



Мальтоза (солодовый сахар) – дисахарид, состоящий из двух остатков глюкозы. Она обнаружена во многих растениях, но обычно в небольших количествах. Образуется мальтоза главным образом при расщеплении крахмала под действием амилазы. Содержится в большом количестве в солоде и солодовых экстрактах. Под действием фермента мальтазы гидролизуется с образованием двух молекул глюкозы.

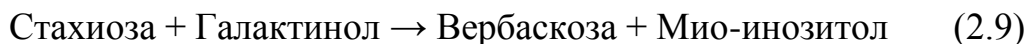
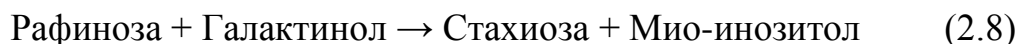
Целлобиоза – является основной строительной единицей клетчатки. Она образуется при действии фермента целлюлазы. Этот фермент выделяется многими микроорганизмами, благодаря чему они способны переваривать растительные остатки. Целлюлаза содержится также во многих прорастающих семенах, где она участвует в расщеплении клеточной стенки паренхиматозных клеток эндосперма. Целлобиоза не синтезируется в растениях из остатков моносахаридов и существует в растительных тканях в свободном виде только после целлюлолиза – процесса, происходящего исключительно в прорастающих семенах.

Лактоза (молочный сахар) – дисахарид, образованный остатками D-галактозы и D-глюкозы. Она содержится в молоке всех млекопи-

тающих в свободном виде (2–8,5 %), а для растений является редким углеводом. Лактоза найдена в пыльцевых трубках цветов *Forsythia* и в каучуконосном растении *Achras sapota*. Сбраживается лактоза особыми лактозными дрожжами, содержащимися в кефире, кумысе. В растениях она может гидролизироваться ферментом галактозидазой.

Три-, тетра-, и пентасахара содержатся в растениях в небольших количествах. Исключение из этого правила составляет трисахарид – рафиноза. **Рафиноза** встречается во многих растениях, в частности, в семенах хлопчатника, зернах злаков, в бобовых растениях, сахарном тростнике и сахарной свекле. Так, в свежесобраных корнях сахарной свеклы, содержится до 20 % сахарозы, а содержание рафинозы составляет до 1 % в расчете на сахарозу. Интересно, что при хранении свеклы содержание рафинозы в ней возрастает. В сухом веществе пшеничных зародышей содержится от 4 до 7 % рафинозы. При нагревании с кислотами рафиноза гидролизуется образуя одну молекулу фруктозы, одну – глюкозы и одну – галактозы. Поскольку рафиноза и другие схожие с ней олигосахариды – стахиоза, вербаскоза – содержатся в семенах многих растений, считается, что они представляют собой запасную форму D-галактозильных, D-глюкозильных и D-фруктозильных остатков в растении.

Биосинтез олигосахаридов семейства рафинозы включает последовательный перенос D-галактозильного остатка от галактинола к C₆-гидроксильной группе конечного D-глюкозильного или D-галактозильного остатка олигосахаридов. Образование рафинозы, стахиозы и вербаскозы из сахарозы и галактинола представлено в уравнениях (2.7), (2.8) и (2.9).



2.4. Запасные полисахариды

Запасные полисахариды (крахмал, фруктозаны) представляют собой вещества с большой молекулярной массой, дающие коллоидные растворы. При изучении химической природы высокомолекулярных полисахаридов очень трудным является их получение в чистом виде. Перегонка этих веществ с целью их очистки невозможна, а ряд других

веществ, в частности, минеральные соли и белки, затрудняют получение этих углеводов в чистом виде.

Крахмал – запасной полисахарид растений, причем он может храниться в растении долго, или расходоваться достаточно быстро. На длительное время он запасается во многих семенах, клубнях и корневищах и используется только тогда, когда эти органы прорастают. На короткое время крахмал образуется в хлоропластах в период быстрого фотосинтеза, а в последующий темновой период он расходуется и оттекает из листьев в форме сахарозы.

Крахмал всегда образуется и запасается в виде крахмальных зерен, находящихся в пластидах – хлоропластах либо амилопластах. Крахмальные зерна – это высокоорганизованные структуры, форма и размер которых очень разнообразны, но часто характерны для данного вида растения. Форма зерен может быть сферической, яйцевидной, чечевицеобразной или неправильной; размер может колебаться 1 до 100 мкм. Наиболее крупные крахмальные зерна у картофеля, а самые мелкие у риса и гречихи. Крахмальные зерна содержат до 20 % воды (из которых 10 % химически связано с крахмалом) и ряда концентрических слоев крахмала. Крахмальные зерна образуются путем наслаивания вновь образованных слоев на ранее существующие. Содержание минеральных веществ в крахмале очень невелико – 0,2–0,7 %, они представлены в основном фосфорной кислотой. В крахмале найдены некоторые высокомолекулярные жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая и др.), содержание которых достигает 0,6 %.

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов – амилозы и амилопектина (рис.2.2.). Молекулы *амилозы* – это длинные неразветвленные цепи, содержащие от 100 до нескольких тысяч D-глюко-пиранозных остатков, соединенных (1-4)-гликозидными связями. Изучение дифракции рентгеновских лучей показало, что молекулы амилозы имеют спиралевидную структуру диаметром 1,3 нм с шестью последовательными глюкозными остатками на один оборот спирали. Молекулы амилозы растворимы в горячей воде, но образующийся раствор нестойк и затем происходит спонтанное осаждение амилозы, известное как ретроградация. Это происходит вследствие тенденции длинных и тонких амилозных молекул выстраиваться в линию рядом друг с другом и образовывать нерастворимые агрегаты с помощью водородных связей.

Амилопектин образует сильно разветвленные древообразные структуры, содержащие до 50 000 D-глюкопиранозных остатков, соединенных главным образом гликозидными (1-4)-связями. Однако в точке ветвления образуется гликозидная (1-6)-связь (см. рис. 2.2.). Этот тип связи занимает около 5 % от общего количества гликозидных связей амилопектина. Структура амилопектина является трехмерной и очень близка к структуре запасного полисахарида животных – гликогена. Главное их различие заключается в том, что в гликогене больше точек ветвления, что уменьшает длину наружных и внутренних ветвей.

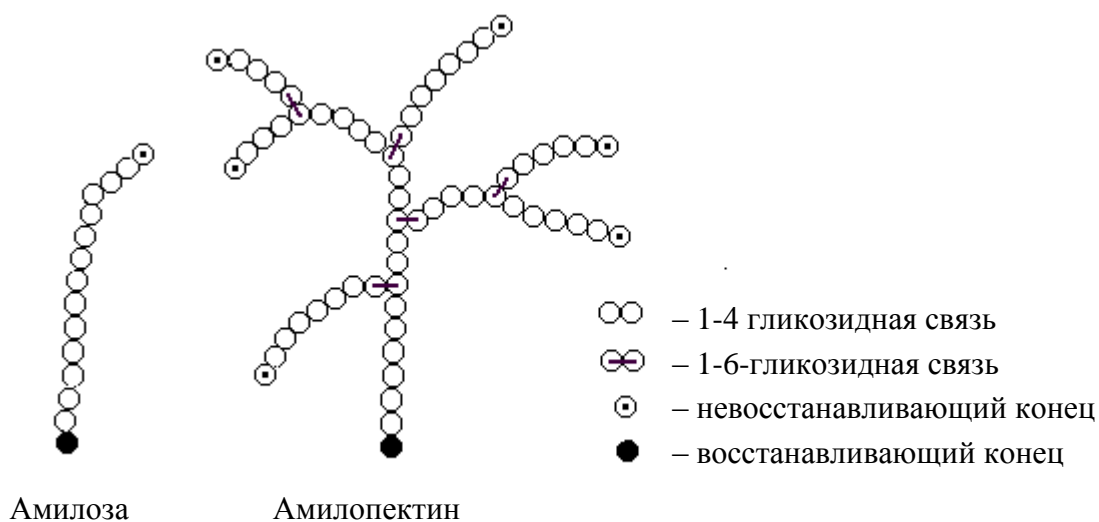


Рис. 2.2. Упрощенное двумерное структурное изображение молекул амилозы и амилопектина.

Соотношение содержания амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения и находится под генетическим контролем. Крахмальные зерна, синтезируемые большинством растений, содержат 15–25 % амилозы и 75–85 % амилопектина. Однако выведены восковая и мучнистая разновидности кукурузы и риса, которые образуют крахмальные зерна, состоящие почти исключительно из амилопектина. Есть сорта кукурузы и морщинистого гороха, у которых крахмальные зерна содержат 50 и 80 % амилозы соответственно. Крахмал яблок состоит только из амилозы. Ниже представлены данные по содержанию крахмала у некоторых растений (таблица 2.3.).

Кукуруза отличается от большинства растений тем, что помимо крахмала, она содержит гликогеноподобный полисахарид, называемый *фитогликогеном*. Фитогликоген имеет более высокую степень

ветвления, чем амилопектин (10 % гликозидных (1-6)-связей). Для синтеза фитогликогена у кукурузы имеется фермент, который называется амилопектин-ветвящаяся гликозилтрансфераза. Этот фермент может катализировать поступление в молекулу амилопектина дополнительных ветвей и таким образом превращать его в фитогликоген.

Таблица 2.3.

Содержание крахмала в зерне, плодах и овощах

Культура	Содержание крахмала (%)	Культура	Содержание крахмала (%)
Картофель	15–23	Горошек зеленый	5–8
Кукуруза	58–82	Зрелый горох	20–48
Пшеница	48–70	Яблоки	0,2
Ячмень	43–68	Томаты	< 0,1

Фруктозаны – это полимеры β -D-фруктофуранозы. Существует два типа фруктозанов: инулиноподобного типа, у которых фруктофуранозные остатки соединены гликозидными (β 2-1) связями, и леваноподобного типа, остатки соединены (β 2-6) связями. Фруктозаны инулиноподобного типа содержатся в подземных органах растений семейства сложноцветных. Наиболее важным членом этой группы является инулин. *Инулин* – высокомолекулярный углевод, растворимый в воде, осаждающийся из водных растворов при добавлении спирта. При гидролизе с помощью кислот образует фруктофуранозу и небольшое количество глюкопиранозы. Содержится в большом количестве в клубнях земляной груши и георгина, в корнях одуванчика и цикория, в артишоках, в корнях, листьях и стеблях каучуконосного растения гваюлы. В клубнях георгина и артишока инулин составляет более 50 % сырой массы ткани. В этих растениях инулин заменяет крахмал. Растения, содержащие инулин, используются для получения фруктозы. Инулин применяется как заменитель крахмала и сахара при сахарном диабете.

Фруктозаны леваноподобного типа обнаружены в листьях, стеблях и плодах ряда однодольных растений (наиболее важные представители злаковых культур). У этих растений леваны функционируют главным образом как временные запасные полисахариды. *Леваны* – это линейные молекулы с более короткой цепью, чем инулин. Например, леван многолетнего рейграсса представляет собой линейную цепь из 7–8 фруктофуранозных единиц. *Секалин*, выделенный из стеблей и листьев ржи, включает четыре остатка фруктозы. В зрелых зернах ржи обнаружен *граминин*, состоящий из десяти фруктозных

остатков. Фруктозаны, подобно инулину, обычно содержат небольшое количество глюкопиранозы и легко гидролизуются под действием разбавленных кислот.

Среди других запасных полисахаридов можно отметить *галактоманнаны*, запасющиеся в растениях семейства бобовых, *глюкоманнаны* – запасные вещества некоторых орхидных, *глюканы* – запасные полисахариды водорослей.

2.5. Структурные полисахариды

Структурные полисахариды главным образом сосредоточены в клеточных стенках растений. В первую очередь речь идет о целлюлозе, гемицеллюлозе и пектиновых веществах.

Целлюлоза не растворима в воде, она лишь набухает в ней. При кислотном гидролизе (кипячение в серной кислоте) превращается в глюкозу, при более слабом – в целлобиозу.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что молекула целлюлозы имеет нитевидную форму. Эти нитевидные молекулы, благодаря водородным связям, соединяются пучками по 40–60 штук в мицеллу.

В клеточных стенках растений мицеллы целлюлозы связаны водородными связями с различными гетерополисахаридами. Например, у белого клена ими являются соединенные между собой гликозидными связями ксилоглюкан, арабиногалактан, рамногалактурон. Кроме того, имеются данные о том, что в построении клеточной стенки растений принимает участие особый, богатый оксипролином гликопротеид экстензин.

Гемицеллюлозы нерастворимы в воде, но растворяются в щелочных растворах. При кислотном гидролизе они образуют маннозу, галактозу, арабинозу или ксилозу и поэтому соответственно носят названия – маннаны, галактаны и пентозаны (арабан и ксилан).

Галактаны широко распространены в растениях и входят в состав клеточных стенок соломы, древесины, некоторых семян. Типичным представителем этой группы полисахаридов является галактан, содержащийся в семенах люпина, он состоит примерно из 120 остатков галактопиранозы.

Ксиланы содержатся в значительных количествах в соломе (до 28 %), древесине (в дубовой до 25 %) и растительных волокнах. Основным структурным компонентом ксиланов является линейный или

слегка разветвленный полисахарид, образованный остатками β -ксилопиранозы, соединенными между собой 1,4-связями.

Пектиновые вещества в растениях присутствуют в виде нерастворимого в воде протопектина, представляющего собой соединение метоксилированной полигалактуроновой кислоты с галактаном и арабаном клеточной стенки. Протопектин переходит в растворимый пектин лишь после обработки разбавленными кислотами или под действием фермента протопектиназы.

Пектиновые вещества играют важную роль при обработке растительных волокон, например, льна. Процесс мочки льна основан на том, что под действием особых микроорганизмов, выделяющих ферменты пектиназы, которые гидролизуют пектиновые вещества, происходит мацерация стеблей льна и отделение волокон друг от друга.

Пектиновые вещества содержатся в большом количестве в ягодах, фруктах, клубнях растений (таблица 2.4.). Характерным свойством пектина является его способность давать студни в присутствии кислоты и сахара. Образование пектинового студня происходит в присутствии 65–70 % сахара при pH 3,5. В образующемся студне содержится 0,2–1,5 % пектина.

Таблица 2.4.

Содержание пектиновых веществ в плодах и овощах.
(% на сухой вес)

Культура	Содержание пектинов	Культура	Содержание пектинов
Яблоки	7,6	Капуста	5,2–7,5
Груши	4,2	Картофель	0,58
Сливы	2,4–9,0	Томаты	2,0–2,5
Персики	0,12–1,8	Морковь	8,0
Апельсины	12	Огурцы	7,8
Земляника	6,7–7,7	Арбуз	0,85–4,16
Черная смородина	5,9–10,6	Дыня	1,7–5,0
Красная смородина	5,5–12,6	Тыква	7,0–17,0

Другие компоненты пектиновых веществ – *рамногалактуронан*, *арабиногалактан*, которые обнаружены в первичной клеточной стенке двудольных растений, *агар-агар*, *каррагинан*, *альгиновые кислоты* – в клеточных стенках бурых водорослей.

Слизи и гумми – гидрофильные полисахариды, присутствующие в семенах, корнях, коре растений и накапливающиеся преимущественно в слизевых ходах. Слизи и гумми образуют чрезвычайно вязкие и клейкие растворы. Способность слизей к набуханию обеспечивает

поглощение воды семенами при их прорастании. Кроме того, накопление слизей в тканях некоторых растений (кактусов, молочаев) повышает их засухоустойчивость.

Типичными представителями этой группы являются гумми, выделяемые в виде наплывов вишневыми, сливовыми и миндальными деревьями при повреждении коры. Их вязкость значительно выше растворов желатины или крахмального клейстера. Слизь содержится в большом количестве в семенах льна и ржи. Их наличие объясняет большую вязкость применяемых в медицине отваров этих семян. Некоторые гумми (гуммиарабик, трагакантовую гумми из астрагала, вишневую гумми) получают в значительных количествах и используют в фармацевтической промышленности, при производстве бумаги, для изготовления клеев.

2.6. Биосинтез полисахаридов растений

В растениях синтезируется два класса полисахаридов – структурные и запасные полисахариды. Структурные полисахариды требуются для образования клеточных стенок, следовательно, их синтез должен происходить во всех частях растения, где происходит рост тканей. Запасные полисахариды синтезируются в тех случаях, когда они образуют временный или постоянный запас связанного углерода и энергии. В качестве примера временного запасного вещества можно привести крахмал, который откладывается в виде крахмальных зерен в хлоропластах в период активного фотосинтеза и затем в темновой период мобилизуется и переносится в форме сахарозы. Более постоянные запасы полисахаридов образуются в процессе роста растения в семенах и в различных органах для вегетативного размножения растения (клубнях, луковицах и т.п.). Функция запасного полисахарида в этих органах заключается в том, чтобы снабжать незрелое, нефотосинтезирующее растение, которое возникает при прорастании семени.

Биосинтез углеводов в только что проросшем растении близок, но не идентичен таковому в зрелом фотосинтезирующем растении. В проросшем растении сахароза синтезируется и транспортируется к меристематическим тканям, где она используется для синтеза структурных полисахаридов, необходимых для образования клеточных стенок. Однако в данном случае сахароза не используется для синтеза запасных полисахаридов. Источником сахарозы для молодого растения

служит запасной материал, отложенный в семенах и вегетативных органах, который расщепляется и используется для синтеза сахарозы.

Интересно проследить судьбу фотосинтетически связанного углерода в цикле развития растения. Если в атмосферу с CO_2 поместить молодой активно растущий лист табака, то почти весь связанный углерод останется в этом листе и используется для синтеза полисахаридов и белков (т.е. используется для собственного роста). Если взять лист, достигший половины своего конечного размера, отток из него углерода в виде сахарозы становится значительным. В полностью развитом листе около половины связанного углерода немедленно транспортируется в виде сахарозы в стебель и корни, где она превращается в полисахариды. Оставшаяся половина ассимилированного углерода сохраняется в листе в основном в виде крахмала и сахара. Только около 2 % углерода, оттекающего из полностью сформированного листа, транспортируется в другие листья и 0,1 % оттекающего углерода достигает верхушки. Эти данные указывают на то, что углерод, необходимый для роста листа на ранних стадиях развития, доставляется более зрелыми листьями.

Механизм биосинтеза полисахаридов в растении до настоящего времени остается до конца неизученным. Известно, что полисахариды синтезируются в растениях путем последовательных реакций трансгликозилирования, в которых участвует большое число молекул-доноров гликозильных остатков и молекула акцептора, часто называемая затравкой. Молекула затравки удлиняется путем последовательного переноса гликозильных остатков от молекул-доноров к одному концу молекулы-затравки. Суммарную реакцию этого процесса можно показать следующим уравнением:



Универсальность этого механизма в том, что хотя для образования каждого отдельного полисахарида требуется тысяча или более переносов гликозильных остатков, все эти переносы катализируются одним и тем же ферментом. Этот фермент определяет идентичность переносимого гликозильного остатка и природу образующейся гликозидной связи.

Исходная молекула акцептора для биосинтеза линейных гомополисахаридов часто представляет собой небольшую молекулу олигосахарида, структура которой идентична или очень близка к структуре

образуемого полисахарида. Так, например, мальтоза может выступать как акцептор при биосинтезе амилозы, а сахароза – при биосинтезе фруктозана.

Наибольшее значение среди доноров гликозильных остатков имеют нуклеозиддифосфатсахара, хотя и свободные дисахариды (например, сахароза) могут выступать в качестве доноров фруктофуранозильного остатка при синтезе фруктозанов. Важная роль нуклеозиддифосфатсахаров в биосинтезе полисахаридов обуславливается главным образом большим содержанием в них свободной энергии.

В качестве примера синтеза запасных полисахаридов в растениях рассмотрим синтез крахмала.

Синтез крахмала представляет собой двухступенчатый процесс. Амилоза как более простой компонент крахмала синтезируется первой, и затем часть ее претерпевает перестройку, образуя основу для более сложного компонента крахмала – амилопектина. Таким образом, амилоза является предшественником амилопектина.

Фермент, катализирующий образование амилозы, называется крахмал-синтазой. В растительных тканях содержатся, по крайней мере, два изофермента крахмал-синтазы. Первым был открыт изофермент, тесно связанный с развивающимися крахмальными зернами. Второй изофермент крахмал-синтазы – это растворимый фермент, присутствующий в амилопластах созревающих семян, клубней и других запасующих органах и в хлоропластах фотосинтезирующих тканей. Оба изофермента катализируют перенос D-гликопиранозного остатка от НДФ-D-глюкозы к невосстанавливающему концу 1,4-D-глюкана-рецептора или молекулы затравки и прикрепление его гликозидной (1-4)-связью.

Амилопектин образуется путем совместного действия крахмал-синтазы и 1,4-глюкан-ветвящегося фермента, который катализирует перенос олигосахаридного сегмента от невосстанавливающего конца цепи 1,4-глюкана к неконцевому гликозильному остатку примыкающей 1,4-глюкановой цепи. Вставленный фрагмент прикрепляется к неконцевому гликозильному остатку посредством (1-6)-связи.

В растительных тканях крахмал может расщепляться до составляющих его моносахаридов. В этом процессе участвуют ферменты гидролаза и крахмал-фосфорилаза, которая является гликозилтрансферазой. К числу гидролаз, участвующих в расщеплении крахмала, относятся α - и β -амилазы, амилопектин-6-глюкано-гидролаза, олиго-1,6-глюкозидаза и α -гликозидаза. При расщеплении крахмала образу-

ются декстрины, мальтоза, небольшие олигосахариды, содержащие гликозидную (1-6)-связь. Конечными продуктами расщепления крахмала в растениях являются D-глюкоза и D-глюкозо-1-фосфат.

О биосинтезе структурных полисахаридов известно очень немного. С одной стороны, это удивительно, так как целлюлоза – самое распространенное в природе органическое соединение. Например, целлюлоза (клетчатка) составляет 50 % древесины, а в волокнах хлопка содержание целлюлозы более 90 %. С другой стороны, не удивительно, ведь детальная структура многих полисахаридов клеточной стенки до сих пор неизвестна.

Установлено, что предшественниками этих структурных полисахаридов служат нуклеозиддифосфатсахара, что ферменты трансферазы катализируют перенос их моносахаридных компонентов на молекулу акцептора. Однако, очень мало известно о трансферазах и о природе акцепторных молекул.

Целлюлозные микрофибриллы образуются на наружной поверхности плазмалеммы. Электронно-микроскопические исследования плазмалеммы растительных клеток показали, что ее наружная поверхность покрыта частично погруженными, упакованными в квадраты сферическими гранулами (рис. 2.3). От некоторых из них отходят волокна, размеры которых характерны для микрофибрилл. У высших растений диаметр гранул составляет 15 нм, диаметр микрофибрилл – 8,5 нм, у зеленых водорослей 30 и 18,5 нм соответственно. Полагают, что эти гранулы представляют собой агрегаты фермента целлюлозосинтазы. Гранулы с ферментами, по-видимому, играют двойную роль: катализируют удлинение целлюлозных микрофибрилл и придают им направленность. Вновь синтезированные целлюлозные микрофибриллы поступают в соседнюю внутреннюю поверхность клеточной стенки. Поэтому, когда при получении фермента плазмалемма отодвигается от клеточной стенки, ферменты, синтезирующие целлюлозу, удаляются из плазмалеммы и в значительной степени разрушаются.

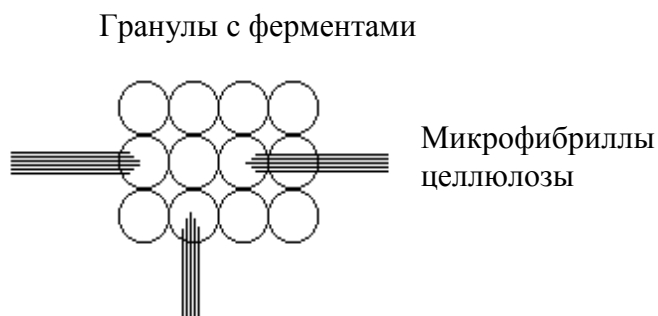


Рис.2.3. Схематическое изображение квадратной упаковки частично погруженных во внешнюю поверхность плазмалеммы гранул целлюлозосинтазы с микрофибриллами целлюлозы.

Пектины и гемицеллюлозы синтезируются в цистернах телец Гольджи, где содержатся соответствующие ферменты трансферазы. Затем пектины (гемицеллюлозы) транспортируются к плазмалемме в пузырьках, отсоединяющихся от телец Гольджи. Эти пузырьки сливаются с плазмалеммой, и их содержимое передается в клеточную стенку путем экзоцитоза.

Глава 3. БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА РАСТЕНИЙ

В растениях белковые вещества содержатся обычно в меньшем количестве, чем углеводы, но играют в них огромную роль, поскольку, во-первых, белки составляют основную массу протоплазмы. Во-вторых, почти все ферменты имеют белковую природу (за исключением рибозимов). В-третьих, белок имеет большое значение в питании человека и животных.

В данной главе будут рассмотрены особенности белкового и аминокислотного состава растительных организмов.

3.1. Природа аминокислот в растениях

Аминокислоты, синтезируемые растениями, можно подразделить на две категории:

1) 20 протеиногенных аминокислот, т.е. аминокислот, входящих в состав белков. Хотя зеленые растения могут синтезировать все необходимые аминокислоты, отдельные белки могут быть неполноценными по своему аминокислотному составу. Из данных, представленных в таблице 2.1., следует, что в том или ином белке некоторые аминокислоты полностью отсутствуют, или находятся в минимальном количестве. Так, зеин кукурузы совершенно не содержит лизина, триптофана в нем также практически нет. В очень небольшом количестве эти аминокислоты содержатся и в глиадине пшеницы. Организм человека и животных не способен к синтезу всех необходимых аминокислот и должен получать их с пищей. Такие аминокислоты получили название «незаменимых». Установлено, что для человека незаменимыми являются 8 аминокислот: *лизин, валин, треонин, лейцин, изолейцин, метионин, триптофан, фенилаланин*. Именно содержание незаменимых аминокислот определяет качество того или иного белка. Наиболее полноценными для человека являются белки коровьего молока – казеин и лактоглобулин.

2) Аминокислоты, которые встречаются в растении в свободном виде и известны как непротеиногенные, т.е. они не входят в состав белков. Непротеиногенные аминокислоты составляют очень большую группу и насчитывают свыше 200 индивидуальных соединений, именно они представляют уникальную особенность аминокислотного обмена у растений. У растений одна-единственная аминокислота зачастую составляет значительную часть азотного фонда или его запаса.

Таблица 3.1.

Аминокислотный состав белков, %

Аминокислота	Белки			
	Казеин молока	Глиадин пшеницы	Эдестин конопли	Зеин кукурузы
Аланин	3,5	2,5	4,3	9,8
Валин	7,2	3,0	5,7	1,9
Лейцин и изолейцин	17,9	6,0	12,2	25,0
Фенилаланин	5,5	2,5	5,5	7,6
Пролин	11,6	13,2	4,3	9,0
Оксипролин	0,2	-	-	0,8
Метионин	3,1	2,3	2,4	2,4
Цистин	0,3	2,3	0,9	0,9
Серин	5,9	0,1	6,3	1,0
Треонин	4,5	3,0	3,9	-
Тирозин	6,1	3,1	4,3	5,9
Триптофан	1,2	0,9	1,5	0,2
Аспарагиновая кислота	7,2	1,4	12,0	1,8
Глютаминовая кислота	22,0	46,0	20,7	31,3
Аргинин	4,0	3,2	16,7	1,6
Гистидин	3,2	2,1	2,9	0,8
Лизин	8,2	0,6	2,4	0

Функции непротеиногенных аминокислот в растениях.

- Транспортная форма азота по растению. У бобовых растений, растущих в зоне умеренного климата, доминирующую роль в транспорте азота по растению играют *аспарагин* и *глутамин*. У тропических бобовых такую функцию выполняет *аллантион* или *аллантииновая кислота*, у древесных пород – *аргинин*, у арахиса – *метиленглутамин*.
- Основная запасная форма азота в семенах. Например, в зрелых семенах бобового растения канавалии (*Canavalia*) на долю непротеиногенной аминокислоты *канавалина* приходится 8 % массы сухого вещества. Замечено, что у растений, у которых азот запасается в форме NO_3^- , значительно снижено содержание непротеиногенных аминокислот и наоборот.
- Быстрая и эффективная регуляция количества доступного NH_4^+ для растения. Непротеиногенные аминокислоты легко подвержены метаболизму и в случае необходимости снабжают растение ионами аммония для синтеза белков.

3.2. Пути биосинтеза аминокислот у растений

3.2.1. Аминокислоты, происходящие из пирувата

При синтезе лейцина, изолейцина, валина, лизина и аланина исходным продуктом служит пировиноградная кислота. Первые этапы синтеза лейцина и валина до изовалериановой кислоты являются общими (рис. 3.2.). Последний общий этап – дегидратация, катализируемая дегидратазой дигидроксикилот. Трансаминирование под действием валин-аминотрансферазы дает валин, тогда как путь к лейцину лежит через три реакции, подобные реакциям цикла трикарбоновых кислот. Конечным этапом, приводящим к образованию лейцина, является трансаминирование, катализируемое лейцин-аминотрансферазой.

Кроме того, валин может образовываться путем конденсации пирувата с оксобутиратом через ряд промежуточных соединений.

