

**Министерство образования и Науки Украины
Донецкий Государственный технический
университет
Автомобильно-дорожный институт**

БИОХИМИЯ

**Лекции по общему курсу для студентов специальности
“Прикладная Экология и охрана окружающей среды**

ГОРЛОВКА 2012

Биологическая химия – наука изучающая химическую природу веществ, входящих в состав активных организмов, их превращение, а так же связь этих превращений с деятельностью органов и тканей. Из этого определения вытекает, что биохимия складывается как бы из трех частей;

1 – Статистической биохимии занимающейся исследованием химического состава

живых организмов и выяснения их структуры.

2 – Динамической биохимии, изучающей всю совокупность превращений веществ в организме.

3 – Функциональной биохимии, исследующей химические процессы, лежащие в основе различных проявлений жизнедеятельности.

Все эти направления взаимосвязаны и дополняют друг - друга.

Главными задачами биохимии являются:

1. Изучение химического состава живых организмов, структуры веществ из которых они построены.

2. Изучение последовательности и взаимосвязи, реакции химических превращений,

которые характерны для живых организмов и отличают их от неживых.

В зависимости от объекта исследования биохимию подразделяют на биохимию человека и животных, биохимию растений и биохимию микробов (микроорганизмов).

Биохимия связана с другими биологическими направлениями, которые изучают общее строение организма (анатомия), структуру тканей и клеток (гистология и цитология). Тесно связана биохимия с физиологией, которая исследует функцию отдельных клеток, органов и организмов в целом. И хотя задачи и методы физиологии и биохимии различны, они имеют одну общую цель – познания особенностей функционирования, клеток органов и организма на разных уровнях организации.

То, что все живые организмы построены из неживых молекул, которые подчиняются физическим законам, обуславливает связь биохимии с физикой. Так, основные особенности живого - добыча энергии из окружающей среды и трансформация ее в форму, необходимую для образования и поддержания структуры, выполнения работы, обеспечения самовоспроизведения - полностью подчинены второму закону термодинамики. сформулированному для физических и химических явлений. Для сложных систем характерно стремление к увеличению хаотичности, т.е. к увеличению энтропии. Живые организмы образуют и поддерживают свойственную им упорядоченность за счет окружающей среды, степень упорядоченности которой в результате этого уменьшается.

Использование сложных физико-химических и аналитических методов и аппаратуры требует глубоких знаний математики, что обуславливает связь биохимии с этой наукой.

Множество физико-химических закономерностей биохимических процессов являются общими для всех живых организмов и является предметом изучения общей биохимии. Особенности отдельных систем органов, тканей функциональных состояний и процессов рассматривается в отдельных разделах биохимии. Так, в зависимости от объектов исследования различают биохимию

человека, животных, растений, микроорганизмов и вирусов.

По направлениям исследований выделяют: техническую биохимию, которая разрабатывает биохимические основы различных отраслей промышленности (хлебопечение, виноделие, производство мяса, молока, моющих средств, очистку промстоков и т.д.); методическую биохимию, которая изучает обмен веществ в организме человека и животных в нормальных условиях и различных патологиях; эволюционную биохимию, которая анализирует химический состав и пути превращений веществ различных видов и групп живых организмов в эволюционном аспекте.

В зависимости от уровня биохимических исследований, класса химических веществ или тканей различают: молекулярную и квантовую биохимию, энзимологию, биохимическую генетику радиационную и космическую биохимию, биохимию нервной системы, мышц и т. д. Таким образом на современном этапе развития область которую охватывает классическая биохимия, расширилась настолько, что границы, которые определяют эту науку от других химических, (физических и биологических дисциплин) постепенно стираются. Возможно, в недалеком будущем биохимия как самостоятельная область знаний расширится настолько, что поглотит ряд разделов химии, физики, биологии.

Изучение проблем, которые исследует современная биохимия, началось в XVIII столетии. Как самостоятельная наука биохимия определилась в конце XIX столетия, хотя биохимические процессы человечество использует с глубокой древности. Историю формирования биохимии можно разделить на 4 периода:

1. Первый период охватывает древность и средневековье до эпохи возрождения (XV), когда человечество эмпирически пользовалось биохимическими процессами. Подтверждением этого является знание технологии изготовления хлеба, сыра, вина, табака, пива и т.д.

2. Второй период, который начался с эпохи возрождения и продолжался до второй половины XIX столетия, характеризовался бурным накоплением знаний по химии вообще и по химии живой материи в частности. Период борьбы двух мировоззрений — идеалистического и материалистического. В XVI-XVII столетиях возникла и развилась ятрохимия или химия лекарственная, сторонники которой утверждали, что жизнедеятельность человеческого организма можно понять лишь с позиций химии и лечение многих болезней возможно путем применения различных природных и искусственно созданных химических соединений.

Основы материалистических воззрений на сущность живой материи были заложены нашим соотечественником М.В.Ломоносовым, который открыл закон сохранения массы вещества. Немецкий ученый Юстус Либих разработал методы количественного анализа и применения их для изучения биологических объектов (XVIII в.). Используя эти методы К. Шееле исследовал химический состав растительных и животных тканей, выделил вращную, лимонную, яблочную, щавелевую, уксусную кислоты, глицерин, некоторые эфиры, казеин. Благодаря разработки новых и усовершенствованию существующих методов количественного анализа в лабораториях Либиха и И.Берцелиуса было установлено, что в состав веществ, выделенных из живых организмов, входят

углеводы . Это положило начало химическому синтезу органических соединений и показало, что органические вещества не обязательно должны синтезироваться при участии живого, как считали раньше. Новыми были идеи и труды большого русскою ученого-химика Л. Бутлерова , который создал теорию строения органических веществ согласно которой алгоритмы и молекулы реально существуют и химические свойства веществ обусловлены их строением. В 50-е годы XVIII столетия известный французский физиолог К. Бернар выделил из тканей печени гликоген и доказал, что он является источником глюкозы, которая поступает в кровь. В 1868 году Ф.Мишер открыл нуклеиновые кислоты , И.Руэль - мочевины, Ю.Либих - гиппуровую, Л.Маркграф – фосфорные кислоты в моче человека и сахарозу в свекле . Эти факты способствовали развитию представлений о живой материи. А. Бутлеров синтезировал моносахариды, Ф.Велер – мочевины , М.Зинин – аланин , А. Кольбе - уксусную кислоту , М.Бертло – триглицериды .

3.Третий период истории биохимии начался со второй половины XIX с 10-летия и ознаменовался выделением биохимии в самостоятельную науку. В этот период значительно углубились биохимические исследования, расширились возможности использования результатов биохимии. До конца XIX столетия было изучено и зарегистрировано около 100 тыс. разных природных и синтетических органических соединений . И.Берцелиус создал основы учения о катализе и выяснил природу реакций брожения . Наш соотечественник и основоположник отечественной биохимии О.Я. Данилевский исследуя белки, сформулировал основные положения их первичной структуры. Этот период характеризуется значительными успехами в развитии динамической биохимии. Увидели свет труды И.М.Сеченова, который изучал физиологию и биохимию дыхания , влияние на эти процессы состава еды , функционального состояния организма, температуры окружающей среды и других факторов. Большое значение в развитии отечественной биохимии имели труды

И. Павлова . В его лаборатории был изучен состав пищеварительных соков и процесс ферментативного переваривания пищевых масс , найдены новые ферменты.

М. Ненцкий создал первую в нашей стране биохимическую лабораторию в Петербургском институте экспериментальной медицины. Вместе со своими сотрудниками он определил основные этапы биосинтеза мочевины , изучил структуру гемоглобина , хлорофилла . Лунин открыл витамины Д , Ивановский - вирусы. А.Н. Бах создал теорию включения атмосферного кислорода в окислительные процессы и образование перекисей. В. Паллади сформулировал ферментативную теорию дыхания растений. К. Тимирязев изучил отдельные реакции процесса фотосинтеза и минерального обмена растений . Еще целая плеяда русских ученых сделала ряд биохимических открытий - нашли первые ферменты, сделали вклад в теорию структуры белков, в теорию процесса дыхания. Уже после революции в 1920 году А.Бах основал биохимический институт в Москве, а в 1935 году А.Опарин институт биохимии АН СССР. Первый на Украине биохимический институт был основан в 1925 году в Харькове Палладиным (сейчас эго институт биохимии им. Палладина в Киеве) . В 1944 году во время войны был создан институт биологической и медицинской химии в Москве. Таким образом, третий период был периодом

становления и развития биохимии. В это время сформировались отдельные современные направления биохимии - биохимия человека и животных, растений, микроорганизмов, вирусов. Интенсивно развивалась медицинская, техническая, эволюционная биохимия. Началась дифференциация биохимии на отдельные отрасли: витаминологию, энзимологию, биохимию гормонов и т. д.