При синтезе изолейцина ключевым промежуточным соединением также является оксобутират, который образуется путем дезаминирования треонина. Здесь наблюдается интересная ситуация, когда промежуточное соединение для синтеза одной аминокислоты, образуется из другой аминокислоты, происходящей не из пирувата, а из оксалоацетата (см. далее). Регуляция этих путей осуществляется конечным продуктом по принципу обратной связи.

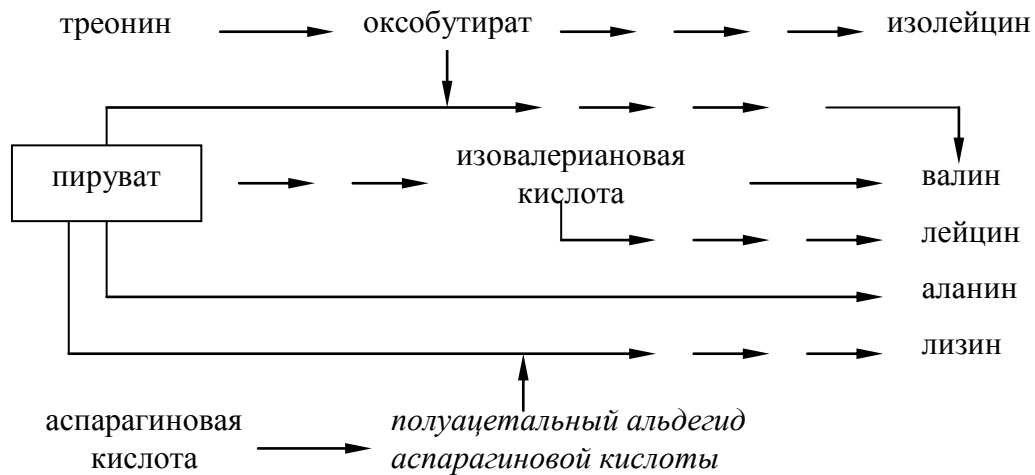


Рис. 3.2. Схема биосинтеза лейцина, изолейцина,

Путь образования лизина похож на путь образования валина в том отношении, что промежуточный продукт возникает в результате конденсации пирувата с производными аминокислоты, происходящей

не из пирувата. Этим производным является β -полуальдегид аспарагиновой кислоты, который образуется из аспартата.

Образование аланина может происходить непосредственно из пирувата путем реакции трансминирования. Донором аминогрупп в этой реакции служит глутамат.

3.2.2. Аминокислоты, происходящие из оксалоацетата

Непосредственно из оксалоацетата образуется аспарагиновая кислота в результате реакции трансминирования (рис. 3.3.). Другие же кислоты (треонин, метионин, цистеин) образуются из аспарагиновой кислоты.

При биосинтезе треонина полуальдегид β -аспарагиновой кислоты восстанавливается гомосерин-дегидрогеназой до гомосерина, который далее фосфорилируется в присутствии АТФ с образованием гомосерин-О-фосфата. Последний под действием треонин-синтазы превращается в треонин.

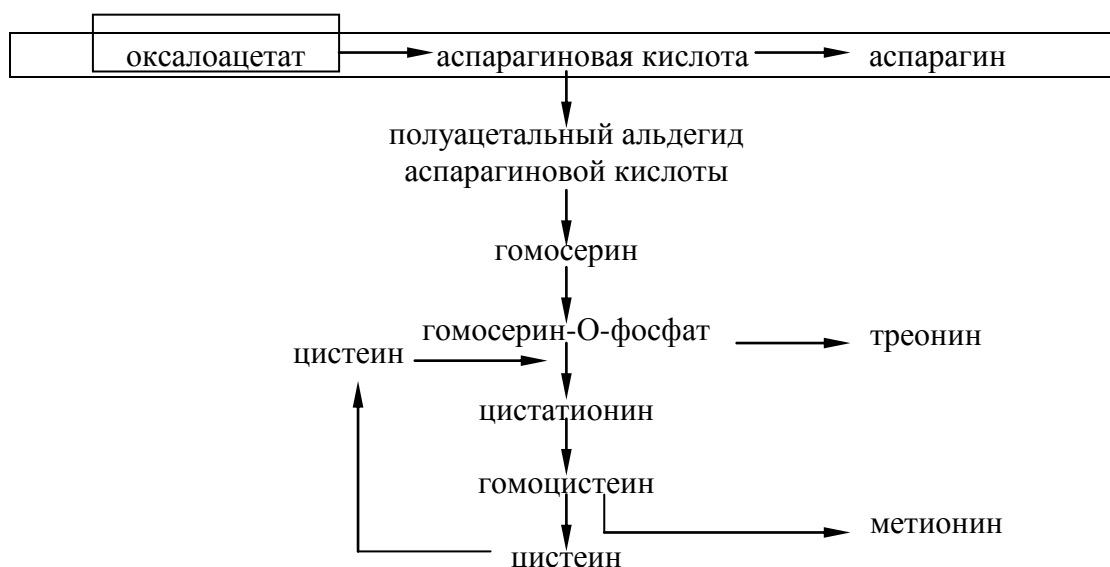


Рис. 3.3. Схема биосинтеза аспарагиновой кислоты, аспарагина, треонина и метионина.

Гомосерин-О-фосфат является местом разветвления для синтеза метионина. Происходит его конденсация с цистеином, приводящая к образованию цистатионина и неорганического фосфата. Эта реакция

специфична для растений. Цистатионин расщепляется цистатионин-лиазой на гомоцистеин, пируват и ион аммония. Из гомоцистеина с помощью трансферазы может образовываться метионин, а с помощью цистатионин-лиазы – цистеин.

3.2.3. Аминокислоты, происходящие из 2-оксоглутарата

Непосредственно из 2-оксоглутарата образуется глутамат (рис. 3.4.), дальнейшее превращение которого приводит к образованию пролина, аргинина и родственных соединений (орнитин, цитруллин, гидроксипролин).

Первым этапом на пути синтеза аргинина является ацелирование глутамата с использованием ацетил-СоА или ацетил-орнитина в качестве доноров ацетильной группы. Далее под действием ацетил-глутаматкиназы образуется ацетил-глутаматфосфат, который затем восстанавливается с освобождением фосфата. Трансаминирование дает ацетил-орнитин, который может переносить свою ацетильную группу на глутамат.

У растений функционирует модифицированный цикл мочевины. В этом цикле орнитин конденсируется с карбамоилфосфатом с образованием цитруллина, который превращается в аргинин. Аргинин может превратиться обратно в орнитин с освобождением мочевины.

Карбамоилфосфат происходит из глутамина, образующегося из глутамата под действием глутамин-синтетазы. Карбамоил фосфат служит субстратом для синтеза как пиримидина, так и орнитина. У растений существует механизм, обеспечивающий быстрое переключение потока азота от орнитина к пиримидину.

Биосинтез пролина на ранних этапах может происходить двумя путями: 1) через ацилирование промежуточных соединений пути биосинтеза орнитина; 2) через неацилированное соединение глутамилфосфат. В обоих случаях образуется полуацетальный альдегид глутаминовой кислоты, который дает начало пролину. Пролин превращается в 2-оксоглутарат

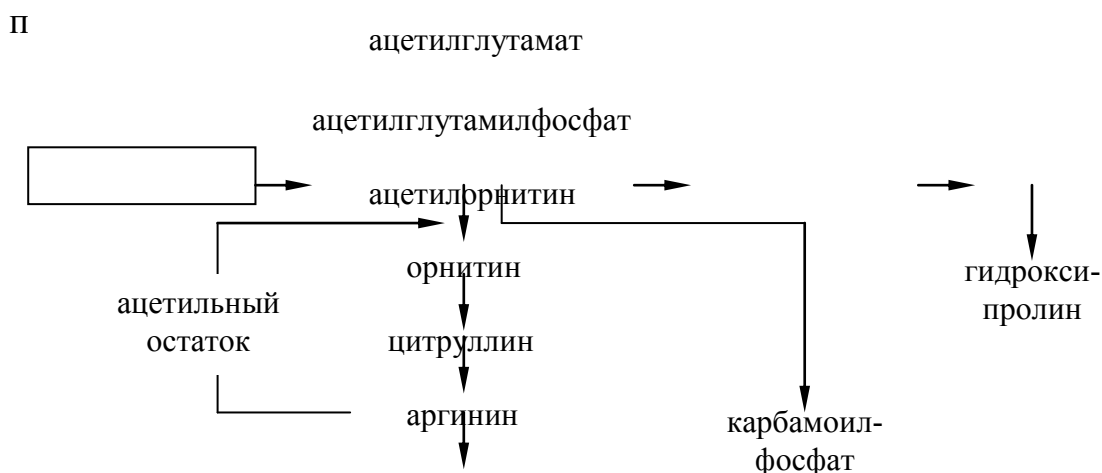


Рис. 3.4. Схема биосинтеза аргинина и пролина

3.2.4. Аминокислоты, образующиеся из продуктов цикла Кальвина

К аминокислотам, которые образуются из продуктов цикла Кальвина, относятся серин, глицин и цистеин.

Известны три возможные пути образования серина (рис. 3.5.). Два из них начинаются с преобразований 3-фосфоглицериновой кислоты. Далее биосинтез протекает по «фосфорилированному» и «нефосфорилированному» путям. Первый – характерен для проростков, второй – обнаружен в листьях растений.

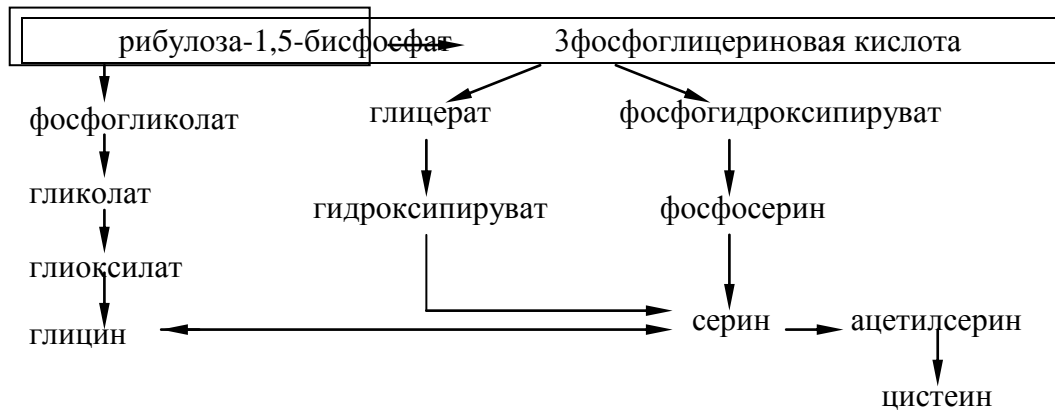


Рис. 3.5. Схема биосинтеза глицина, серина и цистеина.

Глицин образуется из серина в обратимой реакции, катализируемой серин-гидроксиметилтрансферазой.

Превращение серина в цистеин происходит в два этапа. В первой реакции образуется ацетилсерин, а во второй происходит захват сульфидной группы от молекулы переносчика и освобождение ацетата.

3.2.5. Аминокислоты, происходящие из шикимата

Из шикимата образуются ароматические аминокислоты фенилаланин, тирозин и триптофан (рис. 3.6.). Метаболический путь, ведущий к синтезу шикимата – первого специфического предшественника этих аминокислот, – был изучен на бактериях. У растений он мало исследован.

Шикимат превращается в хоризмат, который служит точкой разветвления путей биосинтеза тирозина и триптофана. Дальнейшие превращения хоризмата идут либо по тирозин/фенилаланильному пути, либо по триптофановому пути.

В растениях обнаружены три изофермента хоризмат-мутазы: ХМ₁, ХМ₂ и ХМ₃. Два из них ХМ₁ и ХМ₃ ингибируются фенилаланином и тирозином и активируются триптофаном. Таким образом, скорость двух биосинтетических путей эффективно регулируется соответственно нуждам белкового синтеза растительного организма.

Изофермент ХМ₂, вероятно, используется в образовании фенилаланина и тирозина, которые расходуются на биосинтез лигнина и кумаринов.

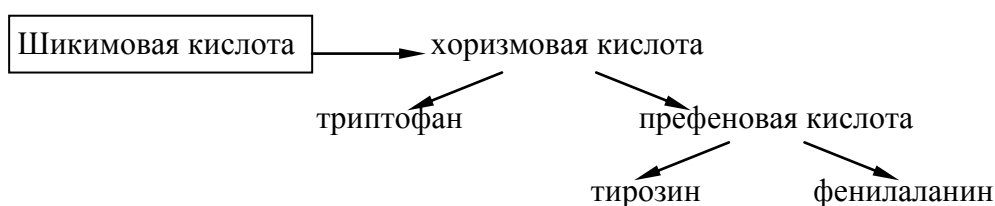


Рис. 3.6. Схема биосинтеза триптофана, тирозина и фенилаланила.

3.2.6. Биосинтез непротеиногенных аминокислот

О путях образования непротеиногенных аминокислот у различных представителей растительного царства известно немного. Установлено, что пути включают:

- 1) модификацию протеиногенных аминокислот. Например, 5-гидрокситриптофан у бобовых растений образуется путем гидроксирования триптофана.
- 2) модификацию путей биосинтеза протеиногенных аминокислот. Например, β-пиразол-1-илаланин образуется у тыквенных растений в реакции, подобной триптофан-синтазной реакции.
- 3) уникальные пути биосинтеза. Например, латирин у *Lathyrus* образуется из лизина через гомоаргинин и гидроксигомоаргинин.

3.3. Классификация белков растений

Основным источником аминокислот в клетке служат белки-полимеры, в которых аминокислоты связаны между собой ковалентными полипептидными связями. Классическое подразделение белков на различные группы, основанное на различиях в их растворимости, предложено в 30-е годы XX столетия в результате изучения растительных белков, а именно белков семян.

Альбумины – растворимы в воде и разбавленных солевых растворах. Типичный представитель – белок куриного яйца – *овальбумин*.

Альбуминовая фракция белков растений является наиболее гетерогенной, поскольку почти все ферменты находятся в этой фракции. Наиболее распространенные запасные белки растительного происхождения – *лейкозин* (находящийся в зародыше пшеничного зерна) и *легуменин* (из семян гороха). Небольшое количество альбуминов находится в зеленых частях растения.

Глобулины – не растворимы в воде, но растворяются в разбавленных солевых растворах. Чаще всего для извлечения глобулинов из различных объектов используют теплый 10 % раствор хлористого натрия. Для выделения глобулина из солевого раствора проводят диализ, при этом образуется осадок чистого глобулина.

Глобулины составляют большую часть белка многих семян, особенно бобовых и масличных культур. Например, семена гороха содержат *легуменин*, семена фасоли – *фазеолин*, конопля – *эдестин*, соя – *глицинин*, клубни картофеля – *туберин*, семена тыквы – *кукурбитин*, семена люпина – *конглоутин*, семена земляного ореха – *арахин*. Среди глобулинов животного происхождения можно назвать – *лактоглобулин* молока и *фибриноген*, дающий при свертывании крови фибрин.

Глютелины – растворимы в разбавленных (0,2 %) кислотах и щелочах, нерастворимы в нейтральных растворителях. Содержатся в семенах злаков и в зеленых частях растения. Из хорошо изученных глютелинов можно назвать *глютеинин* из семян пшеницы, *оризенин* из семян риса.

Проламины – растворимы в 60–80 % водном этаноле. Эта группа белков характерна исключительно для семян злаков. Название проламины предложено вследствие образования при их гидролизе значительного количества аминокислоты пролина и аммиачного азота. Проламины найдены в семенах всех исследованных в настоящий момент злаков: *глиадин* в семенах пшеницы и ржи, *гордеин* в семенах ячменя, *зеин* в семенах кукурузы, *авенин* в семенах овса. Следует отметить, что проламины встречаются только в эндосперме злаков, в за-

родышах зерен они отсутствуют. Проламины в чистом виде получают путем экстрагирования муки в 70 % этиловом спирте с последующей отгонкой спирта в вакууме.

Классификация белков по их растворимости используется до настоящего времени, хотя часто новые аналитические методы часто делают затруднительным точное отнесение белка к той или иной группе. Другой широко принятой классификацией белков является их разделение на простые (протеины) и сложные (протеиды), содержащие помимо белковой части небелковый компонент (простетическую группу), например углерод, липид, металлопорфирин. В зависимости от химической природы простетической группы различают: липопротеиды, гликопротеиды, хромопротеиды и нуклеопротеиды.

Липопротеиды содержатся в большом количестве в составе пластид растительной клетки (хлоропластах), а также в протоплазме.

Гликопротеиды содержатся в организме животных, растений и микроорганизмах. Примером гликопротеида может служить запасной белок фасоли – *вицилин*. Он содержит маннозу и ацетилглюкозамин, связанные с остатком аспарагина. Гликопротеидами являются некоторые ферменты, например, *глюкозооксидаза*.

В семенах растений могут содержаться белки, вызывающие агглютинацию эритроцитов – *фитогемагглютинины* или *лектины*. По химической природе это гликопротеиды с молекулярной массой от 26 000 до 269 000, молекулы которых состоят из субъединиц, богатых аспарагиновой кислотой, серином и треонином. Активные центры каждого из лектинов идентичны и избирательно связываются с остатками определенных моносахаридов на поверхности клетки. Некоторые лектины обладают также способностью агглютинировать раковые клетки, специфически связывая и осаждая полисахариды и гликопротеиды. Ряд лектинов обладает митогенной активностью при действии на лимфоциты (стимулируют митоз), например фитогемагглютинин из фасоли обыкновенной. Вообще они найдены более чем у 800 видов растений, предпочтительно в семенах и листьях. Физиологическая роль лектинов в растениях неясна. Предполагают, что лектины играют важную роль в процессе узнавания клубеньковыми бактериями растения-хозяина.

Благодаря своим свойствам лектины широко используются в биотехнологических исследованиях. В медицине – для определения групп крови, изучения структуры групповых антигенов крови, стиму-

ляции деления лейкоцитов с целью цитогенетического анализа, для изучения поверхности нормальных и злокачественных клеток и т.п.

При нагревании лектины разрушаются, так что продукты, которые подвергаются термической обработке, не содержат фитогемагглютининов.

К гликопротеидам относятся некоторые ядовитые белки растений, например, *рицин* из семян клещевины, и *абрин* из семян *Abrus*. Ядовитость рицина и абрина обусловлена тем, что они необратимо ингибируют синтез белков, инактивируя рибосомы.

Хромопротеиды – сложные окрашенные белки, содержащие в своем составе простетическую группу, определяющую спектр поглощения хромопротеида и, следовательно, его цвет. В зависимости от структуры простетической группы разделяют *гемопротеиды*, *флавопротеиды*, *фикобилины* и т.д. Хромопротеиды участвуют в процессах, связанных с преобразованием или переносом энергии (дыхание, фотосинтез).

Нуклеопротеиды играют первостепенную роль в жизнедеятельности организма, в частности в явлениях наследственности. В нуклеопротеидах белки связаны с нуклеиновой кислотой. Особенно большое их количество находится в ядрах.

Существует группа белковых веществ – **гистоны**. Это промежуточные соединения между протаминами и настоящими белками. Для протаминов характерна низкая молекулярная масса (до 10 000), а также то, что они на 80 % состоят из щелочных аминокислот – аргинина, гистидина, лизина, вследствие чего обладают ярко выраженными щелочными свойствами. Протамины встречаются только в сперме рыб. Гистоны содержатся в хромосомах клеточных ядер, определяя структуру хроматина, и играют важную роль в регуляции репликации.

Существуют другие классификации белков, основанные на их функциях и локализации. На настоящий момент ни одна из классификаций не является исчерпывающей.

3.4. Белки семян и листьев растений

Сравнение химического состава растений и животных показывает, что процент белковых и других азотистых веществ у зеленых растений значительно ниже, чем у животных. Особенно мало белковых веществ в старых стеблях и корнях, и только в листьях и часто в семенах наблюдается более высокое содержание белка.

Элементарный состав белковых веществ растений колеблется незначительно. Для примера можно привести состав белков пшеничного зерна:

Углерод – 51–53 %,
Кислород – 21– 23 %,
Азот – 16– 18 %,
Водород – 7 %,
Сера – 0,7– 1,3 %.

У растений, произрастающих на почвах богатых селеном, последний может заменять в белках серу. Образуются селеносодержащие аминокислоты. Растения с высоким содержанием селена могут быть ядовитыми для животных.

В семенах растений обнаружены три типа белков (в зависимости от их функции): *структурные белки, запасные белки и ферменты*. Интересно отметить, что все белки семян характерны только для семян, поскольку даже с помощью современных высокочувствительных иммуноферментных методов не удалось обнаружить эти белки в других частях растения.

Запасные белки существуют в виде дискретных белковых телец, которые могут быть окружены мембраной, или связаны с эндоплазматическим ретикулумом. Запасные белки в зрелом семени уже не связаны с физиологическими процессами растения: они обычно более устойчивы по отношению к химическим и физическим агентам, чем белки протоплазмы.

Запасные белки растений и по аминокислотному составу значительно отличаются от физиологически активных белков. Так, проламины злаковых культур содержат свыше 40 % глутаминовой кислоты и очень мало лизина. Осборн Т. Б. еще в начале прошлого столетия сравнивал запасные белки растений с физиологически неактивными белками животного происхождения – склеропротеидами (волосы, рога, копыта, шелк), которые также имеют высокое содержание одной какой-либо аминокислоты. Запасной характер растительных белков проявляется в том, что в их состав входят преимущественно легко синтезируемые аминокислоты.

Содержание белков в семенах различных культур представлено в таблице 3.2. Особенно большое его количество содержится в семенах бобовых и масличных культур, например гороха, фасоли, подсолнечника. Из этих семян достаточно легко получить препараты белков для изучения их химического состава и строения. Получение препаратов

белковых веществ из вегетативных органов растений затруднено, так как в них белки прочно связаны с углеводами и другими веществами.

Таблица 3.2.

Содержание белков в зерне различных культур (%)

Злаковые	%	Бобовые	%	Масличные	%
Пшеница	9-26	Бобы	29	Подсолнечник	16
Рожь	9-19	Горох	28	Лен	26
Ячмень	12	Фасоль	23	Конопля	22
Овес	12	Люпин	32	Горчица	28
Кукуруза	10	Вика	29	Рапс	30
Рис	7	Соя	39	Клещевина	15

Распределение белка в семени также неодинаково: эндосперм содержит примерно 12 % белка от общего его количества, зародыш – 41 %, оболочка с алейроновым слоем – 28 %, целое зерно – 16 %.

Состав белков у разных культур различен. Соотношение отдельных фракций белка является переменной величиной. В семенах большинства злаковых культур более 70 % белка приходится на долю клейковины, образованной почти одинаковым количеством пролами-на и глютелина. Остальной белок состоит из равных количеств альбу-мина и глобулина. Осборн Т. приводит следующее соотношение раз-личных фракций белка для зерна яровой пшеницы: глютелин – 48 %, глиадин – 42 %, глобулины – 6 %, альбумины – 4 %. Именно клейко-вина злаковых культур обеспечивает реологические свойства теста (способность подниматься). Чем выше содержание клейковины, тем лучше качество хлеба.

В семенах бобовых культур доминирует альбумин-глобулиновая фракция. На ее долю может приходиться более чем 80 % общего бел-ка, причем содержание глобулинов превалирует. Проламины и глюте-лины чаще всего не обнаруживаются.

У масличных культур глобулины составляют основную группу белков – 54 %, альбумины – 22 %, глютелины – 14 %, нерастворимая фракция – 10%.

Как было упомянуто выше, белки могут значительно различаться по аминокислотному составу. Биологическая питательная ценность белка оценивается по содержанию лимитирующей аминокислоты (см. таблицу 3.1.). Чаще всего такими аминокислотами являются лизин и триптофан. В таблице 3.3. приведена биологическая ценность белков различных продуктов питания. Биологическая ценность белка молока принята за 100 %.

Таблица 3.3.

Биологическая ценность белков различных продуктов питания

Продукты	Биологическая ценность	Продукты	Биологическая ценность
Молоко	100	Горох	50
Мясо бьяка	104	Миндаль	94
Цельное яйцо	93	Картофель	68
Пшеница (цельное зерно)	65	Цветная капуста	78
Овес (цельное зерно)	78	Фасоль	58
Ячмень (цельное зерно)	64,	Арахис	59
Кукуруза (цельное зерно)	55	Вишня	66
Мука пшеничная	52	Соя	64
Хлеб	50	Кокосовый орех	59

Большая часть белков листьев локализована в хлоропластах и представляет собой белок фракции I, который участвует в фиксации CO₂ (цикл Кальвина). Пигменты хлоропластов представляют собой хромопротеиды, а многие другие белки, специфичные для хлоропластов, являются ферментами, которые катализируют реакции, протекающие только в хлоропластах. Белки (главным образом ферменты) присутствуют и в других органеллах и в цитоплазме клеток листа.

3.5. Проблемы, связанные с изучением растительных белков

Изучение растительных белков сопряжено с рядом трудностей, которые необходимо учитывать при их выделении из растительных тканей.

1. Выход сильноокислого вакуолярного сока при мацерации ткани, что преодолевается добавлением буферного раствора.
2. Освобождение при мацерации высокоактивных ферментов, таких как полифенолоксидазы, превращающие фенолы в хиноны, которые в свою очередь реагируют с белками с образованием бурых пигментов. Это можно преодолеть путем экстракции под азотом, добавлением восстанавливающих агентов (аскорбиновая кислота), или добавлением адсорбентов (поливинилпирролидона).
3. Освобождение протеолитических ферментов, способных снизить содержание белков за 2 часа на 40 %. Этот процесс можно свести до минимума, работая быстро при пониженной температуре.
4. Осаждение белков в результате образования комплексов с таннинами и фитатами, что преодолевается добавлением адсорбентов.

Глава 4. БИОХИМИЯ ФЕРМЕНТОВ

Для живой системы характерны не отдельные химические процессы, а тот закономерный порядок, в котором они осуществляются в клетке организма. Взаимная координация всех физико-химических процессов в живом организме создается в результате взаимосвязей, с одной стороны, между внешней средой и организмом, а с другой – между многочисленными катализаторами и субстратами внутри организма.

В каждом организме непрерывно происходит обмен веществ, слагающийся из огромного числа разнообразных химических реакций и представляющий собой проявление взаимодействия организма с внешней средой. Отдельные химические реакции осуществляются в организме с необычайной легкостью, в то время как то же самое вещество вне организма изменяется с большим трудом. Это объясняется тем, что в организме имеются катализаторы белковой природы – ферменты, которые ускоряют течение отдельных химических реакций, а, следовательно, и всего обмена веществ.

Все ферменты до недавнего времени делили на два больших класса – ферменты, состоящие исключительно из белка, обладающего каталитическими свойствами, и ферменты, состоящие из белковой части (*апофермента*) и небелкового компонента, называемого *протетической группой*. Протетические группы, легко отделяемые от белковой части фермента называют *коферментами*.

В начале 80-х годов XX столетия произошло неожиданное событие в развитии биохимии – было найдено, что в природе существуют катализаторы, лишенные белка и состоящие только из РНК. Это открытие было связано с изучением сплайсинга эукариотических РНК. Многие гены эукариот имеют мозаичную структуру, с чередующимися последовательностями экзонов, которые должны войти в конечную структуру РНК, и интронов, которые должны быть удалены в процессе созревания РНК. Оказалось, что способность вырезать интроны и после этого соединять концы двух соседних экзонов присуща самой РНК. Этот процесс несет на себе все основные черты ферментативного процесса, поэтому родилось представление, что РНК-предшественник является ферментом, названным *рибозимом*.

Таким образом, не все ферменты имеют белковую природу, хотя подавляющее большинство ферментов представляют собой протеины.

4.1. Классификация ферментов

В настоящее время известно свыше 2 000 различных ферментов и их число непрерывно растет. Классификация ферментов основана на характере их действия. В соответствии с рекомендациями комиссии по ферментам Международного биохимического союза ферменты подразделены на шесть основных классов, каждый класс – на подклассы, каждый подкласс – на подподклассы. Таким образом, каждый фермент характеризуется 4 числами: первая – класс, вторая – подкласс, третья – подподкласс и четвертая – порядковый номер фермента в данном подподклассе.

Оксидоредуктазы – ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции. Наиболее распространенные в растениях ферменты, относящиеся к оксидоредуктазам – каталаза, пероксидаза, дегидрогеназы, оксидазы, цитохромы.

Трансферазы – ферменты переноса отдельных группировок (остатков фосфорной кислоты, остатков моносахаридов и аминокислот) от одного соединения к другому. Особенно важное значение для растений имеют гликозилтрансферазы – ферменты, катализирующие перенос остатков моносахаридов.

Гидролазы – ферменты, катализирующие расщепление сложных органических соединений при участии воды на более простые (гидролиз). Главные представители этого класса – липаза, пектиназа, амилаза, целлюлаза, протеолитические ферменты, фосфатазы.

Лиазы – ферменты, катализирующие реакции негидролитического отщепления каких-либо групп от субстратов, при этом образуются двойные связи.

Рибулозобисфосфаткарбоксилаза – важнейший фермент фотосинтеза и фотодыхания, относящийся к классу липаз. Среди других важных растительных ферментов этого класса можно отметить – декрбоксилазу, альдолазу, енолазу.

Изомеразы – катализируют превращение химических соединений в их изомеры. Эти ферменты играют важную роль в обмене веществ растительных организмов, например, они осуществляют превращение фосфоглицеринового альдегида в фосфодиоксиацетон.