4. Четвертый период истории биохимии берет своё начало в 40-50 гг. XX столетия и характеризуется активным использованием физико-химических и математических методов в биохимических исследованиях, изучением основных жизненных процессов, молекулярных основ сохранения и передачи наследственной информации, механизмов биосинтеза белков, расшифрованной структуры отдельных белков, осуществлением их синтеза и биосинтеза с использованием методов гигиены инженерии, а также изучением структуры и функций биомембран. К важным достижениям этого периода принадлежат открытие структуры ДНК, расшифровка последовательности аминокислот в молекуле инсулина (Ф.Сенгер) и других белков, изучение структуры генетического кода и т. д. На современном этапе интересы человечества требуют от биологических наук выявления сущности явлений жизни, закономерностей развития органического мира, изучение химии и физики живого, разработки новых способов управления жизненными процессами, в частности обменом веществ и его регуляцией, наследственностью и направленными изменениями организмов.

3. Химический состав организмов

В живых организмах содержатся почти все химические элементы, одни из них являются обязательными составными частями всех без исключения живых организмов, иные – лишь отдельных видов и поэтому в составе живых организмов встречаются реже. Любой живой организм, организм содержит такие химические элементы: С, N, H, O, S, P, K, Na, Ca, Mg, Zn, Fe, Al, Cu, Co. К элементам, которые встречаются редко в составе живых организмов, принадлежат Mo, Br, I, и др.

Примерное содержание элементов в живых организмах

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
O	62,48	S	0.08	Zn	0.003
C	21,15	Cl	0.08	Br	0.002
H	9,86	Na	0,08	Al	0.001
N	3,10	Mg	0,027	Si	0,001
Ca	1,90	I	0,014	Cu	0,00015
P	0,95	F	0.009		
K	0,23	Fe	0.005		

Более 70 % массы живых организмов составляет вода. В составе живых организмов вода характеризуется особыми свойствами. Наблюдается взаимное влияние структурированной в организмах воды на свойства ее молекул и молекул растворенных в ней соединений. В отличие от многих других

растворителей вода имеет довольно высокую температура кипения, замерзания и теплоту испарения. Эти свойства воды объясняются полярной структурой ее молекул в жидком состоянии, сильным межмолекулярным взаимодействием, вызванным преимущественно водородными связями. В воде каждые 3-4 молекулы объединяются между собой с помощью водородных связей. Продолжительность жизни водородных связей очень незначительна, они постоянно и быстро возникают и распадаются, что объясняет особенности воды.

Благодаря полярной структуре молекул вода является хорошим растворителем для всех соединений, склонных к ионизации или таких, которые содержат полярные группы. Вода имеет особенность растворять ПАВ. В молекуле этих структур, агрегированных с водой, гидрофобные группы локализованы в середине мицелл. Заряженные группы размещены на поверхности мицеллы и контактируют с водой. В процессе диссоциации молекулы образуют ионы H^+ и OH^- . Отрицательный логарифм концентрации водородных ионов H^+ называют водородным показателем pH . По содержанию в составе живых организмов химические элементы делятся на три группы: макро-, микро- и ультрамикроэлементы. Если содержание химического элемента $> 0.001\%$ - это макроэлементы (C, H, O и т.д.). Содержание микроэлементов в организме колеблется от 0,001 до 0,000001%. К ним относятся Cu, Mn, Co и др. Химические элементы, которые находятся в еще меньших количествах - ультрамикроэлементы.

Это Pb, Au, Hg и др.