Лигазы (синтетазы) – катализируют соединение двух молекул, связанное с потреблением энергии макроэргических связей АТФ. Синтез всех сложных органических веществ в живых организмах происходит с участием синтетаз.

4.2. Ферментативный катализ

Как известно, катализаторами называют вещества, оказывающие влияние на скорость химических реакций, но не входящие в состав ее конечных продуктов. В чем же заключается химизм действия катализаторов?

Скорость химической реакции зависит от частоты столкновения молекул, поэтому те факторы, которые будут способствовать ее увеличению, будут так же повышать скорость реакции. Эти факторы – концентрация реагирующих веществ и температура. Чем выше концентрация, тем больше вероятность столкновения молекул взаимодействующих веществ. Чем выше температура, тем быстрее двигаются молекулы, тем чаще они могут сталкиваться и, следовательно, тем выше скорость реакции.

При изучении факторов, влияющих на скорость химической реакции, было выявлено, что она зависит не только от концентрации и температуры. Оказалось, что число столкновений молекул для многих реакций гораздо выше, чем число прореагировавших молекул. Было установлено, что в реакцию вступают лишь молекулы, находящиеся в активном состоянии. Таким образом, возрастание скорости химической реакции при повышении температуры объясняется происходящим при этом увеличением количества активных молекул.

Следовательно, для осуществления химической реакции необходимо придать молекуле избыточную энергию, для ее перевода в активное состояние. Эта энергия называется энергией активации.

Активация молекул может осуществляться путем увеличения их кинетической энергии (увеличение скорости движения молекул), а также путем повышения внутримолекулярной энергии. Это имеет место при фотохимических реакциях, когда молекула поглощает энергию квантов света и, сталкиваясь с другой молекулой, передает ей часть свободной энергии.

Энергетическую схему химической реакции можно изобразить графически. Если происходит экзотермическая реакция $A+B=C$, то реагирующие молекулы должны преодолеть определенный энергетический барьер. Они могут это сделать, лишь получив некоторое дополнительное количество энергии активации. При этом они перейдут в активное состояние, соответствующее пику кривой. Вступив в реакцию молекулы теряют определенное количество энергии, поэтому уровень энергии в системе C значительно ниже, чем A и B .

Сущность действия катализаторов заключается в том, что катализатор снижает энергию активации, необходимую для осуществления данной химической реакции, направляя ее «обходным путем» – через промежуточные реакции, которые требуют значительно меньшей энергии активации.

Снижение катализатором энергии активации можно показать на примере гидролиза сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы. Без участия катализатора для ее осуществления требуется энергия, равная 32 000 калорий на грамм-молекулу. Если реакция катализируется ионами водорода – 25 600 калорий, в случае катализа ферментом сахарозой – 9 400 калорий. Реакция разложения перекиси водорода требует энергии, равной 18 000 калорий на моль. Если реакция катализируется коллоидной платиной (увеличивает поверхность взаимодействия молекул) – 11 700, в присутствии фермента каталазы – 1 300 калорий.

Из этих данных следует, что фермент значительно сильнее понижает энергию активации, чем неорганический катализатор. Понижение энергии активации субстрата, например, сахарозы, происходит вследствие некоторой деформации молекул субстрата, происходящей при образовании промежуточного комплекса субстрат-фермент. Деформация ослабляет внутримолекулярные связи и делает молекулу более способной к реакции.

Одним из принципиальных отличий ферментов, от катализаторов небиологического происхождения является кооперативный характер их действия. На уровне одной молекулы фермента он реализуется во взаимодействии субстратного, активного и аллостерического центров фермента. Гораздо большее значение кооперативности связано с наличием мультисубстратных комплексов, или еще более сложных образований метаболонов, обеспечивающих каталитическое превращение всех участников единого метаболического цикла. Это возможно благодаря тому, что в клетке ферменты распределены не хаотично, а строго упорядочено.

Приведем несколько примеров. Разнообразные гидролазы и лиазы в клетке сосредоточены преимущественно в лизосомах. Сложные комплексы окислительно-восстановительных ферментов (например, цитохромов) сосредоточены в митохондриях, ферменты глиоксилатного цикла – в глиоксисомах и т.д.

4.3. Особенности действия растительных ферментов

Начать характеристику растительных ферментов хотелось бы словами Павлова И. В. «Ферменты есть первый акт жизненной деятельности. Все химические процессы направляются в теле именно этими веществами, они есть возбудители всех химических превращений. Все эти вещества играют огромную роль, они обуславливают собою те процессы, благодаря которым проявляется жизнь, они и есть в полном смысле возбудители жизни. Они составляют основной пункт, центр тяжести физиолого-химического знания».

Разнообразные молекулярные формы фермента данного организма, катализирующие одну и ту же реакцию, но различающиеся по своим физическим и химическим свойствам, называют *изоферментами*. Особенно большое количество изоферментов представлено в растительных организмах. Известно около 50 растительных ферментов, имеющих несколько изоформ. Обнаружены изоферменты алкогольдегидрогеназы, пероксидазы, каталазы, инвертазы, амилазы и т.д. По-видимому, наличие в клетке нескольких изоферментов, катализирующих одну и ту же реакцию, но различающихся по ряду свойств, способствует приспособляемости растительного организма к условиям существования.

В клетках растений имеются две категории ферментов. Первая – *конститутивные* ферменты, это обязательные компоненты растительной клетки. Вторая категория ферментов – *адаптивные*, которые синтезируются заново или их образование резко усиливается вследствие адаптации растительного организма к условиям окружающей среды. Нитратредуктаза и гидроксилламинредуктаза – пример адаптивных ферментов, их синтез значительно усиливается при введении в ткани растений соответственно нитрата или гидроксилламина.

Таким образом, живой организм способен к саморегуляции, которая осуществляется двумя путями: регулированием синтеза ферментов и регулированием их активности.

На направленность и активность действия растительных ферментов влияют такие факторы, как обезвоживание, охлаждение, увеличение осмотической концентрации, изменения рН и др. Установлено, что биохимическая активность пластид зависит от их морфологической структуры, которая изменяется под действием тех или иных факторов. Ферменты, возникающие в процессе развития растительного организма, обеспечивают его адаптацию к окружающим условиям и

обуславливают связь между внутренней и внешней средой. Например, при обезвоживании растительных тканей изменяется направленность действия ферментов в сторону гидролиза и задерживаются все синтетические процессы. После возобновления нормальной обводненности тканей ростовые процессы еще некоторое время угнетаются, так как изменение направленности ферментов на синтетическую деятельность происходит не сразу.

4.4. Промышленное использование растительных ферментов

Ферменты способны осуществлять свою каталитическую функцию и вне клетки и вне организма. Это позволяет ряд ферментов, в том числе растительного происхождения, использовать на практике.

В хлебопекарной промышленности используют ферменты амилазу и протеиназу, выделяемые из *Aspergillus*. В пивоварении и спиртовой промышленности применяют амилазы – ферменты, ускоряющие реакцию осахаривания крахмала. Пектинолитические ферменты повышают выход соков из плодов и ягод на 15–20 %, благодаря чему широко используются при производстве соков.

В кожевенном и меховом производстве для ускорения снятия волоса со шкур и размягчения кожевенного сырья применяют протеиназы – ферменты, расщепляющие белок. В бытовой химии протеиназы растительного происхождения, выдерживающие нагревание 90 °С, добавляются в стиральные порошки. В стиральные порошки добавляют также амилазу, глюкооксидазу и липоксигеназу для удаления винных и жирных пятен.

Широко используются растительные ферменты при производстве лекарств (ферментных препаратов), пищевых добавок и прочее. Например, в состав фестала входит гемицеллюлаза, осуществляющая расщепление клетчатки. Многие пищевые добавки содержат папаин и бромелайн – растительные ферменты, способные расщеплять белковые, жировые и углеводные компоненты пищи.

Особенно широко в последнее время процессы ферментации применяют в химической промышленности. В большинстве случаев используют иммобилизованные ферменты, т.е. закрепленные на носителе, но сохраняющие каталитическую активность. Иммобилизованные ферменты имеют ряд преимуществ по сравнению со свободными: 1) сохранение высокой каталитической активности, 2) многократное использование фермента, 3) экономическая выгода.

Глава 5. ЛИПИДЫ РАСТЕНИЙ И ИХ ОБМЕН

Липиды образуют один из четырех главных классов соединений, обнаруженных в живых тканях. Три других класса – углеводы, белки и нуклеиновые кислоты.

Термин липид определить достаточно сложно. Этот термин относится не к какой-то определенной группе соединений, обладающей общими, легко идентифицируемыми особенностями строения. Он объединяет очень разнообразные по структуре соединения с двумя главными особенностями: 1) они присутствуют в живых тканях, 2) они растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде. Эти соединения экстрагируются из ткани в виде сложной смеси. В качестве растворителя при их выделении используют органические растворители или их смеси, смешивающиеся с водой, – такие как этанол, ацетон и т.п. Смешиваемость растворителей с водой необходима потому, что свежая растительная ткань содержит свыше 70 % воды. В тех случаях, когда экстрагируют лиофилизированную ткань, нет необходимости в смешиваемости растворителя с водой.

В настоящее время жиры и жироподобные вещества (липоиды) объединяют общим термином липиды. Определение термина липид, основывающегося главным образом на свойствах растворимости, заставляет отнести к этой группе многие изопреноидные соединения, такие как стеролы, каротиноиды, хлорофиллы и др. В данной главе мы будем рассматривать вещества с четко выраженной структурой, характеризующейся наличием остатков жирных кислот (эти соединения часто называют ацильными липидами).

5.1. Классификация липидов

Ацильные липиды можно разделить на три крупные группы, различающиеся по химическому строению: 1) простые липиды; 2) сложные липиды; 3) оксипипины (рис. 5.1.).

В первую группу наряду с жирными кислотами входят соединения, содержащие одну длинную углеводородную цепь с функциональной группой, образованной из карбоксильной, или утратившие карбоксил.

Липиды второй группы построены из нескольких блоков, соединенных между собой связями, расщепляющимися при гидролизе, чаще всего сложноэфирными или амидными. В этих липидах могут

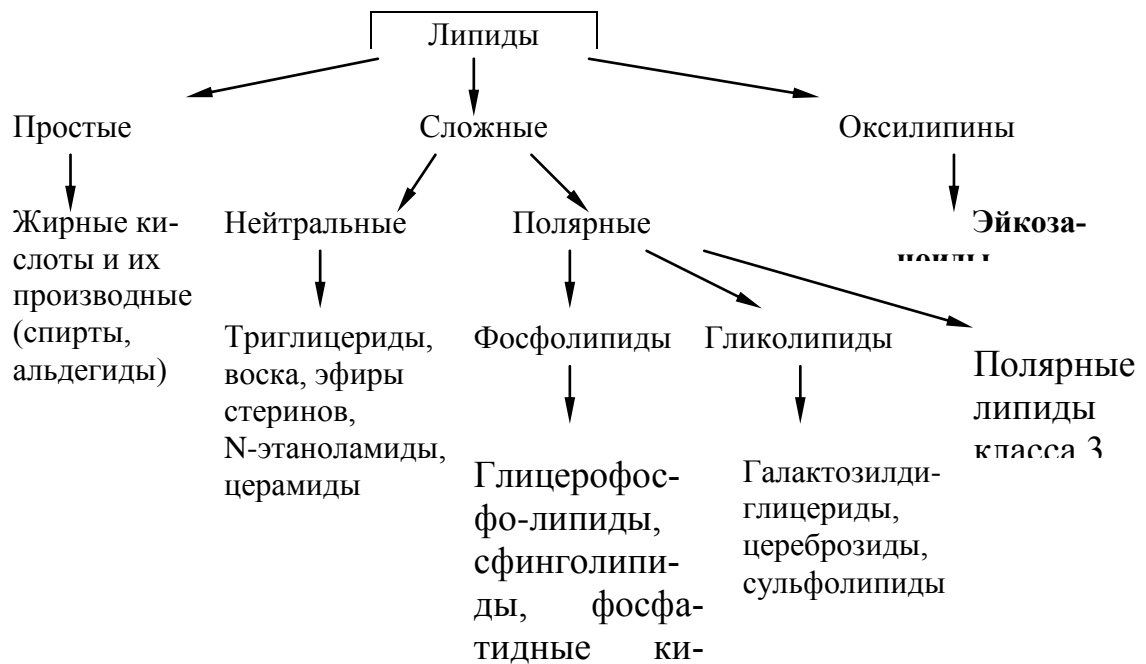


Рис. 5.1.

быть и простые эфирные связи. Сложные липиды делят на две подгруппы – нейтральные и полярные липиды. Такое подразделение удобно, так как отражает поведение этих соединений в различных растворителях. Нейтральные липиды легче растворяются в неполярных углеводородных растворителях, таких как петролейный эфир и бензол, тогда как полярные липиды легче растворяются в полярных растворителях, таких как этанол. Нейтральные липиды, в свою очередь, подразделяют на триацилглицеролы (триглицериды), воска, эфиры стериннов, N-ацилэтаноламиды, церамиды. Полярные липиды подразделяют на фосфолипиды, гликолипиды и полярные липиды класса 3.

Ацильные липиды третьей группы – оксипипины образуются не из любых жирных кислот, как липиды первой и второй группы, а только из некоторых полиеновых, в первую очередь содержащих 20 углеродных атомов. Термин «оксипипины» предложили в 1991 году шведские и американские ученые. Он говорит о содержании в молекулах кислорода и их принадлежности к липидам.

Ацильные липиды играют огромную роль в жизни растительного организма. Жирные кислоты и триглицериды – запасные вещества растений. Многие производные жирных кислот обладают бактерио-

цидными и фунгицидными свойствами и, таким образом, выполняют защитную функцию. Некоторые из них стимулируют рост растений. Воска, фосфолипиды и гликолипиды выполняют структурную функцию. Воска содержатся в кутикулярном слое, покрывающем клетки эпидермиса, фосфо- и гликолипиды структурные компоненты мембран. Гликолипиды играют огромную роль в процессе фотосинтеза.

Ниже рассмотрены основные группы растительных липидов, их распространение и функции.

5.2. Основные группы растительных липидов

5.2.1. Жирные кислоты

В растительном мире идентифицировано свыше 200 различных жирных кислот. Большинство из них называют «необычными», так как они встречаются только у отдельных видов растений. Жирные кислоты, в большом количестве входящие в состав большинства ацильных липидов, называют «главными». Остальные широко распространенные жирные кислоты встречаются в гораздо меньших количествах и называются «второстепенными».

Главные жирные кислоты принято делить по степени насыщенности на три группы:

- насыщенные: пальмитиновая (16; 0), стеариновая (18; 0), арахидовая (20; 0); бегеновая (22; 0)
- моноеновые (имеют одну двойную связь): олеиновая (18; 1/9);
- полиеновые (имеют более одной двойной связи): линолевая (18; 2/9, 12), линоленовая (18; 3/9, 12, 15).

Первая цифра в скобках обозначает число углеродных атомов в молекуле жирной кислоты, вторая – число двойных связей, через дробь указан порядковый номер углеродного атома (начиная с карбоксильного), у которого находится двойная связь.

Главные жирные кислоты обычно содержатся в липидах из всех частей растений. Главной жирной кислотой многих растительных масел (подсолнечного, соевого, кукурузного, хлопкового) является линолевая кислота (таблица 5.1), ее содержание составляет 50–70 % от их общего количества. В льняном масле больше всего линоленовой кислоты. Липиды хлоропластов особенно богаты α -линоленовой кислотой. Олеиновой кислоты больше всего в оливковом масле. В других жирах ее содержится от 5 до 40 %. Пальмовое масло наиболее бо-

гато пальмитиновой кислотой (почти 50 %). Содержание стеариновой кислоты в жирах обычно не более 10 %. Исключением является бараний жир, в котором ее более 30 %. Растительные масла обычно содержат меньше насыщенных жирных кислот, чем ненасыщенных, поэтому в подавляющем большинстве случаев они являются жидкими при комнатной температуре.

Таблица 5.1.

Содержание главных жирных кислот в растительных маслах
(% к их общему количеству)

Кислота	Соевое масло	Подсолнеч- ное масло	Оливковое масло	Кукурузное масло	Льняное масло
Пальмитиновая	6	-	9	15	12
Стеариновая	4	9	2	-	-
Олеиновая	22	39	82	24	19
Линолевая	49	46	4	61	16
Линоленовая	10	-	-	-	52

Животные жиры при комнатной температуре твердые, так как содержат главным образом насыщенные жирные кислоты. Например, говяжье сало состоит в основном из глицеридов пальмитиновой и стеариновой кислот.

Среди растительных жиров твердыми при комнатной температуре являются кокосовое масло (температура плавления 28 °С) и масло бобов какао (температура плавления 34 °С). В состав последнего входят в основном пальмитиновая (35 %) и стеариновая (40 %) кислоты. Кокосовое масло содержит до 50 % лауриновой кислоты (12; 0) и значительное количество миристиновой (14; 0).

Таким образом, свойства жиров, входящих в состав растительных тканей, определяются качественным составом жирных кислот, их количественным соотношением, процентным содержанием насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, соотношением различных глицеридов и т.д.

Жидкие растительные масла часто превращают в твердые путем гидрогенизации, которая заключается в присоединении водорода по месту двойных связей непредельных жирных кислот. Гидрогенирование растительного масла широко применяется в пищевой промышленности при изготовлении маргарина.

Масла некоторых растений содержат значительные количества необычных жирных кислот, характерных именно для данных растений. Так, масла растений семейства крестоцветных – рапса и горчи-

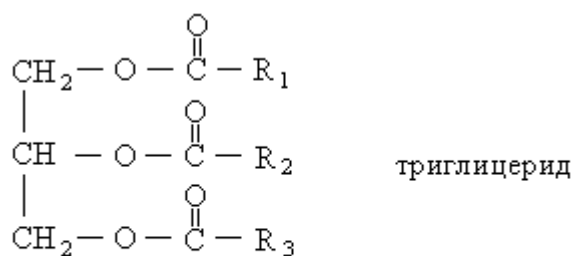
цы – содержат от 42 до 55 % ненасыщенной *эруковой кислоты*. Масло семян клещевины, из которых производят касторовое масло, содержит *рицинолеву кислоту*. Масло плодов тунгового дерева – ценное сырье для лакокрасочной промышленности – примерно на 80 % состоит из *олеостеариновой кислоты*, которая способна к полимеризации и затвердеванию при 282 °С. В липидах красной водоросли грацилярии может содержаться до 50 % (от суммы всех жирных кислот) *арахидоновой кислоты*. Арахидоновая кислота обнаружена также у мхов и папоротников, но не у высших растений.

Все полиеновые жирные кислоты являются обязательным компонентом фосфолипидов биомембран, а три из них (арахидоновая, дигомогамма-линолевая и эйкозапентаеновая) служат главными предшественниками оксилипинов.

5.2.2. Триглицериды

Триглицериды (триацилглицеролы) – это эфиры жирных кислот и тригидроксиспирта глицерола (рис. 5.2.). Триглицериды называют «простыми», если все остатки жирных кислот в молекуле одинаковы, и «смешанными», если два или более из этих остатков различны. Природные жиры и масла состоят главным образом из смешанных триглицеридов. Хотя оливковое масло представляет собой триолеат, т.е. в нем три гидроксильные группы глицерола связаны с остатками олеиновой кислоты.

Триглицериды являются главными составными частями растительных жиров. У высших растений они содержатся как в вегетативных, так и репродуктивных органах. Однако, если вегетативные ткани



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ - радикалы жирных кислот

Рис. 5.2.

содержат незначительное количество этих веществ, то репродуктивные органы содержат их в большом количестве (таблица 5.2). Триглицериды накапливаются как запасные вещества в семенах растений и/или в мякоти плодов и помимо их очевидной ценности для растения имеют огромное хозяйственное значение. В частности, многие растения используют для получения растительных жиров (масел) – подсолнечник, лен, рапс, горчица, клещевина. Следует отметить, что в данном контексте единственное отличие между жиром и маслом заключается в том, что при комнатной температуре жир – это твердое вещество, а масло – жидкое.

Таблица 5.2.

Среднее содержание жира в семенах и плодах
важнейших культурных растений

Культура	Содержание жира, %	Культура	Содержание жира, %
Арахис	49	Соя	20
Подсолнечник	24-38	Мак	45
Лен	29	Маслина	50
Конопля	30	Кукуруза	5
Хлопчатник	23	Пшеница, ячмень	3-5
Горчица	29-36	Горох	2
Клещевина	60	Фасоль	2

Жиры при длительном хранении приобретают неприятный вкус и запах – прогоркают. Прогоркание жиров может быть связано чисто химическими реакциями под действием света, воздуха и воды. Кроме того, в данном процессе могут участвовать некоторые окислительные ферменты – липоксигеназы.

Наиболее простой случай прогоркания, часто наблюдающийся при хранении коровьего масла и маргарина, заключается в простом омылении жира. Освобождающаяся при этом свободная масляная кислота вызывает появление у жира неприятного запаха, свойственного этой кислоте.

Иногда прогоркание жиров зависит от жизнедеятельности микроорганизмов. В этом случае неприятный запах и вкус жира обусловлены появлением кетонов, образующихся при окислении отщепленных жирных кислот. Однако нужно отметить, что подобного рода кетонное прогоркание характерно только для жиров, содержащих жирные кислоты с 6–12 углеродными атомами.

Чаще всего прогоркание жиров обусловлено окислением жирных кислот кислородом воздуха. При этом кислород присоединяется по

месту двойных связей с образованием перекисей. В результате дальнейшего их разложения образуются альдегиды, придающие жиру неприятный запах и вкус. Для предотвращения этого процесса создают вакуум, или же добавляют к жиру антиокислители – например, витамин Е.

Свойства растительных жиров характеризуются следующими показателями – кислотным числом, йодным числом и числом омыления.

Кислотное число – количество миллиграммов едкого калия, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в одном грамме жира. Кислотное число важный показатель качества и состояния жира, при его хранении кислотное число увеличивается.

Йодное число – количество граммов йода, связываемое 100 г жира. Так как присоединение йода происходит по месту двойных связей, йодное число дает представление о содержании в данном жире ненасыщенных жирных кислот. Чем выше йодное число, тем более жидок и легче окисляется жир, тем более он пригоден для приготовления лаков, красок, олифы.

Число омыления – количество миллиграммов едкого калия, необходимое для нейтрализации, как свободных, так и связанных с глицерином жирных кислот, получающихся при омылении 1 г жира.

5.2.3. Воски

Воски представляют собой сложные смеси высоконеполярных липидов. Состав смеси различен у разных растений и часто специфичен для того или иного растения. Природные воски содержат некоторое количество свободных жирных кислот, высокомолекулярных спиртов (C₂₄–C₂₈) и углеводов парафинового ряда. Преобладающие компоненты смеси – сложные эфиры воска.

Воски содержатся в кутикулярном слое, покрывающем клетки эпидермиса. Они образуют тонкий слой на поверхности листьев, стеблей, стволов и плодов растений. Восковой налет на плодах винограда, яблок, слив предохраняет их от смачивания водой, высыхания и поражения микроорганизмами. Воски предотвращают как избыточное поступление воды внутрь растения, так и ее вытекание из него.

В состав воска входят пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты, а также другие кислоты с гораздо большей молекулярной

массой – карнаубовая $C_{24}H_{48}O_2$, церотиновая $C_{27}H_{54}O_2$, монтановая $C_{29}H_{58}O_2$ и другие.

Среди высокомолекулярных спиртов, входящих в состав восков, можно отметить следующие: цетиловый спирт $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$, гексакозанол $CH_3(CH_2)_{24}CH_2OH$, октакозанол $CH_3(CH_2)_{26}CH_2OH$, триаконтанол $CH_3(CH_2)_{28}CH_2OH$.

Углеводы, входящие в состав восков, часто составляют основную часть налета. Так, восковой налет на листьях капусты состоит из углеводорода парафинового ряда – нонакозана $C_{29}H_{60}$. В табаке найдены гептакозан $C_{27}H_{56}$ и триаконтан $C_{31}H_{64}$.

Довольно подробно исследован состав воскового налета ягод винограда: свободная пальмитиновая кислота, ее эфир с высокомолекулярным спиртом энокапролом, цериловый спирт $C_{26}H_{53}OH$, мирициловый спирт $C_{31}H_{63}OH$, церотиновая кислота.

Восковой налет кожицы яблок состоит из двух типов воска – твердого, образующего мельчайшие зернышки на поверхности кожицы, и жидкого, пропитывающего ее насквозь. Состав воска кожицы яблок приведен в таблице 5.3.

Таблица 5.3.

Состав воска кожицы яблок

Компоненты воска	Твердый воск, %	Жидкий воск, %
Парафиновые углеводороды (нонакозан)	43	23
Высшие спирты (гексакозанол, октакозанол, тетракозанол)	20	18
Жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая, арахидиновая, бегеновая)	20	58
Оксикислоты	12–16	-

Значительное количество воска выделяется на поверхности листьев пальмы *Corypha ceriphera*, произрастающей в Южной Америке. Этот воск, называемый карнаубским, имеет желтый или зеленоватый цвет, очень тверд и ломок и плавится при 83–90 °С. Он используется для производства свечей.

Среди животных восков наибольшее значение имеет пчелиный воск и воск, содержащийся в овечьей шерсти (ланолин).

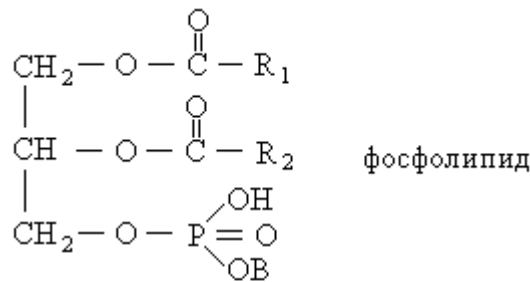
Различные воски широко применяются при изготовлении свечей, помад, мыла, кремов, пластырей и т.д.

5.2.4. Фосфолипиды

Фосфолипиды, так же как и триглицериды, являются сложными эфирами глицерола и жирных кислот, кроме того, они содержат остатки ортофосфорной кислоты (рис. 5.3.). Фосфолипиды можно разделить на глицерофосфолипиды и сфингофосфолипиды. К глицерофосфолипидам относятся фосфатидилхолины, фосфатидилэтаноламины, фосфатидилсерины, фосфатидилинозитолы и фосфатидилглицеролы. Все группы глицерофосфолипидов обнаружены в фотосинтезирующей ткани растений. Особенно большое значение для растений играет фосфатидилглицерин. Это единственный фосфолипид синезеленых водорослей, главный фосфолипид фотосинтетического аппарата всех высших растений (65 % от общего количества фосфолипидов). Кроме того, хлоропласты содержат фосфатидилхолины (25 %), фосфатидилинозитолы (10 %) и фосфатидилэтаноламины (5 %).

Главные фосфолипиды митохондрий – это фосфатидилхолины и фосфатидилэтаноламины, также в митохондриях содержится значительное количество фосфатидилинозитолов.

Содержание сфинголипидов у растений невелико по сравнению с животными. В семенах некоторых видов растений (кукуруза, арахис) обнаружены сфингофосфолипиды. Близкие по строению вещества были обнаружены в дрожжах *Candida* и *Saccharomyces*, а также в зеленой водоросли *Scenedesmus*. Главные сфингофосфолипиды животных – сфингомиелины в растениях не содержатся.



R_1, R_2 - остатки жирных кислот

B - остаток азотистого основания
или аминокислоты серина

Рис. 5.3.

В растениях найдены фосфатиды, не содержащие азотистых оснований, – фосфатидные кислоты. Они содержатся в небольших количествах в зародышах пшеницы, листьях капусты и в млечном соке тропического каучуконосного дерева – гевеи. Фосфатидные кислоты содержатся в растениях в виде кальциевых, магниевых и калиевых солей. Кроме того, фосфатидные кислоты – важный продукт обмена веществ.

5.2.5. Гликолипиды

Гликолипиды характеризуются наличием одного или нескольких моносахаридных остатков и отсутствием остатка ортофосфорной кислоты (рис. 5.4).

Растения содержат гораздо больше гликолипидов по сравнению с животными. Основные гликолипиды растений – моногалактозилдиглицерид (моногаликтозилдиацилглицерол) и дигалактозилдиглицерид (дигалактозилдиацилглицерол). Первоначально они были выделены в 1961 году из пшеничной муки. В настоящее время показано, что моно- и дигалактозилдиглицериды содержатся в самых различных растительных тканях, хотя большая их часть содержится в мембране хлоропластов. Отношение моногалактозилдиглицеридов к дигалактозилдиглицеридам в мембране оболочки хлоропластов составляет примерно 0,9:1, тогда как в мембране тилакоидной системы оно равно 2:1.

Моно- и дигалактозилдиглицериды содержатся также в водорослях. Кроме того, водоросли содержат почти такое же количество сульфохиновозилдиглицерида, которого в сосудистых растениях мало. В 60-е годы XX столетия сульфохиновозилдиглицерид привлекал



Рис. 5.4.

внимание ученых как поверхностно-активное вещество с хорошими моющими свойствами, легко разлагающееся в природных условиях.

5.2.6. Полярные липиды класса 3

Эта группа выделена из других полярных липидов, названия которых отражают присутствие в них остатков моносахаридов, фосфора или других гетероатомов. В липидах класса 3 ни одного из этих остатков нет. Известны два типа таких липидов: содержащие метилированные гомосерин или β -аланин. Первый обнаружен в водорослях, низших сосудистых растениях и грибах, второй – в бурых водорослях. Эти вещества бывают одними из главных липидов в некоторых организмах. Об их роли известно пока мало.