Из химических элементов в живом организме строятся молекулы типичных для него соединений. Основой таких соединений являются O, C, H, N, P, S, которые и обуславливают физико-химические свойства, необходимые для функционирования живых организмов. Как правило, в живом организме все основные соединения построены из этих элементов. Некоторые ткани и органы благодаря их специфической структуре и функциям могут накапливать некоторые химические элементы: например, костная ткань Ca и P, кровь - Fe, щитовидная железа - I, печень Cu, кожа - Sr. Различные физиологические и экологические факторы существенно влияют на количество отдельных химических элементов в организме. Однако в границах одного вида химический состав характеризуется стабильностью. Каждый организм содержит определенные количества неорганических и органических веществ. Неорганическая фаза представлена преимущественно водой (минимум 60%) и минеральными веществами. Вода в свободном или структурированном состоянии является основной средой органов, в которых осуществляется обмен веществ. В этой среде минеральные вещества содержатся в виде ионов, в некоторых тканях, например, в костях, в виде солей. Количество минеральных веществ может составлять от массы 10%. Остальное образуют органические соединения: белки 40-50%, нуклеиновые кислоты.

углеводы, липиды - остальные 60-50%. В среднем органический и минеральный состав: вода - 65.9%; белки - 16.8%; липиды - 10.5%; углеводы и продукты их метаболизма 1.2%; минеральные вещества - 5.6%.

Основной структурной функциональной единицей живого организма является клетка. Отдельные органы и ткани характеризуются своими

особенностями клеточной структуры . Однако разные клетки содержат одни и те же вещества. Поэтому есть все основания полагать, что все клетки характеризуются одними особенностями.

Белки

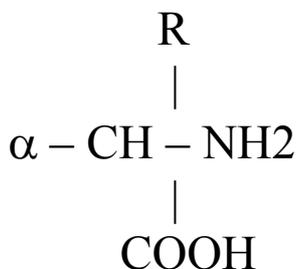
Белки занимают особое место среди соединений, которые входят в состав живых организмов. Они являются основными структурными компонентами тканей, проявляют ферментную активность (ферменты), принимают участие в регуляции метаболизма (гормоны), процессах сокращения мышц и движении. Огромное разнообразие функций белков и огромная распространенность отразились в их названии - протеины (от греческого *protos* - первичный, наиглавнейший). Белки имеют важное значение как основной и незаменимый компонент питания человека.

Химический состав белков.

Белки - органические соединения , которые имеют элементный состав: С - 51-55% ; О - 21 -23% , Н - 6.6-7,3% , N - 15-18% ; S - 0.3-2,4% . Некоторые белки содержат фосфор (Р) 0,2-2%, Fe и др. В белках всех организмов содержится азот около 16%. Постоянство этого показателя используют для количественного определения белка: относительное содержание белкового азота , % умножают на фактор пересчета , равный 6,25 (100:16=6,25) . По химической природе белки - это гетерополимеры , построенные из аминокислот.

Аминокислотами называются органические кислоты, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены па аминогруппы. В составе белков обнаружено 20 аминокислот . Для определения аминокислотного состава белков их разрушают, гидролизуют кислотой или щелочью, потому что некоторые белки разрушаются кислотой, а некоторые - щелочью. Для количественного разделения и определения относительного содержания каждой аминокислоты в белке гидролизат подвергают хроматографическому анализу, который полностью автоматизирован .

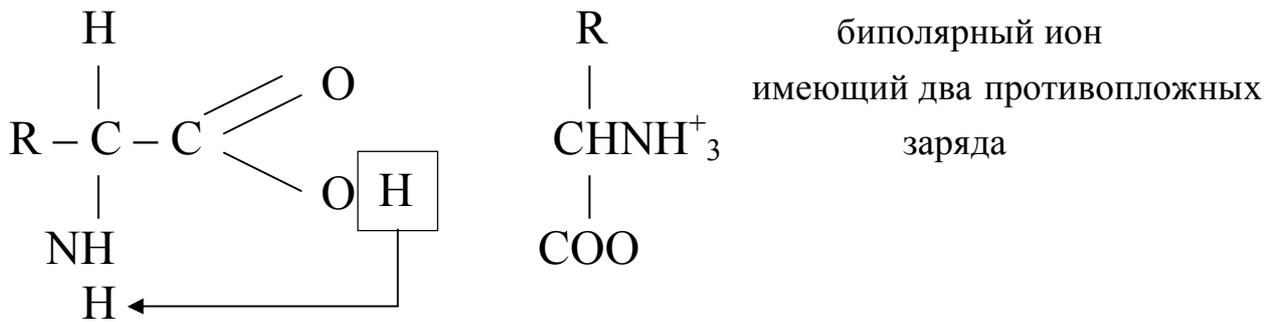
Все аминокислоты, которые входят в состав белков являются α -аминокислотами , т.е. их аминогруппа находится в α -положении , т.е. рядом с карбоксильной;