5.2.7. Оксипипины

Оксипипины – это ацильные липиды, которые содержат в своей молекуле атом кислорода. Образуются они не из любых жирных кислот, а только из некоторых полиеновых, в первую очередь содержащих 20 углеродных атомов. В литературе оксипипины чаще всего называют эйкозаноидами, из которых наиболее известны простагландины. Однако все чаще находят соединения, имеющие много общего с эйкозаноидами, но содержащие менее или более 20 углеродных атомов.

Оксипипины, образовавшиеся из разных жирных кислот могут обладать совершенно различными биологическими свойствами. Эти липиды по типу действия являются эндогормонами: проявляют активность в тех клетках, в которых синтезируются.

Жирные кислоты, предшественники оксипипинов, запасены в организме в связанном виде – в фосфолипидах биомембран. Высвобождаются они под действием ферментов – фосфолипаз. Есть два пути образования различных оксипипинов из свободных жирных кислот, называемые по ключевым ферментам, которые осуществляют синтез: циклооксигеназный и липоксигеназный.

5.3. Биосинтез липидов в растениях

5.3.1. Биосинтез жирных кислот

Практически все живые организмы, в том числе и растения, способны синтезировать из ацетата пальмитиновую кислоту и превращать ее в другие жирные кислоты. Путь биохимических превращений, ведущий к образованию насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с длинной углеродной цепью, показан на рисунке 5.5.

Этот путь можно разделить на три фазы. Во-первых, ацетил-СоА карбоксилируется с образованием малонил-СоА, эта реакция катализируется ацетил-СоА карбоксилазой. Во-вторых, C_2 -остатки, образующиеся из малонил-СоА, конденсируются друг с другом, что приводит к возникновению жирной кислоты с углеродной цепью промежуточной длины (обычно пальмитиновая кислота). Это многоступенчатый процесс, который катализируется мультиэнзимным комплексом – синтазой жирных кислот. У высших растений этот комплекс состоит из шести различных ферментов и белка переносчика ацильных остатков. Процесс циклический, в каждом цикле происходит присоединение двууглеродного остатка, образующегося из малонил-СоА. Для синтеза пальмитиновой кислоты (C_{16}) требуется семь циклов.

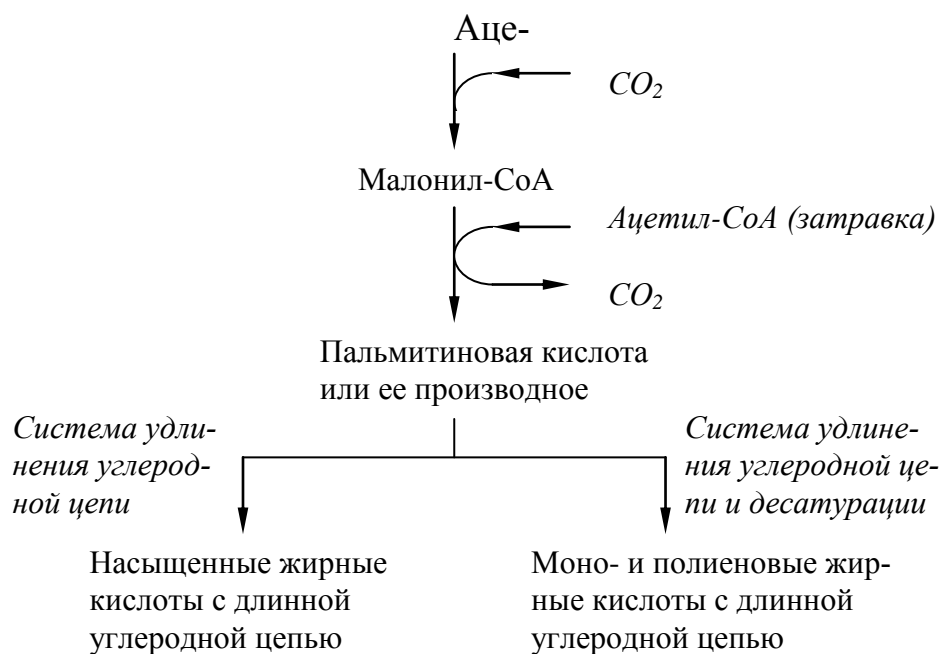


Рис. 5.5.

В-третьих, другие жирные кислоты с длинной углеродной цепью синтезируются из пальмитиновой кислоты путем удлинения цепи жирных кислот и их десатурации. Превращение жирных кислот протекает под действием ферментов элонгаз (удлинение цепи) и десатураз (введение двойных связей).

Высшие растения, по-видимому, имеют две системы удлинения углеродной цепи жирных кислот. Одна из них удлиняет пальмитиновую кислоту до стеариновой (C_{18}), но не далее. Другая удлиняет стеариновую кислоту и другие насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты с большим числом углеродных атомов в цепи. Обе системы являются мультиэнзимными комплексами.

Десатураза жирных кислот вводит двойную связь в насыщенную кислоту независимо от длины углеродной цепи. Однако, обычно субстратом является стеароил-производные при этом образуются олеил-производные. Для проявления активности этого фермента требуются НАДФН⁺ и молекулярный кислород.

Гидроксильное окисление жирных кислот у растений осуществляется двумя способами. Первый способ заключается в прямом присоединении атома кислорода к насыщенному атому углерода в жирной кислоте. Второй способ представляет собой гидратацию двойной связи. В первом случае кислород новой гидроксильной группы происходит из молекулярного кислорода, во втором случае – из воды.

Синтез жирных кислот растений происходит в двух компартментах – цитозоле и пластидах. Синтаза жирных кислот, растворенная в цитозоле, участвует в синтезе жирных кислот, необходимых для образования липидных компонентов непластидных мембран. Синтаза жирных кислот хлоропластов, растворенная в строме, участвует в синтезе жирных кислот, нужных для образования липидных компонентов тилакоидных мембран.

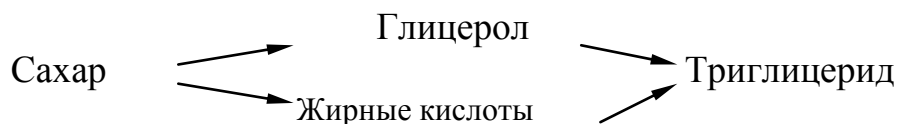
Помимо синтаз вегетативных клеток в клетках некоторых специализированных тканей семян (например, эндосперм семян клеверины) и плодов (например, мезокарпий авокадо) содержится синтаза жирных кислот, связанная с органеллами, называемыми сферосомами. Сферосомы в большом количестве содержатся в цитоплазме семян и плодов указанных растений. Эти ткани приспособлены к накоплению запасов жира в форме триглицеридов.

5.3.2. Биосинтез триглицеридов

Общеизвестно, что в животном организме жиры чрезвычайно легко образуются из углеводов. То же самое имеет место у микроорганизмов и у высших растений. Установлено, что многие микроорганизмы – дрожжи, плесневые грибы, бактерии – способны накапливать до 60 % жира на сухое вещество. Причем этот процесс происходит очень быстро. За 5 часов культивирования клеток *Torulopsis* (дрожжеподобный организм) на глюкозе образуется до 11 % жира на сухое вещество.

Чрезвычайно энергичное образование триглицеридов за счет углеводов происходит в созревающих семенах и плодах, накапливающих значительное количество этих веществ в сферосомах. При этом процесс идет при достаточном доступе кислорода, так как часть потребляемого сахара окисляется полностью до углекислого газа и воды, а образующаяся при этом энергия используется на процесс синтеза триглицеридов.

Сферосомы не только накапливают триглицериды, но и играют важную роль в их синтезе. В мембране сферосом имеются все ферменты, необходимые для синтеза триглицеридов. Главные этапы синтеза триглицеридов в растительном организме могут быть представлены следующей схемой:



Биосинтез триглицеридов можно подразделить на три этапа: 1) образование остатков жирных кислот; 2) образование остатка глицерола; 3) присоединение жирных кислот к глицеролу. Главным источником образования компонентов триглицеридов являются гексозы, в первую очередь, глюкоза и фруктоза, поступающие в созревающее семя в виде сахарозы из фотосинтезирующих тканей растения. Эти моносахариды фосфорилируются гексокиназой и подвергаются дальнейшим превращениям под действием ферментов гликолиза в цитоплазме клеток эндосперма или семядолей. Образующийся при этом пируват подвергается окислительному декарбоксилированию с образованием ацетил-СоА, который превращается в целый ряд СоА-производных под влиянием ферментов сферосом.

В цитоплазме образуется глицерол-3-фосфат, который поступает в сферосомы и ацилируется с образованием 3-фосфатидной кислоты. Ацильные остатки образуются из CoA-производных двух жирных кислот. Их перенос к гидроксильным группам глицерол-3-фосфата катализируется ацилтрансферазами. Неизвестно, какая из двух гидроксильных групп ацилируется первой, но в качестве промежуточного продукта образуется моноацилглицерол-3-фосфат. Остатки насыщенной жирной кислоты обычно присоединяются в первое положение, а ненасыщенных – во второе. Диацилглицерол затем превращается в триацилглицерол (триглицерид) путем переноса ацильного остатка от CoA-производной третьей жирной кислоты.

5.3.3. Биосинтез воска и кутина

Биосинтез компонентов воска и кутина высших растений происходит только в эпидермальном слое клеток. Вероятно, что главной метаболической активностью клеток эпидермиса является биосинтез кутикулы.

Эфиры воска – главные компоненты восков кутикулы – могут образовываться двумя путями: 1) перенос ацильного остатка от фосфолипидов, таких как фосфатидилхолин, на спирт жирного ряда; 2) перенос жирного остатка от CoA-производной жирной кислоты на спирт жирного ряда.

CoA-производные жирных кислот дают начало самым разнообразным компонентам воска. Свободные жирные кислоты образуются в результате гидролитического действия тиоэстераз-CoA-производных жирных кислот. Альдегиды жирного ряда возникают в результате действия НАД-зависимой редуктазы CoA-производных жирных кислот. Спирты жирного ряда создаются из альдегидов жирного ряда под влиянием НАДФ-зависимой редуктазы альдегидов жирного ряда.

Углеводородные компоненты воска – n-алканы с нечетным числом углеродных атомов – возникают при декарбоксилировании свободной жирной кислоты с четным числом углеродных атомов, содержащей на один углеродный атом больше. Так, C₃₂-жирная кислота дает C₃₁-алкан. Окисление углеводов приводит к образованию вторичных спиртов с гидроксильной группой у углеродного атома, расположенного вблизи центра молекулы.

Биосинтез кутина состоит из двух фаз: 1) образование мономеров кутина, представляющих собой ряд гидроксильных C₁₆- и C₁₈-

жирных кислот; 2) включение мономеров в кутин – полимер переэтерифицированных жирных гидроксикислот.

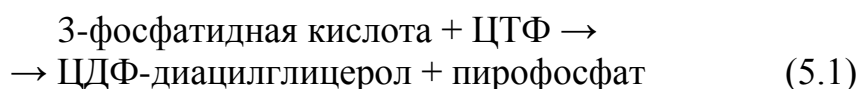
В фазе полимеризации остатки жирных кислот переносятся на гидроксильные группы в растущей молекуле кутина. Природа этого процесса напоминает способ, с помощью которого образуются полисахариды. При этом молекулой донором служит ацил-СоА, а молекулой акцептором или затравкой – растущая молекула кутина.

Показано, что в кутине кожуры плодов яблок и винограда преобладает семейство С₁₈-жирных гидроксикислот, происходящих из олеил-СоА. В кутине листьев конских бобов преобладает семейство С₁₆-жирных гидроксикислот, происходящих из пальмитоил-СоА.

5.3.4. Биосинтез фосфолипидов

В настоящее время полагают, что биосинтез фосфолипидов происходит в мембранах эндоплазматического ретикулума. Однако, есть основания считать, что глицерофосфолипиды внутренних мембран митохондрий и тилакоидной системы хлоропластов синтезируются внутри этих органелл.

Как и при образовании триглицеридов, исходным продуктом биосинтеза глицерофосфолипидов является глицерол-3-фосфат. Он образуется из поступающей сахарозы в нефотосинтезирующих клетках или транспортируется прямо из хлоропласта в фотосинтезирующих клетках. При образовании фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина 3-фосфатидная кислота гидролизуется до 1,2-диацилглицерола. При образовании фосфатидилглицерола, фосфатидилинозитола и фосфатидилсерина 3-фосфатидная кислота реагирует с цитидин-5'-трифосфатом (ЦТФ) с образованием цитидин-5'-дифосфат-диацилглицерола (ЦДФ-диацилглицерол) и неорганического пирофосфата согласно реакции (5.1).



Монофосфатдиацилглицерол синтезируется в результате двух последовательных реакций. В первой реакции остаток фосфатидной кислоты переносится от ЦДФ-диацилглицерола к первой гидроксильной группе глицерол-3-фосфата. Во второй реакции происходит гид-

ролиз остатка ортофосфорной кислоты, присоединенный к третьей гидроксильной группе глицерол-3-фосфата.

Фосфатидилхолин и фосфатидилэтаноламин образуются в результате переноса соответственно фосфохолина и фосфоэтаноламина от ЦДФ-холина и ЦДФ-этаноламина на третью гидроксильную группу 1,2-диацилглицерола.

5.3.5. Биосинтез гликолипидов

Моно- и дигалактозилдиацилглицеролы – это преобладающие липиды хлоропластов. Было показано, что они синтезируются на мембранах оболочки хлоропластов. Новые данные свидетельствуют о том, что эти вещества присутствуют также в митохондриях, что наводит на мысль о возможности их синтеза и в митохондриях.

Диацилглицерольный остаток галактозилдиацилглицерола образуется из глицерол-3-фосфата. Затем 1,2-диацилглицерол реагирует с УДФ-галактозой под действием галактозилтрансферазы. Этот фермент катализирует перенос галактозного остатка от УДФ-галактозы к кислороду третьей гидроксильной группы 1,2-диацилглицерола. Продуктом реакции является моногалактозилдиацилглицерол. Моногалактозилдиацилглицерол может сам реагировать с УДФ-галактозой с образованием дигалактозилдиацилглицерола. Эту реакцию катализирует фермент галактозилтрансфераза.

5.4. Особенности биodeградации липидов у растений

Деградация (катаболизм) липидов в растениях имеет важное физиологическое значение. Можно говорить о множественной роли процессов катаболизма. Во-первых, роль корректирующего фактора. Деградация обеспечивает устранение биомолекул с ошибочной или нарушенной структурой. Во-вторых, субстратная роль. Процессы катаболизма снабжают синтез биополимеров мономерными субстратами, а синтез липидов – ацетатом. В-третьих, энергетическая роль. При вовлечении мономерных продуктов и ацетата в процессы дыхания образуется АТФ или другие макроэргические соединения. В-четвертых, сигнальная функция. Накапливается все больше информации о том, что некоторые промежуточные продукты деградации липидов обладают свойствами гормонов или активаторов и ингибиторов различных

процессов метаболизма и в конечном итоге оказывают влияние на рост и морфогенез растений.

Своеобразным стартом, с которого начинается деградация липидов, являются ферментативные реакции гидролиза сложноэфирных связей. Освободившиеся ненасыщенные жирные кислоты представляют опасность для клетки, так как выступают в роли разобщителей образования АТФ и электронного транспорта в хлоропластах и митохондриях. Однако накопления этих соединений не происходит вследствие их быстрой метаболизации. Можно говорить о четырех основных путях превращения жирных кислот у растений.

1. *β -окисление* – главный путь деградации насыщенных жирных кислот, основными продуктами которого являются уксусная кислота, АТФ и восстановитель. В результате каждого цикла бета-окисления цепь жирной кислоты укорачивается на два углеродных атома со стороны карбоксильной группы.
2. *α -окисление* – катаболизм насыщенных жирных кислот, которые превращаются в углекислый газ и молекулы восстановителя. При альфа-окислении цепь жирной кислоты укорачивается на один атом углерода.
3. *ω -окисление* – представляет собой катаболизм жирных кислот, имеющих кислородсодержащие группы. В растениях они часто встречаются как компоненты кутина и суберина.
4. *Оксигеназный путь деградации ненасыщенных линолевой и линоленовой жирных кислот.* Именно этот путь является поставщиком сигнальных молекул, способных оказывать влияние на функционирование и морфогенез растений.

5.4.1. β -окисление

β -Окисление выполняет у высших растений две роли, различных функционально и физически. β -Окисление происходит в митохондриях всех растительных клеток. При этом жирные кислоты расщепляются до ацетил-СоА, который может быть затем окислен в цикле трикарбоновых кислот. НАДН⁺ и восстановленный флаavin, образующиеся в этих процессах, вновь окисляются в митохондриальной цепи переноса электронов, что сопровождается генерированием АТФ. Главное различие между этими процессами у животных и растений заключается в том, что жирные кислоты у животных служат, главным образом, источником энергии, тогда как у растений это не так. β -Окисление дей-

ствуется для того, чтобы расщепить жирные кислоты на мелкие единицы, необходимые для превращения мембранных липидов. Сопутствующее образование АТФ является побочным выигрышем, а не главной целью. Ведь растения образуют свою АТФ в ходе фотосинтеза.

Помимо митохондрий β -окисление происходит в глиоксисомах, обнаруживаемых в клетках семян во время прорастания (например, клетках эндосперма клещевины). В этих клетках жирные кислоты образуются из триглицеридов, откуда они поступают в глиоксисомы и подвергаются здесь β -окислению. Образующийся ацетил-СоА превращается затем в сукцинат в ходе глиоксилатного цикла.

5.4.2. α -окисление

Физиологическая роль α -окисления у растений до сих пор окончательно не выяснена. Высказывается предположение, что оно может участвовать в расщеплении жирных кислот с разветвленной углеродной цепью, не подвергающихся β -окислению. Ферменты β -окисления обходят α -метильную группу в углеводородной цепи жирных кислот. В результате первого цикла β -окисления вместо ацетил-СоА образуется пропионил-СоА. Пропионил-СоА имеет важное значение как предшественник β -аланина.

Очевидно, что α -окисление представляет собой основной источник жирных кислот с нечетным числом углеродных атомов и их производных. Эти соединения входят в состав некоторых липидов растений.

5.4.3. ω -окисление

Жирные кислоты с кислородными компонентами (со спиртовыми, карбоксильными и карбонильными группами) на метильном конце образуются путем ω -окисления. Начальный этап ω -окисления представляет собой превращение СоА-производного жирной ω -метилкислоты в СоА-производное жирной ω -гидроксиметилкислоты. Катализируется эта реакция оксигеназой со смешанной функцией. Для действия этого фермента необходимы молекулярный кислород, восстановленный пиридиннуклеотид и негемовый железопротеин.

5.4.4. Оксигеназный путь деградации линолевой и линоленовой жирных кислот

В результате оксигеназного пути деградации линолевой и линоленовой жирных кислот образуются оксигенированные производные, играющие важную роль в жизни растений.

Липоксигеназная реакция оксигенирования (присоединения кислорода) одной из двойных связей пентадиенового участка линолевой или линоленовой кислот ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) приводит к появлению гидроперекисного радикала $-\text{OOH}$. В ходе дальнейших превращений линолевой и линоленовой кислот появляется большое количество гидроперокси-, гидрокси-, кето-, альдо-, эпиксиформ и других экзотических производных. Двойная связь в ходе реакции оксигенирования сдвигается на одно положение с образованием сопряженного диена. Если происходит двойное оксигенирование, то возможно образование сопряженного триена ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$).

Гидроперекиси жирных кислот могут претерпевать последующие превращения в результате реакций, катализируемых ферментами гидропероксидазой, гидропероксидизомеразой, гидропероксидциклазой и др. В результате гидропероксидазных реакций образуются 6-, 9-, 12-углеродные производные гидропероксиформ ненасыщенных жирных кислот. Шестиуглеродные ароматические альдегиды обеспечивают аромат свежескошенной травы. Они появляются уже через 15 секунд после механического повреждения листьев и свидетельствуют о высокой скорости осуществления всей цепочки превращений – от активации липаз до образования летучих веществ, которые обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами и таким образом выполняют защитные функции.

Еще один путь метаболизации гидропероксидов ненасыщенных жирных кислот – это образование гидрокси- и эпокси-производных, катализируемое гидропероксидзависимой оксигеназой. Этот фермент осуществляет перенос одного атома кислорода от гидропероксидных радикалов жирных кислот на двойную связь линолената или линолеата с образованием эпоксида.

Гидрокси- и эпокси-продукты играют важную роль в защите растений от грибковой инфекции. Они обычно обнаруживаются в семенах растений, устойчивым к грибам-патогенам, но, возможно, они не только ингибируют клетки патогена, но и стимулируют развитие проростков хозяина.

Еще одна последовательность реакций превращений гидропероксидов жирных кислот приводит к образованию простагландинподобных соединений в результате гидропероксидциклизационной реакции. Продуктами этих реакций являются жасмоновая кислота и метилжасмонат, которые многие исследователи относят к числу фитогормонов.

Имеются данные о ростостимулирующем, фунгицидном, репеллентном, антиопухолевом и других свойствах оксигенированных производных жирных кислот.

5.4.5. Глиоксилатный цикл

Глиоксилатный цикл дает возможность живым организмам осуществлять превращение жиров (триглицеридов) в углеводы. Не все живые организмы обладают глиоксилатным циклом. Он функционирует у многих бактерий, водорослей и в особых тканях семян при прорастании некоторых высших растений. Глиоксилатный цикл не наблюдается у животных и в вегетативных тканях растений (в листьях, стеблях, корнях) или в созревающих семенах высших растений.

Глиоксилатный цикл имеет особенно важное значение для тех растений, у которых в семенах накапливается жир в качестве запасного вещества. Во время прорастания этих семян жир используется для поддержания роста проростка, пока у него не разовьется способность к фотосинтезу. При этом происходит превращение жира в углевод.

Большая часть растений, запасующих жир в семенах, двудольны. В семенах многих таких растений жир накапливается в клетках семядолей (подсолнечник, рапс, арахис). У других растений жир накапливается в клетках эндосперма (клещевина). В клетках этих тканей триглицериды запасаются в органеллах, называемых сферосомами, которые распределяются по всей цитоплазме. В ходе прорастания семян в этих клетках появляется другой тип органелл, называемых глиоксисомами, в которых содержатся ферменты глиоксилатного цикла. К концу прорастания растений запасы жира истощаются и глиоксисомы быстро исчезают.

У семян некоторых злаков, запасующих в эндосперме крахмал в качестве главного резерва питательных веществ, также имеются глиоксисомы. Например, у ячменя и пшеницы глиоксисомы присутствуют в алейроновых клетках во время прорастания семян. Алейроновый слой в этих семенах – это единственная ткань, богатая жиром. У ячменя липиды составляют 3-4,6 % сухого веса семени, из них 90 % со-

держится в алейроновом слое. Несмотря на то, что количественное значение глиоксилатного цикла в семенах злаковых культур невелико, очевидно этот процесс играет какую-то роль, пока еще неясную.

Превращение триглицеридов в углеводы и роль глиоксисом в этом процессе были подробно изучены в прорастающих семенах клещевины Биверсом и его сотрудниками.

Свободные жирные кислоты и моноацилглицеролы, которые образуются из жира, накапливающегося в сферосомах, поступают в глиоксисомы (рис. 5.6.). Связанная с мембранами моноацилглицерол-специфическая липаза гидролизует моноацилглицеролы с образованием свободных жирных кислот и глицерола. Глицерол переходит в цитозоль и используется для образования глюкозы.

Свободные жирные кислоты превращаются в глиоксисоме в их CoA-производные под действием ацил-CoA-синтаз. CoA-производные жирных кислот затем расщепляются ферментами β -окисления до ацетил-CoA. Было показано, что все ферменты β -окисления присутствуют в глиоксисоме. Глиоксисомы семян клещевины содержат добавочные ферменты, для расщепления CoA-производного гидроксилированных жирных кислот, образующихся из рицинолевой кислоты (преобладающая кислота триглицеридов семян клещевины). Далее ацетил-CoA вступает в глиоксилатный цикл, который сходен с циклом трикарбоновых кислот, за исключением двух этапов карбоксилирования.

В первой реакции глиоксилатного цикла ацетил-CoA конденсируется с оксалоацетатом с образованием цитрата. Происходит эта реакция с участием фермента цитратсинтазы. Во второй реакции цитрат изомеризуется в изоцитрат под действием фермента аконитатгидратазы. Следующая реакция специфична для глиоксилатного цикла. В ходе этой реакции фермент изоцитратлиаза катализирует расщепление C₂-C₃-связи в изоцитрате с образованием глиоксилата и сукцината. Глиоксилат затем реагирует с молекулой ацетил-CoA (вторая молекула ацетил-CoA вступает в цикл) с образованием малата. Фермент, катализирующий данную реакцию, малат-синтаза, также специфичен для глиоксилатного цикла. Малат окисляется до оксалоацетата в присутствии НАД⁺ под каталитическим влиянием малат-дегидрогеназы. Эта реакция является конечной реакцией глиоксилатного цикла, конечный продукт глиоксилатного цикла – сукцинат.

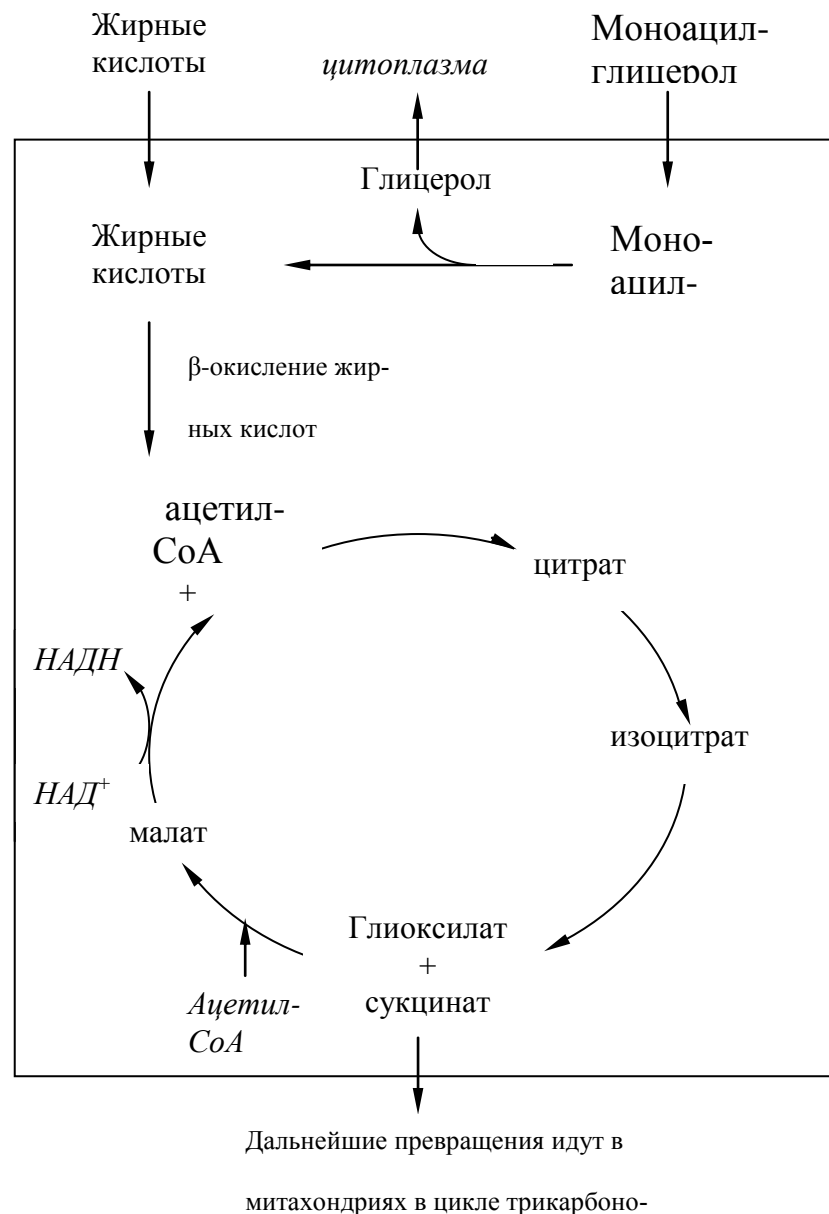


Рис. 5.6.

Поскольку в каждый оборот глиоксилатного цикла вступает две молекулы ацетил-СоА и образуется одна молекула сукцината, полагают, что этот цикл служит для объединения C_2 -соединений в C_4 -соединения.

В глиоксисоме сукцинат не может подвергаться дальнейшим превращениям из-за отсутствия в ней соответствующих ферментов. Поэтому сукцинат выходит из глиоксисомы и поступает в митохонд-

рию, где он превращается в оксалоацетат через фумарат и малат под влиянием соответствующих ферментов цикла трикарбоновых кислот. Оксалоацетат превращается в фосфоенолпируват и затем в глюкозу.

Функционирование β -окисления и глиоксилатного цикла в глиоксисоме обеспечивает образование восстановленных коферментов ФАДН₂ и НАДН⁺. ФАДН₂ возникает в процессе β -окисления под действием ацил-СоА-дегидрогеназы. НАДН⁺ образуется в двух реакциях: в процессе β -окисления и в глиоксилатном цикле. ФАДН₂ и НАДН⁺ должны быть вновь окислены для того, чтобы в глиоксисоме проходили необходимые процессы. Поскольку в глиоксисоме нет трансмембранной цепи переноса электронов ФАДН₂ окисляется непосредственно кислородом. Образующаяся при этом Н₂О₂ превращается в Н₂О и О₂ под действием каталазы, которая в большом количестве содержится в глиоксисомах. НАДН⁺ не окисляется в глиоксисоме, а вероятнее всего в митохондриях, куда транспортируются восстанавливающие эквиваленты по челночному механизму.

Физическое разделение глиоксилатного цикла и цикла трикарбоновых кислот в тканях семян, и локализация ферментов β -окисления в глиоксисомах свидетельствуют о том, что все жирные кислоты, образующиеся из запасных триглицеридов используются для образования углеводов. Главный углевод – сахароза. Она транспортируется из клеток эндосперма в клетки развивающегося проростка и дает начало белкам, липидам и углеводам, необходимым для роста растения.

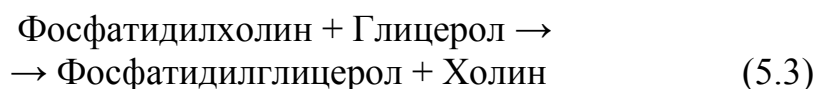
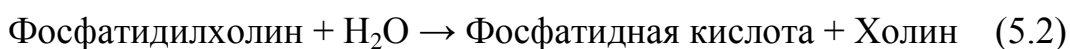
5.4.6. Катаболизм полярных липидов

В 1970 году Гильяром в клубнях картофеля был открыт фермент – неспецифическая ацилгидролаза, действующий на ацильные группы полярных липидов. Позже этот фермент был обнаружен в очень многих растительных тканях. Неспецифическая ацилгидролаза катализирует гидролиз эфирных связей в моноацилглицеролах, глицерофосфолипидах, моно- и дигалактозилдиацилглицеролах. Однако он не катализирует гидролиза эфирных связей в триацилглицеролах, в восках и стеролах.

Неспецифическая ацилгидролаза обладает не только широкой субстратной специфичностью, но является также чрезвычайно активным ферментом. Так в клубнях картофеля большая часть эндогенных полярных липидов, связанных с мембраной, немедленно разрушается при растирании ткани даже при 0 °С. Вероятно, этот фермент ответст-

венен за быстрое освобождение жирных кислот в растительных тканях. Активность неспецифической ацилгидролазы подавляется при высоких значениях рН и при добавлении бычьего сывороточного альбумина в среду, в которой проводится гомогенизация.

Единственным полностью охарактеризованным ферментом из растительных тканей, действующим на полярные группы полярных липидов, является фосфолипаза D. Она может действовать на большинство глицерофосфолипидов, за исключением фосфатидилинозитолов, используя для атаки воду или спирт. Поэтому фосфолипаза D катализирует как гидролиз (5.2), так и реакции трансфосфатидилирования (5.3).



В первом случае продуктами реакции являются фосфатидная кислота и остаток спирта (например, холин). Во втором случае фосфатидильный остаток молекулы глицерофосфолипида переносится на другой вид спирта. Физиологическое значение такой реакции не совсем понятно. Однако реакция трансфосфатидилирования обуславливает возникновение артефактов, таких как образование фосфатидилметанола при экстракции липидов из тканей путем гомогенизации в метанольных растворителях.

Физиологическая роль фосфолипазы D неясна. Ее активность наиболее высокая в запасных тканях – таких как кочерыжки капусты, стебли сельдерея, корнеплоды моркови, семена гороха и тыквы, корневища тапинамбура. Однако это обобщение не абсолютно, так как в клубнях картофеля и во многих плодах этого фермента нет.

Глава 6. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ИХ ОБМЕН

6.1. Содержание в растениях органических кислот алифатического ряда

Органические кислоты являются неотъемлемым компонентом любой растительной ткани, хотя максимальное их количество накапливается главным образом в плодах и овощах. Кислоты, более чем какие-либо другие соединения, определяют характерный вкус, присущий многим растительным продуктам, в частности плодам.

Органические кислоты содержатся в растениях, как в свободном виде, так и в виде солей и эфиров. Содержащиеся в растениях органические кислоты алифатического ряда подразделяются на две большие группы – летучие (перегоняющиеся с водяным паром) и нелетучие. Из летучих кислот наиболее важными являются муравьиная, уксусная и масляная кислоты. Именно летучие органические кислоты в соединении с эфиром обуславливают аромат многих плодов. Так метиловый эфир муравьиной кислоты и метиловый эфир масляной кислоты составляют существенную часть летучих веществ, определяющих аромат яблок.

Для плодов и овощей за редким исключением (например, виноград) характерно преобладание свободных кислот над связанными. В частности плоды лимона содержат 6,33 % свободных органических кислот и 0,34 % связанных, смородина – 2,92 % свободных и 0,61 % связанных, яблоки – 0,60 % свободных и 0,20 % связанных кислот. В отличие от плодов в листьях преобладают связанные органические кислоты. Например, в щавеле содержится 3,77 % свободных кислот и 7,98 % связанных.

В плодах и овощах содержатся самые разные органические кислоты, но обычно преобладает одна из них. Так в яблоках обнаружены яблочная, янтарная, лимонная, α -кетоглутаровая, щавелевоуксусная, пировиноградная, уксусная, хлорогеновая и другие кислоты. Но около 70 % от их общего количества составляет яблочная кислота, до 20 % – лимонная, около 7 % – янтарная и лишь 3 % – остальные кислоты. И хотя на их долю приходится незначительная часть кислот, им принадлежит очень важная физиологическая роль – устойчивость растения к заболеваниям.

Яблочная кислота преобладает и в других семечковых и косточковых плодах, а также в листьях апельсинового дерева, хотя в плодах

цитрусовых культур больше лимонной кислоты. В винограде преобладает винная кислота. Более подробная информация о качественном и количественном составе органических кислот в плодах представлена в таблице 6.1.

Таблица 6.1.

Содержание и состав органических кислот в плодах

Вид плодов	Кислота, %	pH клеточного сока	Преобладающие кислоты	Остальные кислоты
Яблоки	0,2–1,7	2,7–4,2	Яблочная	Лимонная
Груши	0,1–0,6	3,4–4,8	Яблочная	Лимонная
Шиповник	0,7–3,4	–	Лимонная	Яблочная
Слива	0,4–3,5	3,3–4,0	Яблочная	Лимонная, янтарная, салициловая, кофейная
Черешня	0,3–0,8	3,7	Яблочная	Лимонная, молочная, янтарная, щавелевая
Вишня	1,5–2,1	3,1–3,6	-//-	-//-
Персики	0,1–1,1	3,6–5,2	Яблочная	Лимонная, винная, салициловая
Абрикосы	0,2–2,6	3,8	Лимонная	Яблочная, винная, салициловая
Смородина	2,3–4,5	–	-//-	-//-
Малина	1,0–2,0	3,0–3,5	Лимонная	Яблочная, муравьиная, салициловая
Клюква	1,9–3,6	–	Хинная, лимонная	Яблочная, малеиновая, щавелевая
Брусника	1,8–2,5	–	Лимонная	Яблочная, салициловая, бензойная, щавелевая
Апельсины	0,1–2,7	3,1–6,7	Лимонная	Яблочная
Мандарины	0,3–1,8	2,8–3,6	-//-	-//-
Лимоны	3,8–7,7	2,1–4,8	-//-	-//-
Виноград	0,3–2,1	2,5–4,0	Винная	Яблочная, лимонная, салициловая, щавелевая

Необходимо отметить, что органические кислоты довольно строго локализованы по отдельным тканям плодов. Как правило, их больше в мякоти, гораздо меньше в кожуре и еще меньше в семенах.

Много органических кислот содержат овощные культуры, особенно томаты, щавель, ревень и др. В овощах преобладают яблочная и лимонная кислоты. Исключение составляет щавель, в котором содержится преимущественно щавелевая кислота. В таблице 6.2. приведены средние данные об общем содержании органических кислот в овощных культурах, а также величина pH клеточного сока, которая оказывает большое влияние на вкус продукта.

Таблица 6.2.

Содержание и состав органических кислот в овощах

Овощи	Кислота, %	pH клеточно-го сока	Преобладающие кислоты	Остальные кислоты
Капуста кочанная	0,1–0,3	6,2–6,8	Лимонная	Яблочная
Свекла сахарная	0,5	6,3	Щавелевая	Лимонная, гликолевая, яблочная
Морковь	0,01	5,8–6,8	Яблочная	–
Лук репчатый	0,05–0,14	5,4–5,8	Лимонная	Яблочная
Картофель	0,1–0,3	5,8–6,6	Лимонная	Яблочная, винная, молочная, щавелевая
Томаты	0,2–1,1	4,1–4,8	Лимонная, яблочная	Винная, янтарная, щавелевая, молочная
Перец сладкий	0,07–3,6	–	Лимонная	Щавелевая
Щавель	1,0–2,5	3,7–4,3	Щавелевая	Яблочная
Ревень	0,5–1,9	4,0–5,0	Яблочная	Щавелевая, лимонная
Шпинат	0,4	–	Щавелевая	Лимонная, яблочная

Органические кислоты главным образом локализованы в плодах и листьях овощных культур, хотя в небольших количествах они присутствуют во всех других органах растений. В таблице 6.3. представлены результаты pH индикации отдельных тканей стебля кислицы. Согласно представленным данным, самыми кислыми тканями является эпидермис и эндодерма, тогда как pH флоэмы имеет самое высокое значение.

Таблица 6.3.

Значения pH различных тканей стебля кислицы

Вид ткани	Значение pH
Кора	3,8–4,2
Эпидермис	2,6–2,8
Эндодерма	2,2–2,8
Ксилема	2,4–3,0
Флоэма	3,8–4,4
Сердцевина	3,8–4,2

Широкое разнообразие и присутствие органических кислот во всех тканях растений свидетельствует об их важной физиологической роли. Органические кислоты выполняют самые разнообразные функции в растении:

- являются исходным материалом для синтеза углеводов, аминокислот, жиров и др.;
- представляют собой важнейший промежуточный продукт процесса дыхания (цикл трикарбоновых кислот);

- обеспечивают взаимосвязь превращения углеводов, белков и жиров (гликоксилатный цикл);
- участвуют в создании рН и поддержании буферных свойств клеточного сока;
- обеспечивают набухание биокаллоидов и поступление воды в незрелые плоды;
- у некоторых растений являются запасной и транспортной формой фотоассимилятов;
- обеспечивают устойчивость растений к физиологическим заболеваниям;
- участвуют в создании вкусовых качеств продукции.

6.2. Изменение содержания органических кислот при созревании и хранении плодов и овощей

Содержание и состав органических кислот подвергаются заметным изменениям в процессе вегетации и при хранении плодов и овощей. У кислых листовых овощей (ревеня, щавель) кислотность достигает максимума в молодых листьях, а затем постепенно падает при старении. У листьев табака, где кислоты находятся главным образом в связанном состоянии, обнаружены обратные отношения.

Наряду с изменением кислотности в процессе онтогенеза в растении происходят важные изменения состава органических кислот. Например, в молодых листьях ревеня преобладают яблочная и лимонная кислоты, в старых – щавелевая. Максимальная концентрация лимонной кислоты в листьях наблюдается весной, яблочной – летом и щавелевой – осенью. То есть, весной прорастание корневища ревеня сопровождается перемещением щавелевой кислоты в молодые листья. Она служит исходным материалом для ресинтеза углеводов. Затем начинается активное новообразование органических кислот главным образом яблочной. Осенью происходит отток щавелевой кислоты из листьев в корневище. Следовательно, щавелевая кислота является важной запасной и транспортной формой фотоассимилятов у растений ревеня.

Установлено, что вновь образовавшиеся плоды почти не отличаются по химическому составу от зеленых листьев. Только через некоторое время, с увеличением размеров плодов, в них накапливаются органические кислоты, и плоды приобретают кислый вкус. В этот начальный период жизни плода до наступления созревания накаплива-

ются главным образом свободные кислоты, в связи с чем увеличивается концентрация водородных ионов и уменьшается рН. Быстрое возрастание концентрации протонов в растущих плодах тесно связано с непрерывным увеличением содержания в них воды. Поступление воды в растущие плоды происходит главным образом путем набухания гидрофильных каллоидов, содержащихся в клеточных стенках, так как вакуоли в клетках еще не развиты и растущие плоды обладают достаточно низким осмотическим давлением. Следовательно, повышенная концентрация водородных ионов в незрелых плодах увеличивает набухание биокаллоидов и тем самым облегчает поступление воды в растущие плоды. При замедлении роста плодов концентрация протонов падает, и способность коллоидов поглощать воду уменьшается. Наступающее созревание плода сопровождается постепенным уменьшением содержания воды, несмотря на происходящее при этом накопление сахаров и увеличение осмотического давления сока.

Созревающие плоды постепенно теряют резкий кислый вкус, что обусловлено несколькими причинами:

- накоплением сахаров и повышением соотношения сахар/кислота;

- уменьшением концентрации водородных ионов вследствие увеличения доли связанных кислот.

Таким образом, при созревании плодов абсолютное содержание органических кислот в плодах обычно мало изменяется. Только в последние фазы созревания происходит распад органических кислот, потребляемых в процессе дыхания и для ресинтеза углеводов. Происходящие при созревании плодов изменения в содержании органических кислот тесно связаны с изменением дыхательного газообмена.

С момента уборки плодов уровень кислот непрерывно уменьшается, причем чаще быстрее сахаров. По этой причине увеличение сладости при хранении плодов объясняется не возрастанием содержания сахаров, а снижением уровня кислот. Несмотря на снижение общего уровня содержания кислот в хранящихся плодах, количество отдельных кислот может одновременно возрасти. Накопление той или иной кислоты обусловлено главным образом возникновением нарушений отдельных превращений в цикле трикарбоновых кислот.

Снижением содержания кислот объясняется потеря вкуса и аромата плодов при их длительном хранении. Значительное влияние на этот процесс оказывает температура хранения, концентрация углекис-

слога газа и физиологическое состояние плодов и овощей, что лежит в основе разработки методов их длительного хранения.

6.3. Обмен органических кислот у высших растений

В настоящее время установлено, что органические кислоты образуются в процессе дыхания растений и представляют собой продукты неполного окисления сахаров. Имеются весьма убедительные данные, свидетельствующие о том, что источником образования органических кислот у высших растений являются сахара. Вместе с тем органические кислоты – исходный строительный материал для синтеза самых различных соединений – углеводов, аминокислот, жиров. Кроме того, в растении отдельные органические кислоты могут легко превращаться друг в друга. Например, при сушке табачных листьев содержание в них яблочной кислоты значительно уменьшается, а лимонной возрастает. Обратное превращение лимонной кислоты в яблочную наблюдается в клубнях картофеля.

У суккулентов происходят весьма существенные изменения в содержании органических кислот в течение суток. В этом отношении особенно ярким примером являются изменения, наблюдаемые у *Bryophyllum calycinum*. Утром листья этого растения содержат наибольшее количество органических кислот, о чем свидетельствует их кислый вкус; к полудню содержание органических кислот резко снижается и листья становятся безвкусными, а вечером – даже горькими. Эти изменения в содержании кислот зависят от фотосинтетической деятельности листа и поэтому тесно связаны с изменениями в содержании углеводов, прежде всего крахмала. Уменьшение содержания органических кислот в растении сопровождается накоплением крахмала, и наоборот. То есть у растений *Bryophyllum* наблюдается теснейшая взаимосвязь между содержанием органических кислот и углеводов, что свидетельствует об общности их обмена.

Накопление в растении той или иной кислоты тесно связано со всем комплексом превращения органических кислот во время его развития, с типом обмена веществ и его зависимостью от условий внешней среды. Различия в содержании отдельных органических кислот в данном растении следует рассматривать как следствие различий скоростей ферментативных реакций, лежащих в основе образования и превращения комплекса органических кислот.

В образовании и взаимопревращении органических кислот в растениях первостепенную роль играют ферментативные реакции цикла трикарбоновых кислот (цикл Кребса).

В норме в растительных тканях пировиноградная кислота (ПВК), образовавшаяся в процессе гликолиза, диффундирует в митохондрии и в результате окислительного декарбоксилирования превращается в ацетил-СоА. Жирные кислоты в результате β -окисления также образуют ацетил-СоА. Цикл трикарбоновых кислот начинается с конденсации ацетильного остатка ацетил-СоА со щавелево-уксусной кислотой (ЩУК) с образованием трикарбоновой лимонной кислоты (рис. 6.1.). Реакция катализируется цитрат-синтазой. Лимонная кислота превращается в изолимонную кислоту в реакции, катализируемой аконитазой. При этом происходит отщепление элементов воды с образованием цис-аконитовой кислоты с последующим присоединением элементов воды с образованием изолимонной кислоты. Изолимонная кислота подвергается затем окислительному декарбоксилированию с образованием оксоглутаровой кислоты в реакции, катализируемой изоцитрат-дегидрогеназой. В качестве промежуточного соединения образуется щавелево-янтарная кислота, прочно связанная с ферментом. Растения содержат две изоцитрат-дегидрогеназы, одна из которых НАД⁺-, а другая НАДФ⁺-зависимая. Первая обнаружена в митохондриях и является ферментом цикла трикарбоновых кислот. Вторая локализована и в митохондриях, и в цитозоле, но не связана с катаболическими превращениями цикла трикарбоновых кислот. При превращении изолимонной кислоты в оксоглутарат генерируется НАДН⁺.

Оксоглутаровая кислота подвергается окислительному декарбоксилированию с образованием сукцинил-СоА. Эта реакция катализируется оксоглутарат-дегидрогеназным комплексом, состоящим из множества копий трех ферментов, которые аналогичны таковым пируват дегидрогеназы. Каждый из этих ферментов катализирует разные стадии многостадийного процесса. В ходе реакции генерируется НАДН⁺. Это единственная необратимая в физиологических условиях реакция цикла трикарбоновых кислот, что имеет существенное значение, поскольку предопределяет направленность цикла в целом.

Сукцинил-СоА превращается далее в янтарную кислоту (реакция 7), реакция катализируется сукцинат-тиокиназой. Свободная энергия, возникающая в результате расщепления высокоэнергетической тиоэфирной связи, запасается в этой реакции путем сопряжения с фосфорилированием АДФ. Сукцинат-тиокиназа растений катализирует об-

разование АТФ, в отличие от фермента животных, генерирующего ГТФ. Это единственная реакция фосфорилирования на субстратном уровне, связанная с циклом трикарбоновых кислот.

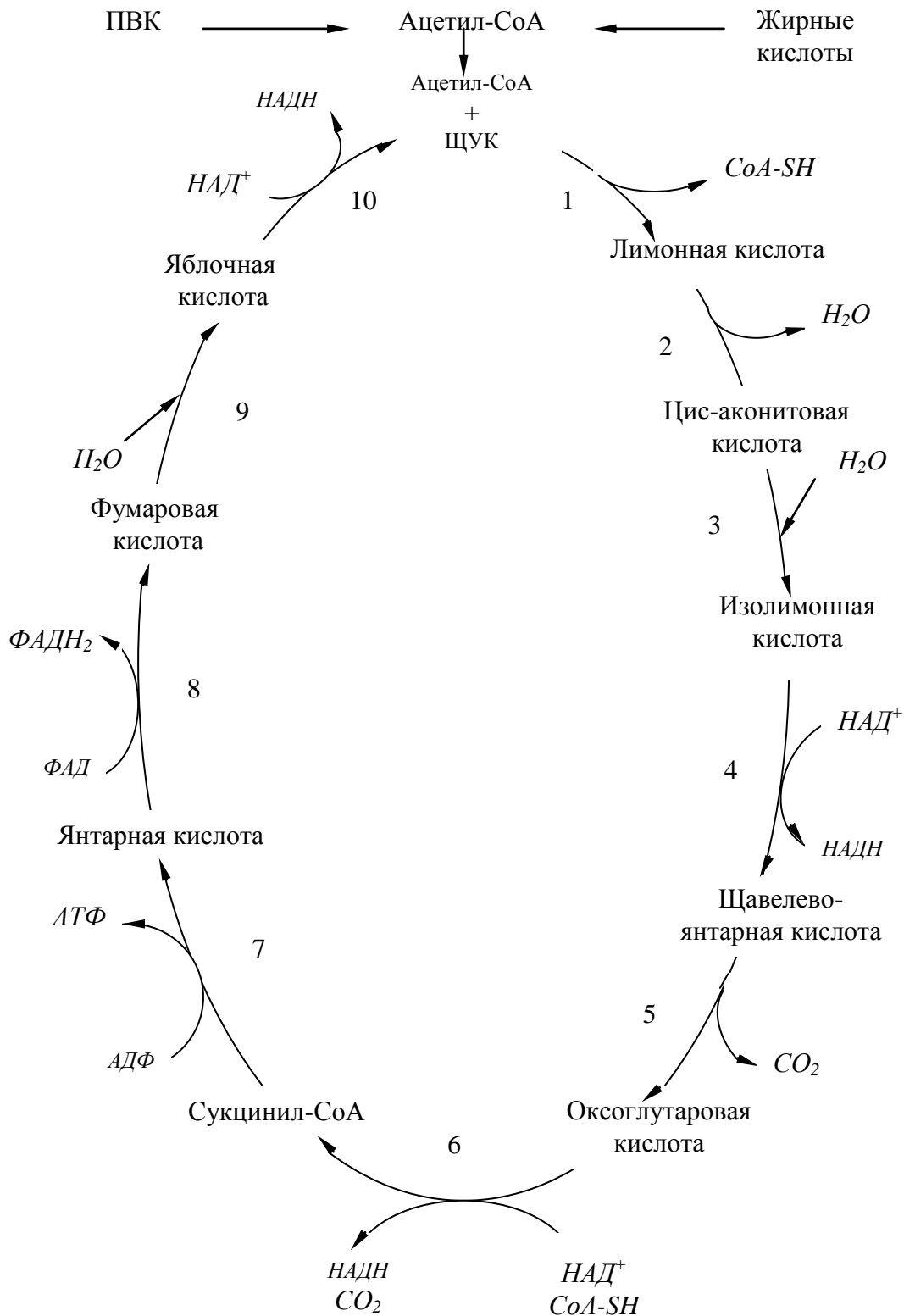


Рис. 6.1. Цикл трикарбоновых кислот

Янтарная кислота превращается в фумаровую кислоту под действием сукцинат-дегидрогеназы (реакция 8). Этот фермент является ФАД⁺-содержащим флавопротеином с Fe-S-центрами, встроенный во внутреннюю мембрану митохондрий. Это единственный фермент цикла трикарбоновых кислот, локализованный не в митохондриальном матриксе. В ходе реакции ФАД⁺ восстанавливается до ФАДН₂, который окисляется в терминальной цепи переноса электронов с образованием двух молекул АТФ.

Фумаровая кислота гидратируется фумарат-гидратазой с образованием яблочной кислоты (реакция 9). Цикл трикарбоновых кислот завершается превращением яблочной кислоты в оксалоацетат в реакции (10), катализируемой малат-дегидрогеназой, использующей в качестве окислителя НАД⁺.

Таким образом, цикл трикарбоновых кислот представляет собой процесс, в котором ацетильный остаток ацетил-СоА окисляется до СО₂. При одном обороте цикла генерируется три молекулы НАДН. Они вновь окисляются внутренней НАДН-дегидрогеназой терминальной цепи переноса электронов. Три пары электронов передаются затем по цепи на кислород с образованием трех молекул АТФ на каждую перенесенную пару электронов. Следовательно, в общей сложности образуется 9 молекул АТФ. Еще две молекулы АТФ в циклат-дегидрогеназной реакции и одна молекула АТФ на уровне субстратного фосфорилирования. Общее число молекул АТФ, синтезируемое на один оборот цикла трикарбоновых кислот, составляет 12. Следовательно, полное окисление свободной молекулы гексозы сопряжено с образованием 36 молекул АТФ, а окисление глюкозо-1-фосфата – 37 молекул АТФ.

Вторая важная сторона цикла Кребса – синтез и взаимопревращения органических кислот. С этими взаимопревращениями связано созревание плодов, а также возникновение некоторых функциональных расстройств – побурение тканей.

Так, А. Хьюм в исследованиях на яблоках показал, что щавелевоуксусная кислота, образующаяся в цикле Кребса, тормозит скорость окисления яблочной и янтарной кислот. Как только плоды достигают определенной степени зрелости, появляются новые ферментативные системы, не связанные с циклом Кребса, превращающие щавелевоуксусную кислоту в аспарагиновую кислоту. При этом возрастает окисление яблочной кислоты, как в процессе дыхания, так и в результате декарбоксилирования, при котором происходит ее распад до уг-

лекислого газа и ацетальдегида. С образование ацетальдегида многие исследователи связывают возникновение функциональных расстройств, в частности, так называемый загар яблок и коричневую пятнистость citrusовых плодов.

Побурение тканей яблок может быть также следствием накопления некоторых кетокислот – α -кетоглутаровой, щавелевоуксусной, пировиноградной. Избыточное накопление этих кислот у некоторых сортов яблок происходит быстрее при низкой температуре хранения и является одной из причин так называемого низкотемпературного заболевания плодов.

Каков же путь взаимопревращений органических кислот в плодах, в результате которых образуется ацетальдегид, и как можно затормозить его образование?

В тканях молодых плодов, как и в других тканях растений, яблочная кислота через щавелевоуксусную превращается в пировиноградную кислоту, которая частично декарбоксилируется до ацетальдегида и углекислого газа (рис. 6.2.). В ходе же созревания появляется дополнительный, более интенсивный путь образования ацетальдегида – декарбоксилирование самой яблочной кислоты, катализируемое малатдегидрогеназой. Образующийся ацетальдегид вступает в химическое взаимодействие с восстановленными никотинамиддинуклеотидами, необратимо блокируя метиленовую группу в никотинамидном кольце. Поэтому, как только содержание ацетальдегида в плодах повышается, нарушается цепь окислительно-восстановительных процессов. В результате накапливаются окисленные продукты – кетокислоты, темноокрашенные продукты окисления фенольных соединений и др., а это, в свою очередь, ведет к побурению тканей, характерному для многих физиологических заболеваний.

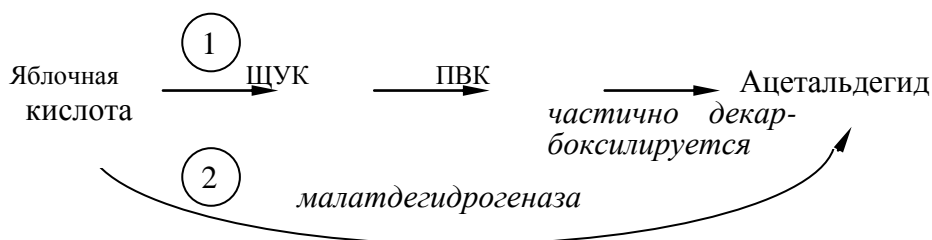


Рис. 6.2. Пути превращения яблочной кислоты в ацетальдегид в молодых (1) и в созревающих плодах (2).

Процесс декарбоксилирования яблочной кислоты, а, следовательно, образование ацетальдегида, может быть замедлен при снижении концентрации кислорода до 3%, повышении содержания углекислоты в воздухе и при подборе оптимальной температуры (2-3°C). В данных условиях содержание яблочной кислоты в плодах остается более высоким, а активность малатдегидрогеназы ниже по сравнению с плодами, хранящимися в обычных условиях.

6.4. Характерные особенности основных органических кислот растений

Муравьиная кислота HCOOH – монокарбоновая кислота, представляющая собой подвижную жидкость с резким запахом. В свободном виде содержится в крапиве, хвое, малине; в виде сложных эфиров обнаружена в некоторых плодах, например, в яблоках (метилловый эфир муравьиной кислоты).

В растениях муравьиная кислота синтезируется из гликолевой кислоты. Отрицательно заряженный ион муравьиной кислоты – формиат, образуя активное соединение с тетрагидрофолиевой кислотой, участвует в синтезе пуринов, а также в образовании формилметионин-т-РНК, инициирующей синтез полипептидных цепей.

Уксусная кислота $\text{CH}_3\text{-COOH}$ – монокарбоновая кислота, встречается в растениях как в свободном виде, так и в виде солей и эфиров. Особенно в больших количествах образуется при уксуснокислом брожении бактерий. По некоторым данным, уксусная кислота составляет 85 % всех органических кислот в зерне пшеницы и кукурузы.

Активная форма уксусной кислоты – ацетил-СоА – образуется в результате окислительного декарбоксилирования пировиноградной кислоты и при окислении жирных кислот. Ацетилкоэнзим А играет важную роль в обмене веществ живых организмов, участвует в биосинтезе жирных кислот, глюкозы и др.

Уксусная кислота широко применяется в пищевой промышленности при изготовлении различных маринадов.

Масляная кислота $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-COOH}$ встречается в небольших количествах, как в свободном виде, так и в виде сложных эфиров. Свободная масляная кислота обладает сильным и весьма неприятным запахом. Масляная кислота образуется при маслянокислом брожении. У ряда бактерий, в том числе фотосинтезирующих, в качестве запасного вещества накапливается оксимасляная кислота и ее полимеры.

Масляная кислота применяется в парфюмерной и кондитерской промышленности в виде сложных эфиров, являющихся ценными ароматическими веществами. Например, метиловый эфир масляной кислоты обладает запахом яблок, этиловый – ананасов и т.п.

Молочная кислота $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ – монокарбоновая оксикислота. Она обнаружена во многих растениях, значительное ее количество содержат листья малины. Молочная кислота часто образуется при анаэробном дыхании растений, особенно в больших количествах при молочнокислом брожении (скисании молока, квашении капусты, солении овощей).