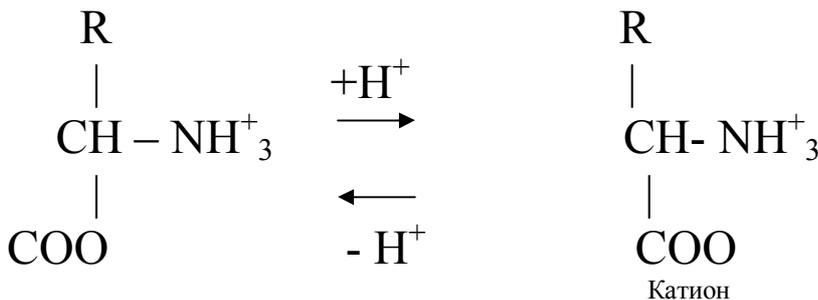
R - боковые заместители .

Аминокислоты - амфотерные электролиты , поскольку аминогруппа имеет основные свойства , а карбоксильная кислые . В водных растворах при рН = 4-9 аминокислоты существуют в виде биполярных ионов , которые называются цвитер-ионами .

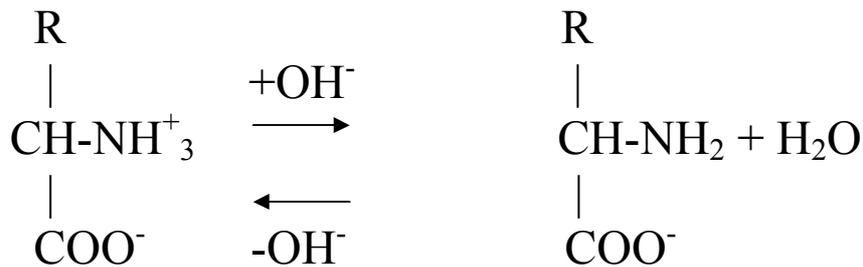
Молекула внутренней соли аминокислот



В кислой среде карбоксил нейтрализуется , поэтому кислота реагирует как катион :

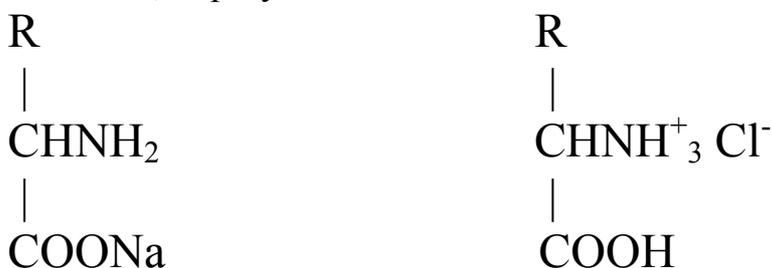


В щелочной среде цвиттер –ион аминокислоты теряет протон и реагирует как катион :

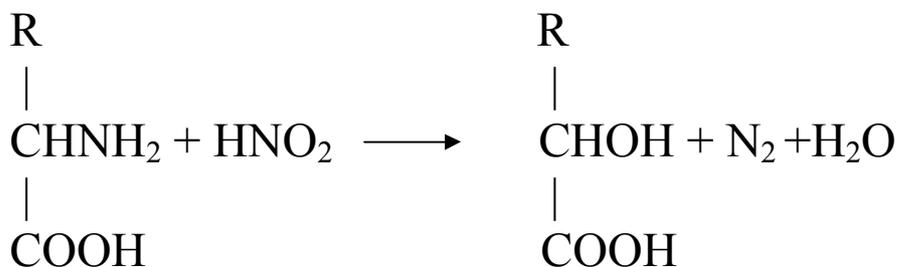


Если pH нейтральный , карбоксильные группы аминокислоты полностью диссоциированы .