Молочная кислота применяется в кожевельном деле при обработке кож, как протрава в текстильной промышленности, в медицине. Особенно широко ее применение в кондитерской промышленности при изготовлении конфет, безалкогольных напитков.

Глиоксилевая кислота НОС-COOH – простейшая альдегидокислота, найденная в различных плодах и проростках, в пшенице, картофеле, других растениях. Играет важную роль в глиоксилатном цикле у многих микроорганизмов и в прорастающих семенах масличных культур.

Щавелевая кислота НООС-COOH – простейшая дикарбоновая кислота. В свободном состоянии и в виде солей – оксалатов – широко распространена во многих растениях (кислица, щавель, шпинат, молодило). Особенно часто содержится в растениях щавелевокислый кальций, который иногда накапливается в растении в больших количествах в виде сросшихся кристаллов. Большие количества щавелевой кислоты содержат суккуленты. В ягодах и плодах ее содержание не превышает 0,05 %.

Пути биосинтеза щавелевой кислоты многообразны: последовательное окисление уксусной кислоты в гликолевую, глиоксилевую, а затем в щавелевую; гидролитический распад щавелевоуксусной кислоты и др. Образование щавелевой кислоты в растениях тесно связано с реакциями цикла трикарбоновых кислот.

Щавелево-уксусная кислота $\text{НООС-CO-CH}_2\text{-COOH}$ – дикарбоновая кетокислота, встречающаяся во многих растениях. Соли щавелево-уксусной кислоты – оксалоацетаты – промежуточные продукты обмена веществ, связывающие превращение углеводов и аминокислот. Образуется щавелево-уксусная кислота при окислении аспарагиновой кислоты и аспарагина, карбоксилировании пирувата. При пере-

аминировании ацсалацетатов аминокислотами образуется аспарагиновая кислота, при декарбоксилировании – пировиноградная.

Янтарная кислота $\text{HOOC-C}_2\text{H}_4\text{-COOH}$ – дикарбоновая кислота, которая образуется в небольшом количестве при спиртовом брожении. Содержится во многих растениях, в частности в ягодах красной смородины, в незрелой вишне, крыжовнике и винограде, а также в черешне и яблоках. Соли янтарной кислоты – сукцинаты – промежуточные продукты цикла трикарбоновых кислот и глиоксилатного цикла. Богатый энергией тиоэфир янтарной кислоты и коэнзима А – сукцинилкоэнзим А – участвует в синтезе метионина, порфиринов и др. В результате деацилирования сукцинилкоэнзима А образуются молекулы ГТФ.

Альфа-кетоглутаровая кислота $\text{HOOC-CO-C}_2\text{H}_4\text{-COOH}$ – дикарбоновая α -кетокислота. Во многих растениях обнаружена α -кетоглутаровая кислота и ряд ее производных, например, метилен-, окси- α -кетоглутаровая кислота. Как и янтарная кислота, она является важным промежуточным продуктом цикла Кребса, где образуется при окислительном декарбоксилировании изолимонной кислоты. К ее синтезу также приводят реакции переаминирования и дезаминирования глутаминовой кислоты. Соли α -кетоглутаровой кислоты – кетоглутараты – промежуточные продукты, связывающие азотистый обмен с превращениями жиров и углеводов. В клубеньковых бактериях может происходить включение аммиака в α -кетоглутаровую кислоту с образованием глутаминовой кислоты.

Яблочная кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$ – дикарбоновая оксикислота, чрезвычайно широко распространенная в растениях. Богаты ею плоды (особенно незрелые) яблони, рябины, вишни, сливы, барбариса. В значительном количестве содержится в плодах томатов, семенах и листьях злаковых и бобовых культур. В растениях табака и махорки ее накапливается до 6,5 %, у агавы и молодила – до 8 % на сухое вещество. Яблочная кислота имеет приятный вкус и безвредна для организма человека. Применяется при изготовлении фруктовых вод и некоторых кондитерских изделий.

В обмене веществ участвует в виде солей – малатов, образующихся в цикле трикарбоновых кислот, глиоксилатном цикле и при глюконеогенезе. Биосинтез малатов идет различными путями: исходными продуктами могут быть как ацетат, так и триозофосфаты. В результате ферментативных реакций малат может превращаться в оксалоацетат, фумарат, пируват.

Винная кислота $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ преимущественно встречается у растений южных широт. В значительном количестве содержится в винограде. При изготовлении и выдержке виноградных вин получают значительные количества отходов в виде винного камня, который представляет собой кислую калиевую соль винной кислоты. Винный камень является главным источником получения винной кислоты.

Винная кислота и винный камень широко применяются при производстве фруктовых вод, для изготовления химических разрыхлителей теста, в текстильной промышленности для изготовления красок, в медицине.

Лимонная кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-(COOH)C(OH)-CH}_2\text{-COOH}$ – трикарбоновая оксикислота, широко распространенная в растениях. Богаты ею листья махорки (3–14 %), плоды цитрусовых культур (до 9 %). При этом в растениях южных широт содержание лимонной кислоты выше, чем северных. В ягодах – смородине, землянике, малине – лимонная кислота преобладает над яблочной.

В обмене веществ участвует в виде солей – цитратов, которые образуются путем конденсации ацетилкоэнзима А и оксалоацетата в цикле трикарбоновых кислот и глиоксилатном цикле.

Лимонная кислота может быть в промышленных масштабах получена при выращивании некоторых плесневых грибов – *Aspergillus* и *Penicillium* на растворах сахарозы. Лимонную кислоту, полученную таким способом, применяют в пищевой промышленности и в качестве консерванта при переливании крови.

Глава 7. ВИТАМИНЫ

Витаминами принято называть группу низкомолекулярных органических веществ различного химического строения, которые выполняют важные биологические функции в живых организмах. Эти вещества объединены по их значению для нормального обмена веществ и жизнедеятельности животных и человека. Природные соединения, превращающиеся в организме человека или животных в витамины, называются провитаминами. При выполнении одной и той же витаминной функции в организме близкие по химической структуре вещества объединены под названием витаминеров.

В отличие от основных питательных веществ витамины требуются в значительно меньших количествах. Они являются во многих случаях составными частями биокатализаторов – ферментов. Так, можно привести в качестве примера никотинамидные коферменты, образующиеся из никотиновой кислоты, флавиновые нуклеотиды, являющиеся кофакторами целого семейства ферментов – оксидоредуктаз, которые синтезируются из рибофлавина (витамин В₂). Кроме каталитических витаминам присущи и другие не менее важные биологические функции. Так, известна антиоксидантная роль таких соединений как аскорбиновая кислота и витаминов А, Е в защите клеток от молекулярных повреждений.

Растительные организмы, являясь продуцентами, обладают уникальными способностями в биосинтезе различных органических веществ. Используя энергию солнца и элементы неорганической природы, они создают огромное количество соединений, в их числе и витамины. Образующиеся в растительных тканях, они имеют исключительно важное значение и для самого растения. Наблюдается определенная ритмичность в их биосинтезе и расходовании на нужды растения. Известно, что без некоторых витаминов не могут нормально развиваться корни растений, невозможно прорастание семян. Также как и в организме животных у растений витамины выполняют каталитическую функцию. Некоторые из них принимают активное участие в функционировании важных биологических процессов растительного организма. Так, фотосинтез невозможен без участия филлохинона (витамина К₁), каротиноидов. Универсальной защитой против окисленных продуктов обладают такие компоненты антиоксидантной защиты растительных клеток как аскорбиновая кислота, каротиноиды и токоферолы.

Первооткрывателем витаминов был русский ученый Н.И. Лунин. В 1880 г. в экспериментах с мышами им было показано, что в цельном молоке, кроме основных веществ (белков, жиров и углеводов), находятся в небольшом количестве и другие жизненно необходимые соединения. Термин «витамины» был предложен в 1912 г. польским ученым К. Функом, который обозначил ими вещества, присутствующие в пище в незначительных количествах, но играющие важную роль в обмене веществ. Выделенное и изученное им соединение, содержало аминогруппу, что послужило основанием для названия этих веществ витаминами (с латинского – амины жизни). В настоящее время под это определение подпадают лишь тиамин, пиридоксин и цианкобаламин. Все остальные витамины не содержат аминогрупп.

За более чем столетнюю историю витаминологии (науки о витаминах и их биологической роли) выделено и исследовано около 30 соединений обладающих витаминной функцией. При изучении витаминов им сначала давали названия по имени того заболевания, которое вызывает недостаток или отсутствие данного витамина в пище. При этом к названию болезни добавляли приставку анти-. Позже их стали обозначать латинскими буквами. Таким образом, в настоящее время витамины имеют буквенные обозначения, химические названия и названия, характеризующие их физиологическое действие. Они также классифицируются по химической природе или физико-химическим свойствам. Последняя классификация наиболее известна. Так, по физико-химическим свойствам витамины делятся на водо- и жирорастворимые. К водорастворимым относятся аскорбиновая кислота, тиамин, рибофлавин, пантотеновая кислота, пиридоксин, фолиевая кислота, цианкобаламин, никотинамид, биотин; к жирорастворимым – ретинол, кальциферолы, токоферолы, филлохиноны. К витаминоподобным соединениям принадлежат некоторые флавоноиды, липоевая, оротоновая, пагмановая кислоты, холин, инозит.

7.1. Витамины, растворимые в жирах

7.1.1. Витамины группы А

К изучению витамина А приступили в 1909. Его синтез впервые осуществили в 1933 г., а полученное соединение назвали ретинолом. Витамин А существует в форме нескольких витамеров. Из них наиболее распространен А₁.

Каротины широко распространенные в растениях соединения изопреноидной природы, относящиеся к каротиноидам. Лишь некоторые из них могут проявлять А-витаминную активность. В организме животных под действием фермента каротиназы из каротинов образуется витамин А. Наиболее ценным для животных и человека из α -, β - и γ -каротинов растений является β -каротин. Из его одной молекулы могут образоваться две молекулы витамина А₁, в отличие от двух других, которые могут образовывать лишь по одной молекуле витамина А₁. В настоящее время предполагается, что и в растительном организме при деструкции молекул каротинов может образовываться некоторое количество витамина А.

Витамины группы А, как и каротиноиды, легко растворяются в липофильных растворителях. В организме животных витамин А депонируется в печени. В таблице 7.1 представлены некоторые продукты, содержащие витамин А (для растительных продуктов содержание витамина даны в перерасчете, исходя из концентрации каротинов).

Таблица 7.1

Содержание витамина А в некоторых продуктах

Продукт	мг/г
Масло сливочное	12
Абрикосы, томаты	20
Салат и шпинат	25–50
Морковь	90
Жир из печени трески / кашалота	300/60 000

Содержание каротина в растении выше всего в листьях. Синтезируется вместе с хлорофиллом и внутри клеток находится в жирорастворимом состоянии или липидно-белковых комплексах хромопластов и хлоропластов.

В организмах животных и человека витамин А поддерживает в нормальном состоянии эпителиальные ткани, формирующие кожу, слизистые оболочки рта, кишечника, дыхательных путей и др. Витамин А необходим также для созревания сперматозоидов и яйцеклеток. Эта функция аналогична таковой у растений, где только при достаточном количестве каротиноидов осуществляется нормальное прорастание пыльцы и оплодотворение.

Главная роль каротиноидов, а в их числе каротинов, для растительного организма тесно связана, прежде всего, с фотосинтезом. В составе фотосинтетического аппарата каротиноиды выполняют две существенные функции. Одна из них заключается в дополнительном

поглощении световой энергии, что способствует повышению эффективности работы фотосинтетического аппарата. Другая – имеет защитный характер. Принимая от хлорофилла избыток энергии, каротиноиды предохраняют его от фотоокисления, а также они инактивируют опасный для клетки синглетный кислород, образующийся в ходе процесса фотосинтеза. Кроме того, каротиноиды участвуют в фототаксических движениях одноклеточных жгутиковых и верхушек побегов высших растений.

7.1.2. Витамины группы D

Изучение этого витамина начато в 1916 году, синтетическим путем он получен в 1931. Витамин D существует в форме нескольких витамеров. Из них наиболее распространенными являются формы D₂ и D₃. Витамины группы D встречаются только в животном организме. В растениях содержатся стеролы – эргостерол и холестерол, из которых под действием ультрафиолетового облучения образуется витамин D₂ и D₃ (кальциферол). Наиболее важным из этих стеролов является эргостерол, который в большом количестве содержится в дрожжах и плесневых грибах, используемых при промышленном получении витамина D. При облучении эргостерола ультрафиолетом происходит разрыв одного из содержащихся в молекуле ароматических колец (второго кольца).

Действие витамина D в организме животных связано с фосфорно-кальциевым обменом. При недостатке этого витамина наблюдается нарушение нормального отложения фосфата кальция в костях. Основным симптомом дефицита витамина D – рахит. Всасывание кальция в желудочно-кишечном тракте, его перенос и кальцификация костей осуществляется не непосредственно витамином D, а его активным метаболитом, содержащим оксигруппы в 1 и 25 положениях (1, 25-диоксиходекальциферолом).

Наиболее богатыми источниками витаминов группы D являются рыбий жир, печень млекопитающих и птиц (вследствие его способности к депонированию). Летом молоко и полученные из него продукты содержат гораздо больше витамина D, чем зимой (Табл. 7.2). Это объясняется его более активным образованием в летнее время под действием солнечных лучей.

Таблица 7.2

Содержание витаминов группы D в некоторых продуктах

Продукт	мкг/100 г
Жир печени трески	125
Печень животных	0,2–1,2
Масло сливочное летом/зимой	1–2/0,3–0,5
Яичный желток летом/зимой	12,5/3,5
Пивные дрожжи (после облучения УФ)	до 25 000

7.1.3. Витамин E (α -токоферол, антистерильные витамины)

Витамин E был открыт в 1922 году, а его синтез осуществлен в 1938 г. Недостаток этого витамина в пище беременных самок крыс приводил к гибели плода, у самцов крыс при дефиците витамина E наблюдалась тестикулярная атрофия. Антистерильное действие этого витамина послужило основанием для его названия токоферол (*tocos* от греческого потомство, *phero* – несу, *ol* – спирт, каковым это соединение и является). У растений витамин E способствует прорастанию пыльцы.

Витамин E существует, по крайней мере, в восьми различных конфигурациях. Наиболее часто встречаемая форма – d-альфа токоферол. Этот же витамин обладает самой большей биологической активностью по сравнению с другими соединениями группы витамина E. Токоферолы способны выдерживать нагревание до 100 °C, под действием ультрафиолетовых лучей разрушаются.

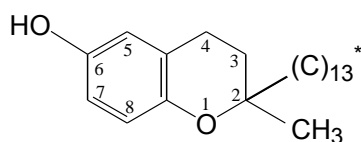


Рис. 7.1. Структура витамина E.

* – положения 4, 8, 12 – метилированные.

По степени метилирования кольца различают:

- 1) триметилтоколы (5, 7, 8 – CH₃);
- 2) диметилтоколы (5,8; 7,8; 5,7 – CH₃);
- 3) монометилтоколы (5; 7; 8 – CH₃)

Значение витамина E не исчерпывается его антистерильными свойствами. Детальное исследование его действия на организм показало его необходимость для нормального функционирования многих тканей. Липофильность углеводородного радикала и способность к окислению гидрохинонового фрагмента придают этому витамину важное место в системе внутриклеточной защиты от продуктов свободно-радикальных окисления. Витамин E – важный внутриклеточный агент, самый сильный из природных антиоксидантов, прежде всего липидов. Реагируя с перекисными радикалами липидов и сами при

этом окисляясь, токоферолы обрывают цепи окисления. Функционируя как структурный компонент биологических мембран и образуя своим углеводородным радикалом молекулярные комплексы с ненасыщенными жирными кислотами витамин Е стабилизирует мембраны (защищая их от окисления). В дыхательной цепи токоферолы переносят водород с цитохрома b на цитохром с. Для всего многообразия токоферолов в организме характерна их способность к обратимому окислению и восстановлению.

Источником витамина Е для человека являются растительные масла, салат, капуста, зерновые продукты, миндаль, арахис. Потребность в витамине Е ничтожно мала. Рекомендуемая норма приема в сутки – 8–10 мг.

Таблица 7.3.

Содержание витамина Е в растительных продуктах

Продукт	мкг/г
Зерно пшеницы	9,0
Мука высшего сорта	0,3
Мука 1-го сорта	2,2
Отруби	32
Пшеничные зародыши	150–300
Подсолнечное масло	350–420

7.1.4. Витамин К (филлохинон) – производные 2-метил, 1,4-нафтохинона

Витамин К – группа соединений, являющихся производными 2-метил, 1,4-нафтохинона и изопреноидов (Рис. 7.2–7.4). Во всех живых организмах витамины этой группы представлены широко. Их витаминная функция у животных связана с участием этих соединений в регулировании процесса свертывания крови.

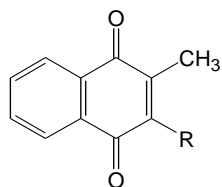


Рис. 7.2. Витамин К (общая структура).

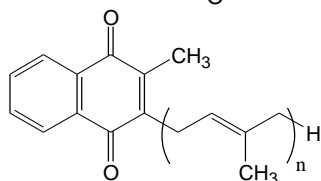


Рис. 7.3. Витамин К₂.

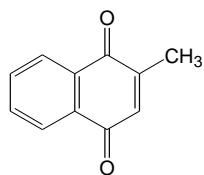


Рис. 7.4. Витамин К₃.

Витамин К является простетической группой фермента, ответственного за синтез в печеночных клетках II, VII, IX и X факторов свертываемости крови; как кофермент участвует в транспорте электронов и окислительном фосфорилировании. Основное назначение витамина К у растений – перенос электронов в процессе фотосинтеза.

Дефицит витамина К у человека и животных наблюдается достаточно редко. При потребности в 50–70 мкг витамина К в день типичный дневной рацион содержит 300–500 мкг. Для человека источником витамина К человека являются томаты, капуста, тыква, зеленые части растений. Наибольшим содержанием отличаются зеленые листовые овощи, дающие от 50 до 800 мкг витамина К на 100 г продукта. Меньшее количество витамина содержится в молоке и молочных продуктах, яйцах, хлебных злаках.

7.1.5. Витамин Q

Группа соединений, являющихся производными бензохинона, по структуре и своей биологической активности близки витаминам Е и К. Для животных характерен убихинон, который был впервые выделен в 1955 г. У растений кроме убихинона, локализованного в митохондриях, выделен пластохинон из хлоропластов (Рис. 7.5–7.7). Бензохиноновый скелет придает витамину Q электронноакцепторные свойства, а полиизопреноидный хвост – липидорастворимость.

Выполнение функций витамином Q связано с переносом электронов в процессах дыхания, фотосинтеза и окислительного фосфорилирования.

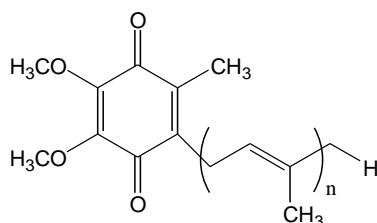


Рис.7.5. Витамины Q₆₋₁₀ (n = 6–10).

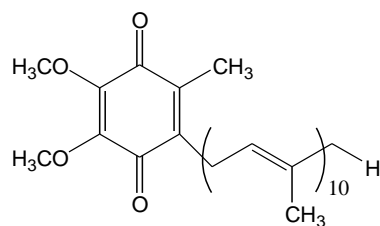


Рис. 7.6. Убихинон Q₁₀.

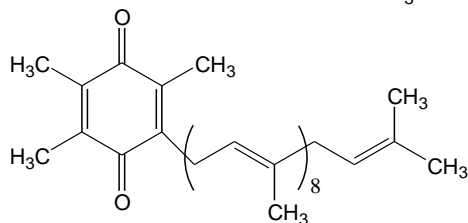


Рис. 7.7. Пластохинон Q₉.

Витамины этой группы широко распространены, в связи, с чем у человека редко наблюдается дефицит витамина Q.

7.2. Водорастворимые витамины

7.2.1. Витамин В₁

Витамин В₁ (тиамин, анейрин, аневрин) является первым выделенным витамином. В 1912 г. польский ученый К. Функ получил его в кристаллическом виде из рисовых отрубей. Добавление тиамин в пищу больным полиневритом приводило к их выздоровлению.

Химическая структура тиамин представлена двумя соединенными друг с другом гетероциклами – пиримидина и тиазола (Рис. 7.8).

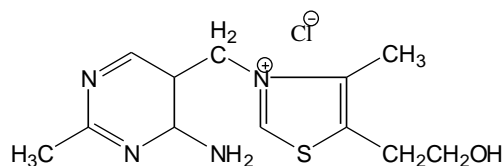


Рис. 7.8. Витамин В₁.

Исключительно важна роль тиамин в обмене веществ всех живых организмов. Тиамин функционирует в живых организмах как необходимый кофермент в метаболизме белков, углеводов и жиров при выработке энергии. Он входит в состав двух групп ферментов – карбоксилаз и дегидрогеназ – цикла трикарбоновых кислот. В составе фермента транскетолазы пентозофосфатного пути участвует в переносе активных альдегидных групп, окисляя глюкозу. Образующиеся только в этих биохимических реакциях, пентозы идут на синтез ДНК

и РНК. В организме животных тиамин необходим для нормальной передачи электрических нервных сигналов, кроме того, есть данные о его антиоксидантных и иммуностимуляторных свойствах.

В живом мире тиамин синтезируется только растениями и микроорганизмами. В растениях может находиться в свободной и связанной форме – в виде тиаминпирофосфата. Источником витамина В₁ для человека являются главным образом продукты из зерновых культур, особенно большое содержание этого соединения в зародышах и оболочке семян. Большим содержанием витамина В₁ отмечаются пекарские и пивные дрожжи (Табл. 7.4).

Таблица 7.4.

Содержание витамина В₁ в пищевых продуктах

Продукт	мкг/г
Пшеничные зародыши	15,6–62
Пшеница	4,5–6
Печень и почки	5,0–6,3
Говядина и баранина	1,7–2
Свежие фрукты и овощи	1–2
Дрожжи хлебопекарные сухие	30
Дрожжи пивные	50

7.2.2. Витамин В₂ (рибофлавин)

Еще одним важным витамином группы В является рибофлавин (Рис. 7.9). Витамин В₂ формирует флавиномононуклеотид (ФМН) и флавинаденидинуклеотид (ФАД), являющиеся коферментами многочисленной группы флавинзависимых дегидрогеназ. В основе биологического действия рибофлавина лежит его способность легко окисляться и восстанавливаться.

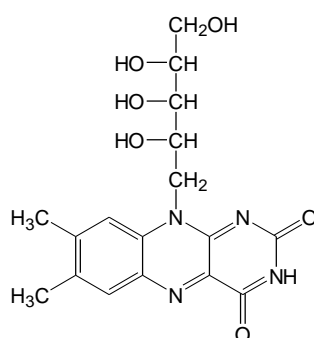


Рис. 7.9. Витамин В₂.

Ферменты, образованные с помощью рибофлавина, регулируют окислительно-восстановительные реакции, принимают участие в

окислении жирных кислот, аминокислот, альдегидов, пуриновых оснований углеводов, а также других субстратов.

Наиболее богаты рибофлавином дрожжи, внутренние органы животных. Для промышленного производства В₂ используют грибок *Eremothecium ashbyii*, способный синтезировать рибофлавин в значительных количествах и выделять его при этом в мицелии в виде кристаллов.

Таблица. 7.5.

Содержание рибофлавина в пищевых продуктах

Продукт	мкг/г
Сухие пивные дрожжи	30
Печень быка	10–25
Молоко	1
Яичный желток	2,5–4
Овощи	0,1–0,5
Пшеница	0,5–1,7

7.2.3. Витамин В₃ (пантотеновая кислота)

Впервые обнаруженный в 1933 г. этот витамин в 1939 г. был получен в кристаллическом виде. Пантотеновая кислота содержится во всех животных, растительных и микробных организмах (греч. Пантотен – повсюду). Однако витамин В₃ синтезируется лишь растениями и микроорганизмами, в том числе и микрофлорой кишечника млекопитающих. Последнее обстоятельство объясняет редко наблюдаемый дефицит этого витамина у человека.

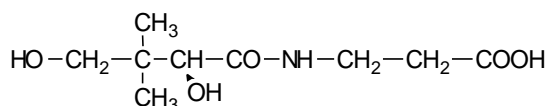


Рис. 7.10. Пантотеновая кислота.

В химическом отношении пантотеновая кислота мало устойчива – под действием кислот и оснований легко гидролизуеться по месту пептидной связи до β-аланина и пантолактона.

Пантотеновая кислота входит в состав ключевого во многих биосинтетических процессах коэнзима А, который катализирует реакции переноса ацетильных фрагментов.

7.2.4. Витамин В₅ или РР (никотиновая кислота, никотинамид)

Никотиновая кислота была синтезирована в 1866 г. из никотина. Однако лишь в 1937 г. было показано, что никотиновая кислота и ее амид (Рис.7.11) являются витаминами. За способность предупреждать пеллагру никотиновая кислота и ее амид получили название витамин РР (по начальным буквам: *preventive pellagra* (итал.) – предотвращающий пеллагру).

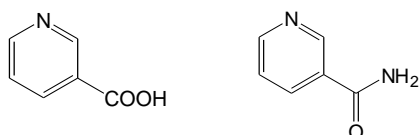


Рис. 7.11. Никотиновая кислота и никотинамид.

Биологическая роль никотиновой кислоты заключается в том, что она формирует активный центр никотинамидных коферментов, входящих в состав окислительно-восстановительных ферментов пиридинового дегидрогеназ, которые катализируют отнятие водорода от окисляющихся при этом органических веществ. Никотиновая кислота и ее амид широко распространены в животных и растительных объектах. Наиболее богаты никотиновой кислотой дрожжи, отруби, пшеничные зародыши и внутренние органы животных.

Таблица. 7.6.

Содержание витамина РР в продуктах

Продукт	мкг/г
Мясо	50–60
Дрожжи	300–400
Пшеница	45–63
Кукуруза	15
Картофель	5–20

7.2.5. Витамин В₆ (пиридоксин, адермин)

Витамин В₆ (пиридоксин) представляет собой группу производных пиридина: пиридоксола, пиридоксаля и пиридоксамина (Рис. 7.12). Продуцируется пиридоксин микроорганизмами и растениями.

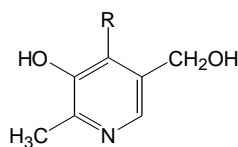


Рис. 7.12. Витамин В₆.
 Пиридоксин R = CH₂OH.
 Пиридоксаль R = CHO.
 Пиридоксамин R = CH₂NH₂.

Активной формой витамина В₆ является пиридоксаль, фосфорилированная форма которого входит в состав целого ряда ферментов белкового обмена. Пиридоксол и пиридоксамин выступают в качестве предшественников пиридоксаля.

Пиридоксальфосфат является коферментом в реакциях декарбоксилирования ряда аминокислот, а также реакций переаминирования аминокислот с кетокислотами, также тесно связан с процессом синтеза и разрушения катехоламинов, гистамина, допамина, γ-аминомасляной кислоты, превращением триптофана в никотиновую кислоту и серотонин.

Наиболее богаты витамином В₆ зеленый перец, дрожжи, печень животных, рисовые отруби, пшеничные зародыши. Нормирование при его потреблении в пищу следующее: 0,02 мг на 1 г белка.

7.2.6. Витамин С (аскорбиновая кислота)

Аскорбиновая кислота (витамин С) самый известный витамин. Участвует в разнообразных биохимических процессах, многие из которых определяются его антиоксидантными свойствами. Аскорбиновая кислота обратимо и легко окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты (Рис.7.13).

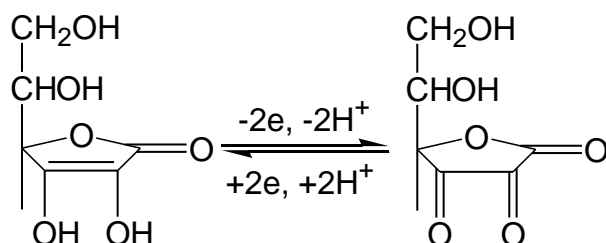


Рис. 7.13. Взаимопревращение аскорбиновой кислоты.

Функционирует совместно с различными ферментами, участвуя в реакциях гидроксилирования, в восстановлении различных субстратов, в регуляции свободно-радикального окисления липидов. В растительном организме действует в комплексе с глутатионом, образуя единую окислительно-восстановительную систему. Для растений характерно нахождение аскорбиновой кислоты, как в свободной, так и в связанной форме, в виде аскорбигена. Последний обладает меньшей физиологической активностью, но более устойчив к физическим и химическим воздействиям. В растениях аскорбиновая кислота синтезируется из глюкозы и галактозы.

Для человека источником витамина С являются продукты растительного происхождения. Особенно богаты аскорбиновой кислотой шиповник, черная смородина, облепиха, лимоны, капуста, красный перец.

Таблица. 7.7.

Содержание аскорбиновой кислоты в растительных продуктах

Продукт	мг/100 г
Капуста	50
Картофель молодой	20–40
Картофель лежалый	7–10
Красный перец	250
Плоды шиповника	1200
Лимон	55
Яблоки северные / южные	20–40 / 5–17
Смородина черная	100–400
Смородина красная	8–16
Хвоя ели и сосны	150–200
Петрушка	150
Клубника	60

7.2.7. Витамин В₉ или В_с
(фолиевая кислота, птеринового витамины)

Фолаты – производные конденсированных пиримидо (4,5)-пиранозинового циклических систем (другое название – птеридины).

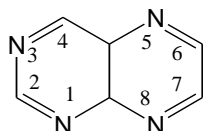


Рис. 7.14. Структура фолатов.
Наиболее важный из них:
– 2-амино, 4-гидроксиптерин.

Активной формой является тетрагидрофолиевая кислота. Она при соединении с соответствующими апоферментами способна к переносу одноуглеродных радикалов (формил, оксиметил, метил, метилен, метенил, формимино).

Кислота получила название фолиевой, так как содержится в листьях зеленых растений. Пищевыми источниками фолатов являются свежие фрукты и овощи, печень, почки, дрожжи. Умеренное количество их содержится в яйцах, мясе, рыбе и молочных продуктах. В растениях большая часть фолиевой кислоты находится в форме конъюгатов с глутаминовой кислотой.

Суточная потребность в фолиевой кислоте у человека составляет примерно 200 мкг.

ГЛАВА 8. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Кроме основных классов веществ, рассмотренных в предыдущих главах, в растениях синтезируется огромное количество химических соединений, которые, казалось бы, не являются столь необходимыми для жизнедеятельности растительного организма. Такие вещества растительного происхождения принято называть “вторичными метаболитами”. Несмотря на то, что эти вещества не участвуют в основополагающих процессах живого организма, их роль в растениях может быть достаточно велика. Особое значение эти вещества играют в жизни человека, находя широкое применение в различных областях промышленности, в медицинской практике, религиозных обрядах и т.д. Биосинтетические способности мира растений огромны. В настоящее время известно около 20 000 веществ, полученных из растений.

Растительные вещества вторичного происхождения систематизированы на основные классы алкалоидов, терпеноидов, фенольных соединений (рис. 8.1).

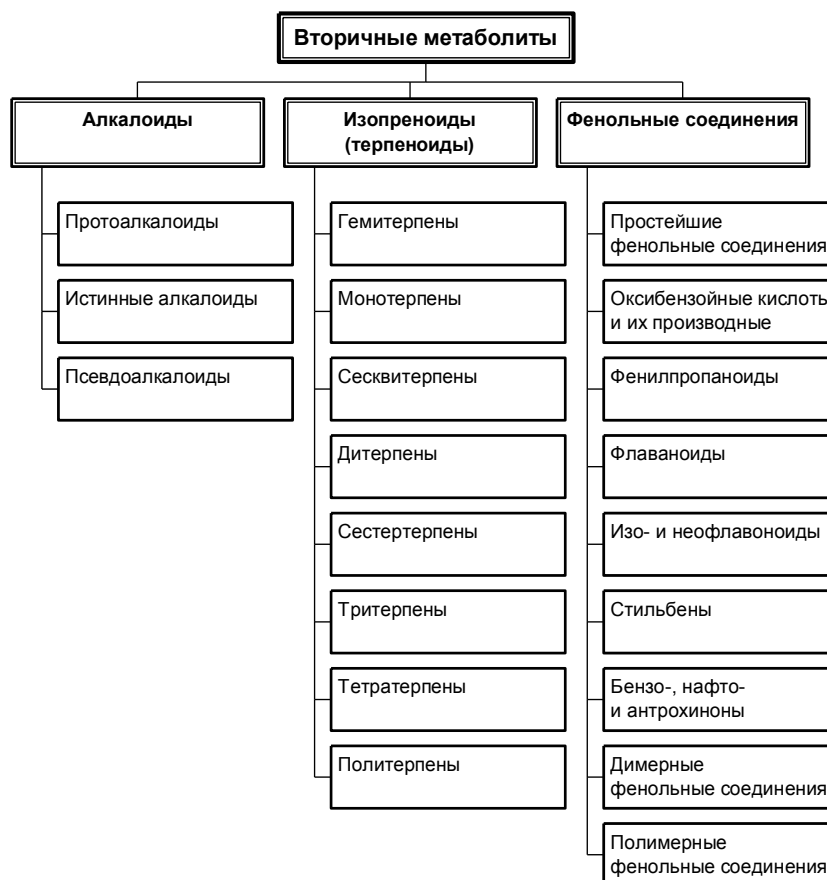


Рис. 8.1.

Кроме этих основных групп выделяют минорные классы растительных веществ вторичного происхождения. К ним относятся такие соединения как непротеиногенные аминокислоты, цианогенные гликозиды, серусодержащие гликозиды (глюкозинолаты), беталины, полиацетиленовые производные, алкамиды, тиофены, а также необычные липиды (жирные кислоты, цианолипиды).

В данной главе будут рассмотрены основные классы “вторичных метаболитов” растений.

8.1. Фенольные соединения

8.1.1. Распространение фенолов в растениях

Синтез различных фенольных соединений и их производных являются характерной особенностью обмена веществ у растений. Среди продуктов вторичного происхождения они наиболее широко распространены и свойственны каждому растению и даже растительной клетке. По данным различных авторов на долю ароматических соединений приходится от 25 до 60 % сухой биомассы растений Земли. Фенольные соединения можно обнаружить в различных органах и тканях растений: корнях, стебле, листьях, цветках, семенах и плодах. Основные места внутриклеточной локализации фенольных соединений – это вакуоли, хлоропласты, а также клеточная стенка. Фенольные соединения классифицируются по числу атомов в углеродном скелете на несколько групп (рис. 8.2).

Простые фенолы распространены не слишком широко. Сам фенол в малых количествах обнаружен в хвое сосны, в составе эфирного масла листьев черной смородины, табака и руты. Пирокатехин найден в листьях тополя и эфедры, чешуе лука. Монометилловый эфир пирокатехина гваякол в значительных количествах содержится в смоле бука. Флороглюцин присутствует в листьях секвойи (*Sequoia sempervirens*) и чешуе лука. Флорин (моноглюкозид флороглюцина) содержится в кожуре плодов некоторых цитрусовых. Катехол находят в листьях *Gaultheria*. Чаше из простых фенолов в растениях встречается гидрохинон и его производные. Свободный гидрохинон был выделен из листьев и коры груши (*Pyrus communis*). Его глюкозид арбутин найден в листьях толокнянки и в ряде растений семейств *Ericaceae*, *Rosaceae* и *Compasitae*. Пирогаллол в небольших количествах найден в шишках секвойи и чешуе лука. В некоторой степени к

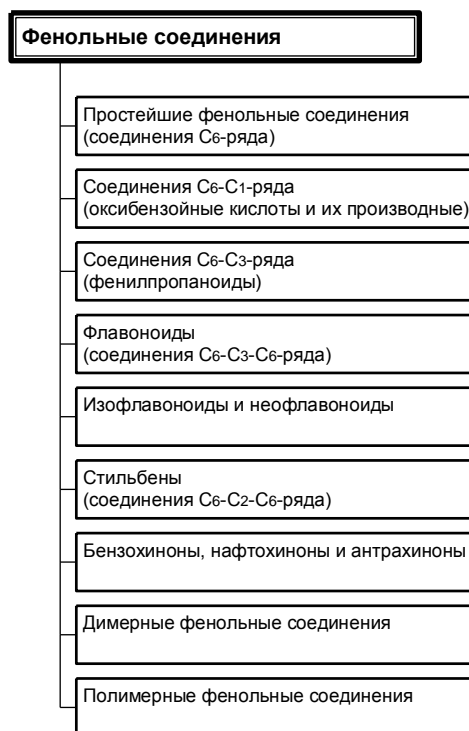
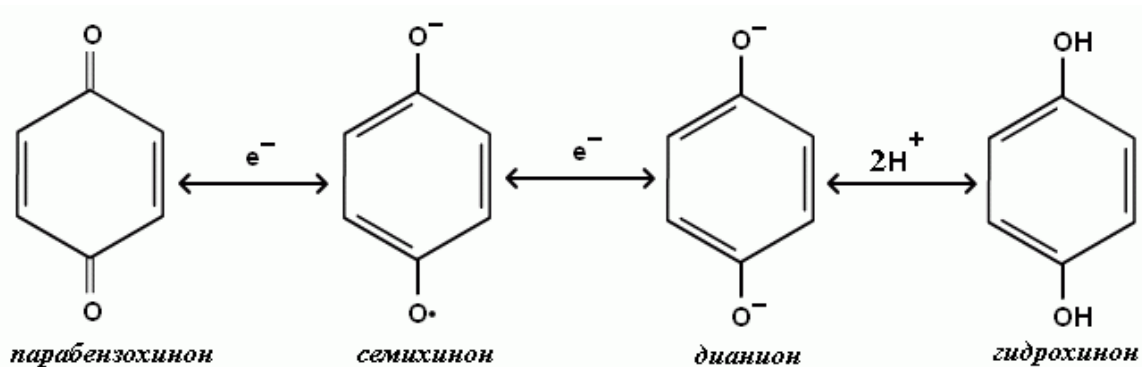


Рис. 8.2.

простым фенолам можно отнести и производные гидрохинона – пластохинон и убихинон, которые играют важную роль в процессе переноса электронов в цепи фотосинтеза и дыхания.



Фенольные кислоты распространены в растениях более широко. Например, ванилиновая, *n*-гидроксибензойная, протокатеховая, галловая, гентизиновая кислоты обнаружены практически у всех исследованных к настоящему времени покрытосеменных растений. Несколько реже встречаются салициловая, сиреневая и *o*-пирокатеховая кислоты. Галловая кислота обычно встречается в полимеризованной форме в

виде растворимого танина. Свободная галловая кислота в небольших количествах присутствует в листьях чайного растения, герани, сумаха (*Rhus typhina*). Специфические производные галловой кислоты тургорины являются фитогормонами, ответственными за опосредованные тургором двигательные функции растений, в частности за закрытие устьиц и сворачивание листьев мимозы (*Mimosa pudica*).

Значительно реже встречаются альдегиды и спирты фенольных кислот. Наиболее известны из них альдегид ванилин (из стручков *Vanilla*), глюкозиды спиртов салицин, салирепозид и ниграцин. Салицин повсеместно распространен в растениях семейства *Salicaceae*. Он был первым природным глюкозидом, выделенным из растений в 1828 г. Бюхнером.

К группе фенольных кислот относятся так называемые лишайниковые кислоты. Орселлиновая кислота является исходным предшественником леканоровой кислоты (депсидное фенольное соединение), одна из кислот синтезируемых лишайниками. Комплекс этих кислот их лишайника *Evernia prunastris* используется в парфюмерной промышленности в качестве душистого начала и фиксатора аромата. Его основным компонентом является эверновая кислота (мометилловый эфир леканоровой кислоты).

К **фенилпропаноидам** – фенольным соединениям С₆-С₃-ряда – относятся оксикоричные кислоты, их производные и кумарины.

Гидроксикоричные кислоты, например *n*-оксикоричная (*n*-кумаровая), кофейная и их метилированные производные феруловая и синаповая кислоты, повсеместно распространены у высших растений. Они встречаются и в свободной форме и в виде разнообразных эфиров. Все четыре оксикоричные кислоты служат биосинтетическими предшественниками большинства всех других фенольных соединений.

Наличие этиленовой связи у оксикоричных кислот придает им способность к цис-транс-изомерии. В обычных условиях в растениях преобладают транс-формы. Под действием света транс-форма переходит в цис-форму. Такая способность оксикоричных кислот имеет важное биологическое значение, т.к. эти две формы резко различаются по своей физиологической реакции. Цис-формы стимулируют рост растений, транс – наоборот, либо не оказывают этого действия, либо вообще ингибируют его. Фотоизомерия связанных с клеточными стенками форм феруловой кислоты может служить механизмом для

трансдукции световой энергии на такие процессы, как транспорт воды, тургорное давление и рост.

В свободном виде оксикоричные кислоты в растениях обычно не накапливаются. Часть из них оказывается вовлеченной в процессы биосинтеза лигнина и флавоноидов. Другая часть – вступает во взаимодействие с сахарами, полисахаридами клеточных стенок, ациклическими и алициклическими кислотами, терпенами, аминами, алкалоидами и некоторыми другими веществами. Они образуют многочисленный ряд производных оксикоричных кислот.

Некоторые продукты восстановления оксикоричных спиртов, например, хавикол, эвгенол, аллилпирокатехин и изоэвгенол, встречаются в растениях в составе эфирных масел.

Кумарины являются производными *o*-кумаровой (*орто*-оксикоричной) кислоты. В свободном виде кумарин в растениях обычно не присутствует. Он образуется в результате ферментативного гидролиза глюкозида кумариновой кислоты. Наиболее богаты им ясменник (*Asperula odorata*) и два вида донника (*Mellilotus alba* и *M. officinalis*). При отщеплении глюкозного остатка кумариновая кислота спонтанно превращается в лактон кумарин. Запах свежескошенного сена характерен именно для легко летучего кумарина, который образуется при повреждении тканей листьев. Производные кумарина широко распространены в растениях и характерны, в частности, для представителей семейств зонтичных (*Umbelliferae*), рутовых (*Rutaceae*), бобовых (*Leguminosae*), пасленовых (*Solanaceae*), сложноцветных (*Asteraceae*) и конско-каштановых (*Hipocastanaceae*). Локализуются в плодах, корнях, коре, цветках, в меньшем количестве – в траве и листьях. Простейших оксикумаринов и их глюкозидированных форм немногим больше 50, также они могут встречаться в форме эфиров с терпеноидами.

Флавоноиды представляют собой чрезвычайно распространенную и наиболее многочисленную группу природных фенольных соединений. В основе их структуры лежит скелет, состоящий из $C_6-C_3-C_6$ углеродных единиц. Многие из флавоноидов придают разнообразную окраску лепесткам, листьям, плодам растений. Фенольные соединения этой группы в большем или меньшем количестве содержатся почти у всех высших растений. Обычно флавоноиды сосредоточены в вакуолях, хотя некоторые из них обнаружены в хромопластах и хлоропластах. В растении локализуются главным образом в листьях, цветках и плодах, реже в стеблях и подземных органах. Многочислен-

ный класс флавоноидов объединяет общность путей их биосинтеза в растениях. Их классификация основывается на степени окисленности (или восстановленности) трехуглеродного фрагмента, положении бокового фенильного радикала, величине гетероцикла и других признаках (рис.8.3).

Основные классы флавоноидов – антоцианидины, флавонолы, халконы и ауруны. Катехины, лейкоантоцианидины, дигидрохалконы, флаваноны и флаванонолы не имеют окраски, всем другим классам она присуща. Наиболее разнообразной и весьма интенсивной окраской обладают антоцианидины, наряду с хлорофиллом и каротиноидами, их гликозиды (антоцианы) являются главными красящими веществами растений. Они придают разнообразную окраску цветкам, ягодам и плодам – от розовой до черно-фиолетовой. Многочисленность антоцианов объясняется как большим числом агликонов, так и числом гликозидных форм (различия касаются и углеводов и мест их присоединения к генину).

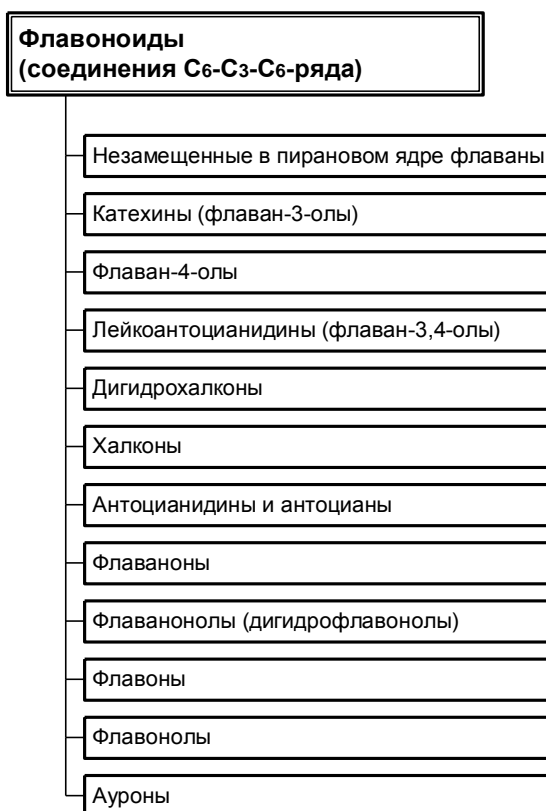


Рис. 8.3.

Широко распространены также ацилированные антоцианы. Чаще всего в качестве ацильных заместителей выступают оксикоричные и оксибензойные кислоты, реже уксусная, малоновая и янтарная. Разнообразная окраска антоцианов объясняется: 1) строением их агликона (увеличение степени их гидроксирования сдвигает их окраску в синюю область спектра, а метилирования – в красную); 2) способностью образовывать комплексы с металлами; 3) адсорбированием на полисахаридах; 4) присоединением желтоокрашенных пигментов (флавонов и флавонолов), оксикоричных кислот и их производных.

Катехины широко распространены в растениях. Их присутствие установлено в большинстве съедобных плодов и ягод (яблоках, грушах, айве, абрикосах, сливе, вишне, персиках, малине, черной смородине и др.). Кроме того, они являются компонентами многих древесных растений. Катехины обнаружены в ели, сосне, кедре, можжевельнике, пихте, иве, дубе, вязе, акации, и других лиственных деревьях. В наибольшем количестве катехины содержатся в молодых побегах чайного растения, ягодах и гроздях винограда, бобах какао и кола. Молодые побеги чайного растения накапливают до 35 % катехинов от сухой массы растительного материала.

Ферментативное окисление катехинов играет ведущую роль при производстве чая. Эти превращения имеют также значение для получения качественной продукции в виноделии, в пищевой промышленности при ферментации плодов какао, при производстве соков из фруктов и ягод, при их консервации. Катехины обладают также самой высокой Р-витаминной активностью по сравнению с другими классами флавоноидных соединений (флавонолы, флавононы), обладающими этими же свойствами.

Класс **флавонов** интересен тем, что среди многочисленных производных обнаружены хлор- и сульфатсодержащие соединения. Фенольные соединения этой группы обладают желтой окраской. Красящее вещество резеды лютеолин в древности использовалось в качестве тканевого красителя.

К желтым красящим веществам, также применявшимся ранее как тканевые красители, принадлежат и **флавонолы**. Это наиболее многочисленный класс фенольных соединений (более 750). У высших растений чаще всего встречается кверцетин, для однодольных – характерны производные кемпферола. Флавонолы в основном встречаются в гликозидированной форме. Самый известный из них рутин (3-

рутинозид кверцетина) входит в состав укрепляющего капилляры средства “Аскорутин”.

Ярко-желтая окраска присуща аурунам, присутствующим в растениях чаще всего в виде гликозидов. Наибольшее распространение имеют в семействах бобовых, астровых и норичниковых.

Среди фенольных соединений класса **изофлавоноидов** и **неофлавоноидов** интересны группы изофлавонов, птерокарпанов и ротеиноидов. Первые широко распространены среди подсемейства *Papilionoideae*. Такие изофлавоны как генистеин, формонетин и кумэстрол обладают эстрогенной активностью. Птерокарпаны, обнаруженные в различных органах растений, выполняют роль фитоалексинов. Встречаются чаще всего в гликозидированном виде. Наиболее известными фитоалексинами птерокарпановой природы являются выделенные из гороха пизатин, фазеоллин из фасоли, медикарпин из люцерны и глицеоллин из сои. Растения родов *Derris*, *Lonchocarpus*, *Tephrosia* и *Mundulea*, произрастающие в тропических областях Азии, Африки и Южной Америки, богаты роденоидами. Местное население использует их в качестве яда для рыб. Один из простейших роденоидов ротенон и его производные обладает инсектицидной активностью. Эти вещества ингибируют активность фермента (дегидрогеназы) в электронтранспортной цепи митохондрий. Для млекопитающих эти соединения менее токсичны.

Стильбены являются группой фенольных соединений $C_6-C_2-C_3$ -ряда. По своим свойствам и биогенетическому происхождению имеют сходство с флавоноидами. Как и последние стильбены образуются комбинацией двух путей биосинтеза – шикиматного и ацетатомалонатного. Немногочисленные представители этого класса обладают антимикробной и фунгицидной активностью. Содержащиеся в древесине хвойных гликозидные формы стильбенов препятствуют делигнификации целлюлозы при производстве бумаги.

Важнейшими представителями класса **бензохинонов**, **нафтохинонов** и **антрахинонов** являются изопреноидные производные *n*-бензохинона – убихиноны и пластохиноны, которые составляют неотъемлемую часть электронтранспортных цепей митохондрий и хлоропластов соответственно. Эти соединения присущи каждому растению. Ацильные производные бензохинона имеют ярко-оранжевую окраску. В растениях они встречаются редко. Антрахиноны встречаются как свободном, так и в виде гликозидов в коре, древесине и корнях цветковых растений. Антрахиноны являются типичными соеди-

нениями для растений из семейства маревых (*Rubiaceae*). Как правило, в тканях растений они содержатся в виде смеси схожих по строению соединений. Вытяжки из растений, содержащих антрохиноны, издавна применялись в качестве красителей, а также в фармации как слабительные средства.

Димерные фенольные соединения включают в себя полифенолы, содержащие главным образом С-С-связь между мономерами. Типичными представителями этого класса являются лигнаны (димеры оксикоричных спиртов). Они широко распространены среди голосемянных и покрытосемянных растений. Их можно выделить из коры, древесины, листьев, корней, плодов различных растений. В древесине в перерасчете на сухую массу их содержание может достигать 30 %. Лигнаны обладают антиоксидантной, антимуtagenной, а также антивирусной, фунгицидной и инсектицидной активностями. Известны также димеры протоантоцианидинов, флавонов и флавонолов.

К полимерным фенольным соединениям, найденным в растениях, относятся дубильные вещества, лигнины и меланины. Дубильными веществами принято называть соединения способные модифицировать шкуру животных, превращая ее в кожу. В результате установления водородных связей между молекулами коллагена и фенольными оксигруппами фенольных соединений образуется устойчивая поперечносвязанная структура кожи, которая и придает ей свойства гидрофобности, эластичности и устойчивости к внешним воздействиям.

Название таннин (дубильное вещество) было предложено Сегеном в 1796 году для обозначения группы соединений, которые используются для дубления шкуры животных при изготовлении кожи. В настоящее время широко используются синтетические дубильные вещества, однако при изготовлении высококачественной кожи применяются природные соединения. Для промышленного изготовления дубильных веществ используется древесина схинопсиса, каштана, эвкалипта, акации, листья сумаха, желуди некоторых видов дуба, корневища тарана дубильного и ревеня. Кроме использования в кожевенной промышленности природные дубильные вещества нашли свое применение в качестве коллоидных стабилизаторов растворов, в качестве пластификаторов в производстве пластмасс и связующих материалов, а также в фармацевтической промышленности. Средняя молекулярная масса природных дубильных веществ составляет 500–4 000, хотя может достигать и 20 000. Оптимальными дубильными свойствами об-

ладают соединения с молекулярной массой от 500 до 3 000, содержащие большое количество гидроксильных групп, необходимых для образования эффективных перекрестных связей с белками кожи. По способности к гидролизу дубильные вещества делятся на две группы. Гидролизуемые дубильные вещества объединяют галлотаннины и эллаготаннины.

К галлотаннинам относятся сложные эфиры сахара и галловой кислоты. Одним из наиболее известных представителей является китайский таннин (галлотаннин или дубильная кислота). Его главный источник листья и галлы на листьях растения сумаха (*Rhus semialata*). Китайский таннин применяется в медицине в виде вяжущего средства при ожогах и при желудочных заболеваниях, а также используется в кожевенной промышленности. Известен также турецкий таннин из галлов на листьях дуба (*Quercus infectoria*). Его применение в медицине аналогично китайскому таннину.

Эллаготаннины (эллаговые дубильные вещества) распространены более широко, чем галлотаннины. Они встречаются в 75 семействах двудольных растений. В качестве промышленных источников эллаговых дубильных веществ применяют желуди дуба, плоды терминалии, плоды цезальпии, а также кору дуба и испанского каштана.

Образование лигнинов свойственно всем сосудистым растениям. Их синтез и включение во вторичную клеточную стенку растений, вышедших на сушу, стали важным эволюционным шагом, приведшим к формированию современной наземной растительности. По своей химической природе лигнины представляют собой нерегулярные трехмерные полимеры фенольной природы. В качестве их предшественников выступают оксикоричные спирты. Под действием пероксидазы клеточных стенок и образующейся перекиси водорода оксикоричные спирты окисляются до феноксильных радикалов. Последние произвольно без участия ферментов полимеризуются. При этом фибриллы целлюлозы и гемицеллюлозы вовлекаются в образование клеточной стенки. Так, в древесине хвойных пород клеточная стенка на 20–35 % состоит из лигнина, на долю целлюлозы приходится 40 % и на долю гемицеллюлозы – 30%. Лигнины не являются веществами с определенным составом. Даже в одном растении, взятые из разных его частей, они имеют различия. Это свойственно также и разновозрастным растениям одного вида.

К наименее изученной группе полимерных фенольных соединений относятся *меланины*. Наибольшее распространение имеют в жи-

Рис. 8.4. Схема образования шикимовой кислоты

Из шикимовой кислоты могут образовываться оксибензойные кислоты, в частности *p*-оксибензойная, протокатеховая и галловая. Однако основным путем – превращение шикимовой кислоты в префеновую и затем синтез ароматических аминокислот фенилаланина и тирозина. При этом из шикимовой кислоты образуется 5-фосфошикимовая кислота, а затем через несколько стадий – префеновая кислота (рис. 8.5.). На стадии префеновой кислоты пути биосинтеза расходятся. По первому пути идет синтез фенилпировиноградной кислоты, а по другому – *n*-оксивиноградной кислоты.

При аминировании двух последних веществ образуются фенилаланин и тирозин. Данные аминокислоты могут участвовать в биосинтезе молекул белков и некоторых групп алкалоидов. При дезаминировании аминокислот в присутствии ферментов – фенилаланин-аммиаклиазы и тирозин-аммиаклиазы образуются транскоричная и транс-гидроксикоричная кислоты. Из коричных кислот с помощью гидроксилирующих и метоксилирующих ферментов синтезируются соединения фенилпропанового ряда – оксикоричные кислоты.

Оксикоричные кислоты представляют собой центральное звено синтеза всех фенольных соединений клетки. *O*-кумаровая кислота является предшественником кумаринов. Оксикоричные кислоты могут образовывать конъюгаты. Прежде всего с сахарами, однако основная масса этих кислот взаимодействует с *CoA*, образуя *CoA*-эфиры оксикоричных кислот, необходимые для синтеза лигнинов и флавоноидов.

При синтезе флавоноидов *CoA*-производные оксикоричных кислот взаимодействуют с тремя молекулами малонил-*CoA* с образованием халкона. Реакцию катализирует фермент халкон-синтаза. Образовавшийся халкон легко преобразуется в флавон, а затем в результате реакций гидроксилирования, окисления и восстановления синтезируются разнообразные флавоноиды.

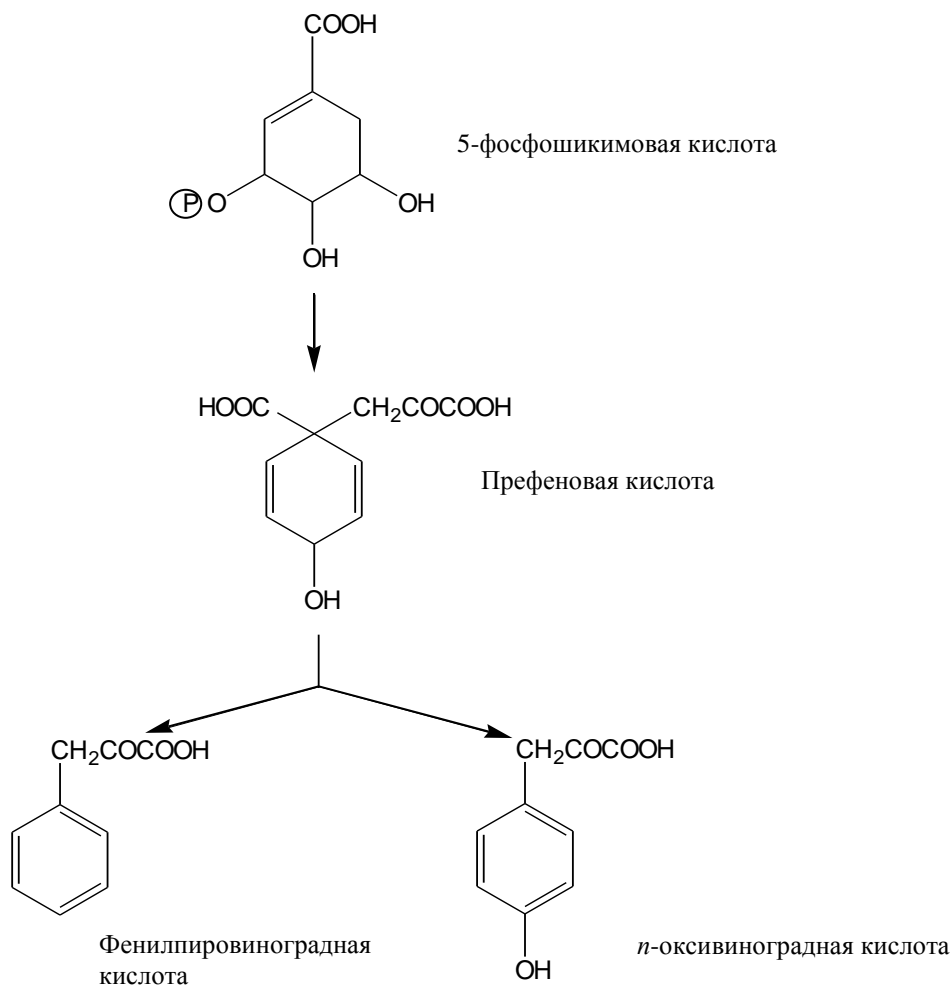


Рис. 8.5. Схема начальных стадий шикиматного пути биосинтеза фенольных соединений.