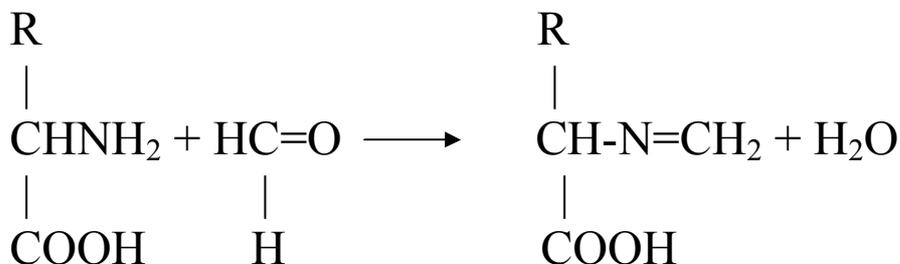
Для всех аминокислот характерны реакции , в которых принимают участие аминогруппы , карбоксильные группы или боковые радикалы (- SH ; - OH и др.) . Аминокислоты могут реагировать как с кислотами , так и с основаниями , образуя соли :



В следствии взаимодействия аминокислот с азотистой кислотой образуется гидроксикислота и N₂

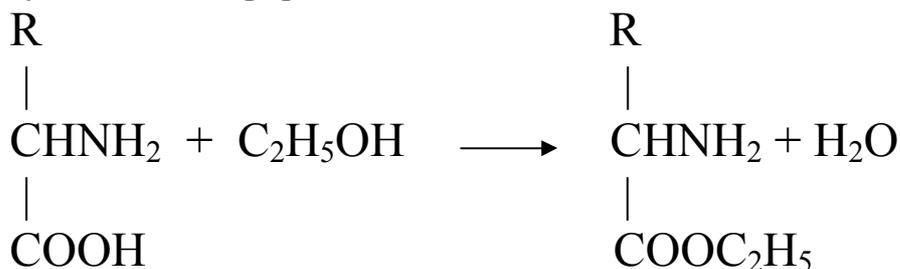


На этой реакции основано количественное определение аминокислот методом Ван-Слайка. Аминогруппа легко реагирует с формальдегидом с образованием метиленаминокислот:

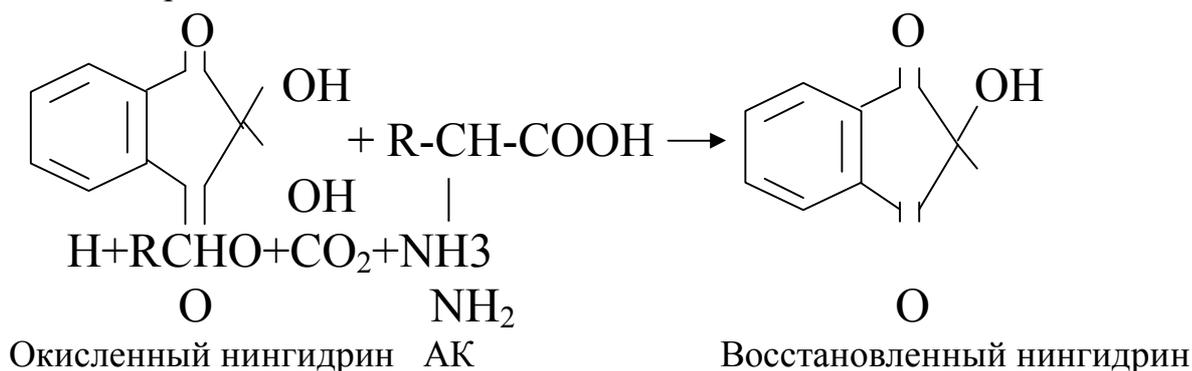


После блокирования аминогрупп свободные COOH – группы легко оттитровать.

Карбоксильная группа аминокислот легко реагирует со спиртами, образуя сложные эфиры:



С помощью специфической реакции нингидрина с α-аминокислотой можно определить небольшие количества аминокислот:



Все аминокислоты за исключением глицерина, имеют ассиметрический атом углерода, т.е. атом углерода с четырьмя различными заместителями и поэтому оптически активны. Будучи растворенными в воде (или HCl) они способны вращать плоскость поляризованного луча. Величины удельного вращения вправо или влево являются количественной характеристикой оптической активности, и для большинства аминокислот составляют от 10° до 30°; примерно половина аминокислот белков оказалось правовращающей (Ала

, Им , Глу , Лиз) они обозначаются знаком (+) и чуть меньше половины – левовращающей (Фен , Три , Лей) они обозначаются знаком (-) . Все эти аминокислоты принадлежат к L – ряду, а величина и знак оптического вращения зависят от природы радикалов аминокислот и от pH раствора , в котором измеряют оптическое вращение . Все АК образующиеся при гидролизе природных белков принадлежат к L-ряду символы L и D обозначают стереохимическую конфигурацию .