В клетках растений имеется 2 шикиматных пути синтеза флавоноидов: 1 – в пластидах, 2 – в цитозоле.

Второй путь – ацетатно-малонатный – связан с промежуточным синтезом поликетометиленовых (поликетидных) предшественников. Исходный продукт – ацетил-СоА образуется в результате гликолиза сахаров – при участии карбоксилазы и АТФ в присутствии ионов Mn^{2+} превращается в малонил-ацетил-СоА. Таким путем при постепенном наращивании углеродной цепи возникает поли-β-кетометиленовая це-

почка. Дальнейшая циклизация поликетидной цепи приводит к образованию различных фенольных соединений. Ацетатно-малонатный путь биосинтеза фенольных соединений широко распространен у грибов, лишайников и микроорганизмов. У высших растений он обычно реализуется в сочетании с шикиматным путем в биосинтезе флавоноидов и антрахинонов. Опыты с мечеными по углероду C^{14} продуктами показали, что фенилпропановый скелет (кольцо В и трехуглеродный фрагмент) происходит от *n*-кумаровой кислоты, которая получается шикиматным путем. С другой стороны, кольцо А синтезируется по ацетатно-малонатному пути из трех молекул малонил-СоА.

Биосинтез некоторых фенолов может осуществляться иначе. Некоторые ароматические соединения изопреноидной структуры, являющиеся компонентами эфирномасличных растений (тимол, карвакрол, эвгенол и др.), образуются из мевалоновой кислоты через диметилаллилпирофосфат с последующей стадией ароматизации шестичленных колец.

8.1.3. Функции фенольных соединений в растениях

Высокое разнообразие, встречаемых фенольных соединений в растениях, предполагает и существование множества, выполняемых ими функций. Мы не будем рассматривать их подробно в связи с ограниченным объемом данного курса и сошлемся на обзор (Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях. – М.: Наука. 1993), в котором подробно излагаются практически все аспекты функционального значения этих соединений в жизни растений. М. Н. Запрометов условно разделяет все функции фенольных соединений на две большие подгруппы. Одна объединяет те из них, которые выполняют широко распространенные в растительном мире фенольные соединения (рис. 8.6.).

Ко второй подгруппе отнесены, по своей сути, более специализированные функции, присущие фенольным соединениям специфического строения (рис. 8.7.).

Говоря о некоторых других функциях фенольных соединений следует указать на способность эндогенно ингибировать прорастание семян, также на целый ряд экологических функций, связанных с взаимоотношением растений как друг с другом, так и с микроорганизмами, грибами, животными.

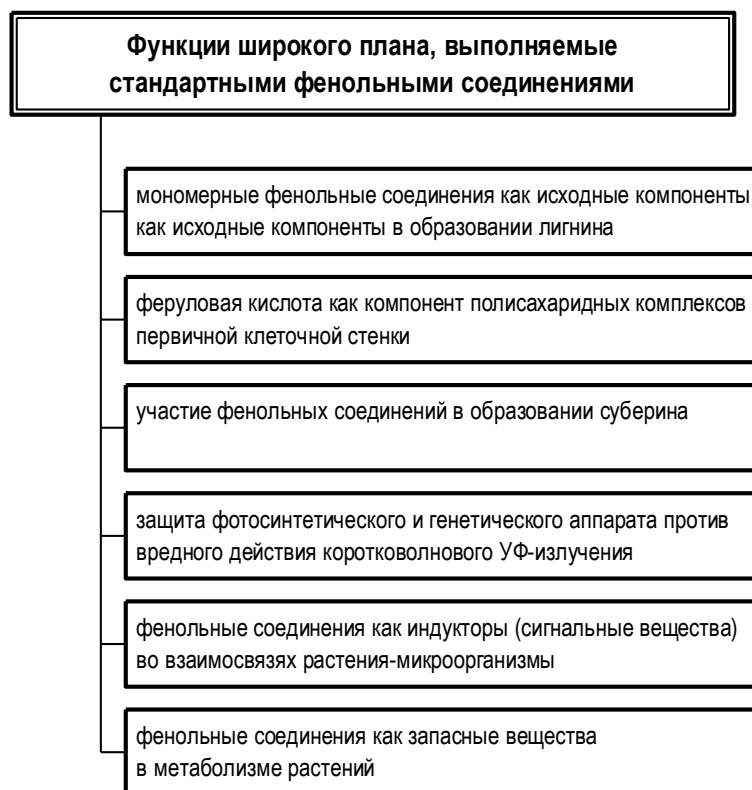


Рис. 8.6.

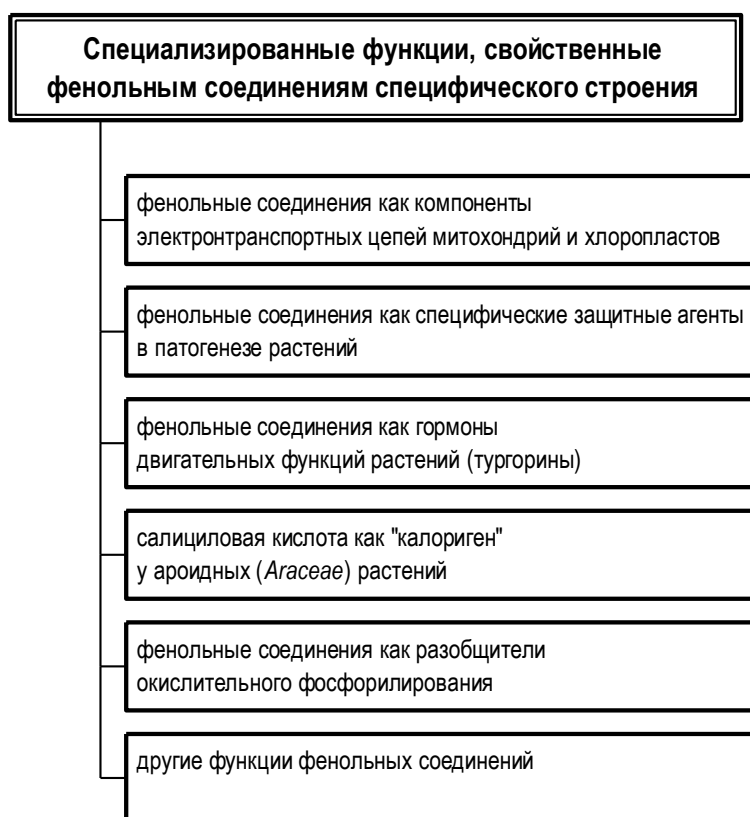


Рис. 8.7.

8.2. Алкалоиды

Алкалоиды представляют собой еще одну большую группу “вторичных метаболитов” растений. В настоящее время уже открыто более 10 000 различных алкалоидов. Многие из них обладают важными фармакологическими свойствами и широко применяются в качестве лекарственных средств. Всем известные тонизирующие напитки (чай, кофе, какао) воздействуют на центральную нервную систему, благодаря наличию в них алкалоидов. Некоторые алкалоиды применяются в сельском хозяйстве как инсектициды. Наиболее широко алкалоиды распространены среди покрытосеменных (особенно богаты семейства маковых, пасленовых, бобовых, кутровых, мареновых, лютиковых, логаниевых и других).

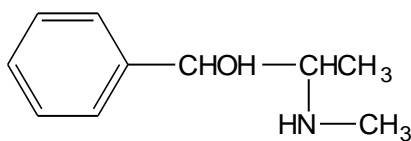
Алкалоиды накапливаются главным образом в четырех типах тканей: 1 – в активно растущих тканях, 2 – в эпидермальных и гипо-

дермальных тканях, 3 – в обкладке сосудистых пучков, 4 – в латексных сосудах. Чаще всего алкалоиды накапливаются не в тех тканях, в которых синтезируются. Так, например, никотин синтезируется в корнях табачного растения, а затем переносится и запасается в листьях. В растительной клетке алкалоиды находятся в вакуолях.

Все алкалоиды содержат азот, чаще всего в составе гетероциклического кольца. Большинство алкалоидов обладают основными свойствами, что следует из их названия (от арабского *alkali* – щелочь и греческого *eidos* – вид, подобный). Четкой номенклатуры алкалоидов пока нет, но алкалоиды, предшественниками которых являются аминокислоты, с N-гетероциклическими кольцами называют истинными алкалоидами, а без N-гетероциклических колец – протоалкалоидами. Все остальные алкалоиды относятся к группе псевдоалкалоидов, их углеводородный скелет имеет терпеноидное происхождение. К ним принадлежат стероидные и терпеноидные алкалоиды.

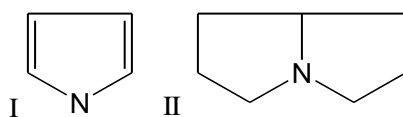
Кроме того, в фармакогнозии применяется классификация, предложенная акад. А. П. Ореховым, которая основана на строении азотсодержащих гетероциклов:

1. Алкалоиды с азотом в боковой цепи.

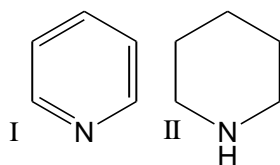


эфедрин (фенилметиламинопропанол)

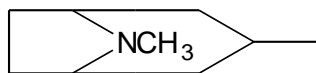
2. Производные пирролидина (I) и пирролизидина (II).



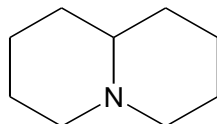
3. Производные пиридина (I) и пиперидина (II).



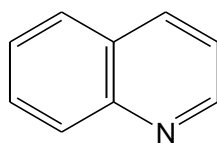
4. Алкалоиды с конденсированными пирролидиновыми и пиперидиновыми кольцами (производные тропана).



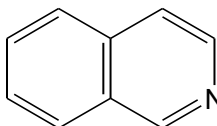
5. Производные хинолизидина.



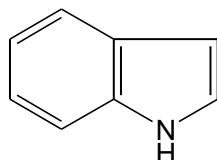
6. Производные хинолина.



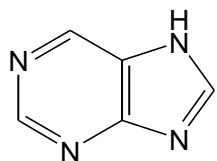
7. Производные изохинолина.



8. Производные индола.



9. Производные пурина.



10. Стероидные алкалоиды.

К ряду протоалкалоидов относятся:

1. алифатические алкалоиды (например, сферофизин из *Sphaerophysa salsula*),

2. фенилалкиламины – самая большая группа – представители: эфедрин из *Ephedra equisetina* и капсаицин из *Capsicum annuum*,
3. колхициновые алкалоиды обнаружены только в семействах лилейных и ирисовых, например, колхамин и колхицин из *Colchicum speciosum*.

Алкалоиды дигидроиндольные (беталаины) являются единственной пигментной группой алкалоидов. К ним относятся бетацианины и бетаксантины. Первые придают растениям красно-фиолетовую окраску, вторые – желтую. Беталаины имеют широкое распространение в семействах кактусовых, маревых и др. В растениях содержатся в вакуолях в виде гликозидов. Наиболее известен бетанидин, выделенный из корней столовой свеклы. Предшественниками дигидроиндольных алкалоидов при их биосинтезе выступают две аминокислоты пролин и тирозин.

Относящиеся к истинным алкалоидам, *индольные алкалоиды* являются среди них самой многочисленной группой. Насчитывают около 900 представителей. Индольными алкалоидами наиболее богаты сем. кутровых, маревых, логаниевых и бобовых. Биосинтетическим предшественником алкалоидов этой группы является триптофан. Известные представители – стрихнин, винбластин, резерпин, аймалин – применяются в медицине. Все индольные алкалоиды обладают высокой токсичностью.

Алкалоиды *изохинолиновые* – вторая по численности после индольных алкалоидов группа истинных алкалоидов. В качестве предшественников в их биосинтезе выступают аминокислоты фенилаланин и тирозин. Особенно богаты изохинолиновыми алкалоидами растения из семейств маковых, лютиковых, барбарисовых, рутовых и др. Алкалоиды этой группы весьма разнообразны по строению, различаются по степени гидрирования основного гетероцикла, а также присоединением дополнительных колец к изохинолиновому скелету. Известные представители: морфин, кодеин и папаверин из мака снотворного (*Papaver somniferum*), сангвинарин и хелеритрин из чистотела большого (*Chelidonium majus*), берберин из барбариса обыкновенного (*Berberis vulgaris*), алкалоиды кураре из растений родов *Shrychnos* и *Chondrodendron*.

Небольшой по численности группой среди истинных алкалоидов являются *пирролидиновые алкалоиды*. К ним относятся никотин, гиосциамин, атропин, скополамин, кокаин и др. В качестве биосинтетиче-

ского предшественника пирролидиновых алкалоидов выступает аминокислота орнитин.

К широко распространенной группе истинных алкалоидов принадлежат *пиперидиновые* и *пиридиновые алкалоиды*. Они обнаружены в растениях из 51 семейства. Эта группа алкалоидов происходит из пролина и лизина.

Пирролизидиновые алкалоиды насчитывают около 200 оснований. Они выделены из растений 12 семейств. Наибольшее их число встречается в семействах сложноцветных, бурачниковых, бобовых растений. Пирролизидиновые алкалоиды происходят из орнитина.

Пуриновые алкалоиды насчитывают в своем составе лишь 11 оснований. Широко известны за свои тонизирующие свойства теофиллин, теобромин и кофеин, содержащиеся в листьях чая (*Camellia sinensis*), семенах кофейного дерева (*Coffea arabica*, *C. canephora*, *C. liberica*) и шоколадного дерева (*Theobroma cacao*). Предшественником пуриновых алкалоидов выступает гистидин.

Алкалоиды хиназолиновые включают около 50 представителей и встречаются в растениях семейств акантовых, рутовых, парнолистниковых и других (всего 9 семейств). Происходят из антралиловой кислоты.

Хинолизидиновые алкалоиды насчитывают около 200 оснований. К наиболее богатым семействам, в которых обнаружены эти алкалоиды, относятся бобовые, маревые, мареновые, барбарисовые и лютиковые. Биосинтетическим предшественником для хинолизидиновых алкалоидов выступает аминокислота лизин.

Группа *псевдоалкалоидов* объединяет стероидные и терпеноидные алкалоиды. К первым относятся соединения, в основе структуры которых лежит скелет циклопентанопергидрофенантрена, связанный с гетероциклической системой. Кроме того, в молекулу может быть включена углеводная часть, что послужило основанием для второго названия этой группы – гликоалкалоиды. В своих свойствах гликоалкалоиды сочетают признаки стероидных сапонинов и алкалоидов. Известно около 350 представителей, встречающихся исключительно в растениях семейств пасленовых, лилейных, самшитовых, кутровых и симарубовых. Терпеноидные алкалоиды примечательны тем, что они построены по “изопреновому” правилу. Остатки терпеноидов, входящие в их состав, относятся к моно-, сескви-, ди- и тритерпеноидам. Чаще всего встречаются дитерпеновые алкалоиды. Их находят в 11

семействах, больше всего у представителей семейства лютиковых. Из растений этих семейств выделено около 120 алкалоидов.

Синтез алкалоидов тесно связан с азотным обменом. Такие аминокислоты, как орнитин, лизин, фенилаланин, триптофан, тирозин, антраниловая кислота, гистидин являются предшественниками истинных алкалоидов и протоалкалоидов. В результате вторичных превращений из этих аминокислот под влиянием ферментов синтезируются алкалоиды различных структур. При биосинтезе истинных алкалоидов и протоалкалоидов, по существу, происходит включение аминокислоты целиком в молекулу алкалоида. Псевдоалкалоиды носят в основном изопреноидный характер, и их биосинтез идет по пути образования терпеноидов. Азот в составе псевдоалкалоидов имеет не аминокислотное происхождение.

Функции алкалоидов у растений к настоящему времени окончательно не выяснены. Бесспорно лишь их экологическое значение как химических соединений, защищающих растения от поедания животными. Кроме того, в литературе указывается на роль алкалоидов в ряде биохимических и физиологических процессов. Их участие возможно в окислительно-восстановительных процессах растительной клетки. Функция в растениях может также заключаться в стимулировании и регуляции обмена веществ.

8.3. Гликозиды

Гликозиды широко распространенные природные соединения, распадающиеся под влиянием кислот, щелочей или ферментов на углеводную часть и агликон (генин). Гликозидная связь между сахаром и агликоном может быть образована с участием атомов O, N или S (соответственно, O-, N- или S-гликозиды), а также за счет C-C атомов (C-гликозиды). Наибольшее распространение в растительном мире имеют O-гликозиды.

В целом, некоторыми авторами гликозиды не рассматриваются как отдельный класс веществ вторичного происхождения, поскольку гениновая часть гликозидов может быть различной природы. Это нашло свое отражение в представленной классификации гликозидов по типу агликона.

Тиольные гликозиды (S-гликозиды, глюкозинолаты) содержат в своем составе тиоцианатные, изотиоцианатные, сульфо- и неорганические агликоны. При гидролизном распаде образуют соответствующую

щие сахара и меркаптаны. Тиольные гликозиды широко представлены в растениях семейства крестоцветных (*Cruciferae*), реже в семействах луковых и настурциевых. Известны синигрин, выделенный из семян черной горчицы и корней хрена, синальбин из семян белой горчицы и глюкотропеолин из садовой настурции. Глюкозинолаты (гликозиды горчичного масла) найдены также у некоторых представителей семейств *Capparidaceae*, *Moringaceae*, *Resedaceae*, *Euforbiaceae*. При растирании листьев этих растений возникает характерный запах горчичного масла, которое образуется при ферментативном расщеплении глюкозинолатов. В растениях глюкозинолаты содержатся в виде солей с щелочными металлами, чаще всего с калием.

Цианогенные гликозиды (агликон – производные гидроксинитрилов, содержащие в своем составе синильную кислоту) широко распространены в растительном мире, и часто содержатся в семенах. Примеры выделяемых цианогенных гликозидов: амигдалин из горького миндаля, дуррин из сорго и лотузин из *Lotus arabicus*. Цианогенные гликозиды при действии некоторых ферментов способны выделять синильную кислоту.

Фенольные гликозиды, при гидролизе которых образуются различные типы фенольных соединений: арбутин (образуется гидрохинон), салицин (орто-гидроксибензиловый спирт), хелицин и спиреин (салициловый альдегид), геин (эвгенол) и т.д.

Антрагликозиды, которые включают гликозиды гидроксиантрахинонов и антрахинонов, встречаются во многих видах растений. Чаще всего в семействах мареновых, гречишных, крушиновых, бобовых, лилейных, зверобойных. Антрагликозиды применяются как слабительное, а также в качестве сырья для получения красителей. Примерами служат барбалоин из алоэ, франгулин из коры крушины, полигонин из *Polygonum sieboldi* (горца), реохризин из корней китайского ревеня.

Кардиотонические (сердечные) гликозиды встречаются у представителей 13 семейств. Обладают важным фармакологическим свойством – стимулируют работу сердца. Кардиотонические гликозиды используются при лечении различных сердечных заболеваний. Агликоны кардиотонических гликозидов представлены стероидами – производными циклопентанпергидрофенантрена. Наиболее важными являются гликозиды из наперстянки (*Digitalis*) – дигитоксин, гитоксин и гиталин. Известно применение вытяжки из семян растений рода *Strophanthus* африканскими племенами в качестве яда для стрел. Экс-

тракт содержит гликозиды, производные строфантидина или строфанидола. В современной медицинской практике в очищенной виде входят в состав кардиотонических препаратов.

Кроме отличий гениновой части гликозидов, они могут отличаться и строением сахарной цепи. В случае когда углеводные компоненты представлены моно-, ди- и олигосахаридами, соответственно, и гликозиды называются монозидами, диозидами и олигозидами.

8.4. Терпены и терпеноиды

8.4.1. Распространение терпеноидов у растений

Огромную группу веществ растительного происхождения составляют терпеноиды. В основе строения этих соединений лежит изопреноидная единица (C_5H_8). Терпеноиды (изопреноиды) классифицируются в зависимости от количества изопреноидных единиц (рис. 8.7.). По своей численности превосходят все другие группы растительных веществ вторичного происхождения. В растениях терпеноиды встречаются в свободном виде, либо в виде спиртов, альдегидов и кислот.

Для жизни растительных организмов терпеноиды играют существенную роль. Приведем лишь два примера. Фотосинтез невозможен без хлорофиллов и каротиноидов (и те и другие являются производными терпеноидов), играющих ключевые роли в процессе преобразования солнечной энергии в энергию химических связей. Для роста и развития растений необходимы гормоны, многие из которых также относящихся к этой группе веществ.

Единственный свободный *гемитерпен*, широко распространенный у растений, – изопрен. Он присутствует в растениях в малых количествах. В растениях обнаружены гемитерпены, связанные с нетерпеноидными компонентами, они проявляют цитокининовую активность.

Монотерпены широко распространены у высших растений. Монотерпены часто содержатся в особых секреторных железках как важные компоненты эфирных масел (например, у мяты). Из-за присущего им сильного аромата монотерпены используются в парфюмерной промышленности.

Сесквитерпены представляют собой самую большую группу среди известных терпенов. В растительном мире распространены очень широко. Встречаются в виде спиртов, кетонов, альдегидов,

сложных эфиров, но чаще всего в виде лактонов. По разнообразию типов и многочисленности образующихся сесквитерпенов наиболее выделяются порядки *Magnoliales*, *Rutales*, *Cornales*, *Asterales*. Сесквитерпены часто встречаются вместе с монотерпенами в эфирных маслах. Известны нелетучие сесквитерпены – ацилглицеролы (ацилглицериды), эфиры и алкалоиды.

Дитерпены насчитывают свыше 500 представителей. Широко распространен как компонент хлорофилла ациклический спирт фитол. Дитерпены могут образовывать различные циклические соединения. К тетрациклическим производным дитерпенов относятся гибберилины. Дитерпены входят в состав различных смол. В них они представлены кислотами (резиноловые кислоты), спиртами (резинолы) и углеводородами (резены).

К **тритерпенам** относится широко распространенный в растениях сквален. Его производные представлены многочисленным классом тетра- и пентациклических соединений – растительных стеролов. У тритерпеноидных и стероидных сапонинов, а также кардиотонических гликозидов, агликоны представлены пентациклическими или тетрациклическими углеводородами.

К **тетратерпенам** относятся растительные пигменты желтого, оранжевого и красного цвета (каротиноиды). В настоящее время известно около 500 структур каротиноидов. Подразделяются на две группы: незамещенные углеводороды – каротины и кислородсодержащие каротиноиды – ксантофиллы. Каротиноиды широко распространены в растениях, локализуются в хлоропластах и хромопластах. Их защитная роль весьма существенна в выживании хлоропластов на свету в аэробных условиях, участвуют также в улавливании света при фотосинтезе. К другим важным функциям, выполняемым каротиноидами в растении, следует отнести их участие в процессах роста и дыхания, переносе активных форм кислорода, участие в окислительно-восстановительных реакциях. Среди огромного числа каротиноидов наибольшее распространение имеют α -, β -, γ -каротины, ликопин, зеаксантин, виолаксантин, флавоксантин.

Политерпены представляют собой полимеризованные углеводороды, построенные из “изопреновых единиц” с молекулярной массой более 4 000. К ним относятся такие, широко применяемые в промышленности, природные полимеры как каучук и гутта. Каучук используется при производстве высококачественной резины. Из гутты получа-

ют гуттаперчу, служащую материалом для изготовления изоляции подводных кабелей и используемую также при производстве клея.

Каучук является высокомолекулярным полиизопреном (примерно 1 500–6 000 изопреновых остатков) с молекулярной массой 1×10^5 – 4×10^6 . Образуется каучук в латексе около 2 000 представителей из 300 родов покрытосеменных растений. Однако для промышленного производства значение имеют лишь те из них, что накапливают значительные количества каучука. Все каучуконосные растения в зависимости от места содержания каучука делят на латексные (в млечном соке), паренхимные (в паренхиме стеблей и корней) и хлоренхимные (в зеленых тканях молодых побегов и листьях). В настоящее время 95 % мирового производства каучука приходится на гевею бразильскую (*Hevea brasiliensis*). Деревья этого вида не только в большом количестве накапливают каучук, но и легко его отдают. У гевеи латекс, содержащий частички каучука, накапливается в специальных клетках или сосудах, называемых кольцевыми млечниками. Наличие сосудов, которые соединяют соседние млечники, позволяет при подсочке деревьев добиться максимальной отдачи латекса. Среди растений, произрастающих на территории бывшего СССР, к каучуконосным относятся два вида из семейства сложноцветных кок-сагыз (*Taraxacum kok-saghyz*) и тау-сагыз (*Scorzonera tau-saghyz*). Предполагалось использовать эти два вида для собственного промышленного производства природного каучука.

Гутта представляет собой близкий по составу и строению к каучуку полиизопрен. Различия касаются молекулярной массы, у гутты она меньше, а также строения. Если у каучука цепочка имеет цис-конфигурацию, то гутта – транс-конфигурацию. Гутта образуется в деревьях рода *Palaquium* (гваюла), растущих в Малайзии. У гваюлы нет млечников, поэтому для сбора гутты необходимо срубить дерево. Такой варварский способ добычи привел к вымиранию *Palaquium gutta*. В настоящее время промышленным источником гутты служит пустынный кустарник – гваюла серебристая.

Чикл – смесь относительно низкомолекулярных цис- и транс-1,4-полипrenoидов с растворимыми в ацетоне смолами – получают из *Achras sapota*. Применяется в качестве первоначальной основы жевательной резинки.

8.4.2. Биосинтез терпеноидов

Еще в 1887 г. Валлах (Wallach) предложил основное “изопреновое правило” – многие природные соединения построены их изопреновых углеродных единиц и, следовательно, образуются, вероятно, путем изомеризации изопрена. Эти идеи расширил Ружичка (Ruzicka), сформулировав их как биогенетическое изопреновое правило. Ружичка предположил, что все терпеноиды синтезируются из предшественника, названного “активным изопреном”. Это предположение нашло подтверждение, когда Линен (Lipen) идентифицировал это вещество как изопентенилпирофосфат. Основным же предшественником при биосинтезе терпеноидов служит ацетил-СоА. Последний в результате двух ферментативных реакций превращается в мевалоновую кислоту, которая занимает ключевое положение в биосинтезе терпеноидов и является первым продуктом реакций, свойственных исключительно метаболизму изопреноидов. Из мевалоновой кислоты в конечном итоге образуется изопентенилпирофосфат. Образование терпеноидов в растительных организмах может быть представлено в виде схемы (рис. 8.8.).



Условные обозначения: ИППФ – изопентенилпирофосфат, ДМАПФ – диметилаллилпирофосфат,

ГПФ – геранилпирофосфат, ФПФ – фарнезилпирофосфат, ГГПФ – геранилгеранилпирофосфат.

Рис. 8.8. Основные пути образования терпеноидов.

Изопентенилпирофосфат при действии фермента изопентенилпирофосфатизомеразы, которая сдвигает двойную связь, может образовывать изомерное соединение диметилаллилпирофосфат. Одна молекула ДМАПФ служит акцептором для одной молекулы ИППФ. Образование терпенов происходит путем присоединения остатков ИППФ к растущей цепи изопреноида или к молекуле ДМАПФ.

8.5. Эфирные масла и смолы: локализация и функции в растениях

Рассмотрев различные группы изопреноидов, следует еще раз вернуться к ним, чтобы рассказать о таких сложных в компонентном отношении выделениях растений как эфирные масла и смолы. Эфирными маслами называют смесь душистых веществ вырабатываемых растениями. Основными их компонентами являются моно-, сескви- и ароматические терпеноиды. В их состав могут входить также дитерпеноиды, производные фенилпропана и различные кислородсодержащие соединения, представленные спиртами, альдегидами, кетонами, кислотами, сложными эфирами, лактонами и т.д. В растениях эфирные масла накапливаются в специальныхместилищах различных органов – цветках, плодах, листьях, корнях, древесине. Могут находиться как на поверхности (экзогенныеместилища) так и внутри (эндогенные) тканей. К экзогеннымместилищам относятся *железистые пятна, железистые волоски и желёзки*. Локализованные внутри тканей могут представлять собой *округлыеместилища* в паренхиме корней, корневищ, кожуре плодов, в листьях, а также *отдельные клетки, группы клеток, участки тканей иместилища вытянутой формы* в виде канальцев и ходов.

Терпеноидные соединения в составе эфирных масел могут выполнять разнообразные функции: для самого растения защищать от излишнего испарения и солнечной радиации, в ценозе – аллелопатическую роль во взаимоотношениях растений, а также роль пищевых аттрактантов во взаимоотношениях с насекомыми.

Смолы растений представлены в основном дитерпенами. Выделяются смолы в результате нормального физиологического обмена, а также при ранении растений. Различают собственно смолы, масло смолы, камеде-смолы, масло-камеде-смолы, смолы и бальзамы с ароматическими кислотами. Местилища смол представляют собой смоляные ходы. Возможно вытекание смол из трещин коры дерева или

растения. При промышленном сборе смолы на деревьях делаются специальные надрезы. В обиход человека вошли канифоль, канадский бальзам, гваяколовая смола, ладан, мирра, перувианский бальзам и многие другие.