Высшие растения и большинство микроорганизмов синтезируют все 20 аминокислот , которые входят в состав белков . Аминокислоты животных организмов можно разделить на две группы : заменимые и незаменимые. Заменимые аминокислоты синтезируются в организме , а незаменимые поступают с пищей . Биологическая ценность белка определяется наличием в нем незаменимых аминокислот .

В зависимости от полярности R-групп аминокислоты разделяются на четыре группы:

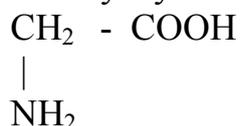
- 1.Неполярные или гидрофобные (аланин, лейцин, изолейцин, валин, пролин, фенилаланин, триптофан, метионин).
- 2.Полярные (гидрофильные) незаряженные (глицин, серин, треонин, цистеин, тирозин, аспарагин, глутамин) .
- 3.Положительно заряженные (лизин, аргинин, гистидин).
4. Отрицательно заряженные (аспарагиновая и глутаминовая кислоты) .

Аминокислоты могут быть производными как алифатических, так и ароматических кислот, поэтому их делят на две группы: ациклические и циклические.

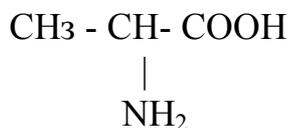
Некоторые представители аминокислот:

Ациклические:

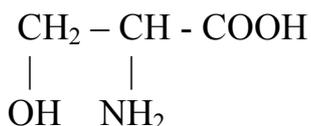
Глицин - α-аминоуксусная кислота, синтезируется в организме :



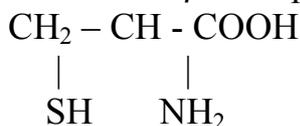
L(+)-аланин - α-аминопропионовая кислота . Аланин и его производные составляют 50-60% аминокислот белков, синтезируются в организме:



L(-) – серин - α-амино-β-оксипропионовая кислота:

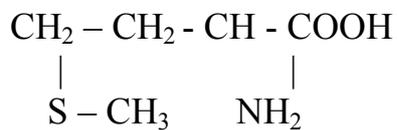


L(-)-цистеин - α-амино-β-тиопропионовая кислота:

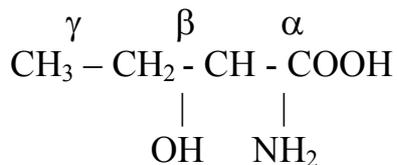


L(-) - метионин - α-амино-γ-метилтиомасляная кислота:

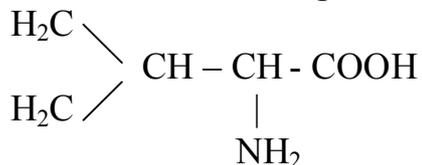




L(-) - треонин - α-амино-β-оксимасляная кислота:

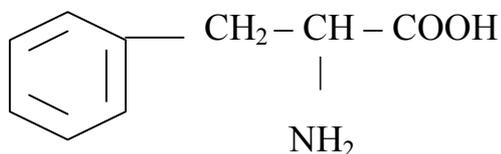


L(+)-валин - α-аминовалериановая кислота;

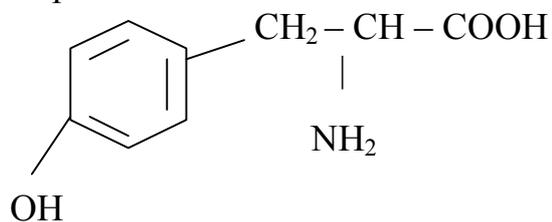


Циклические аминокислоты:

Фенилаланин :

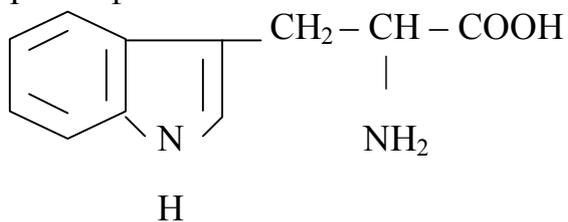


Тирозин :

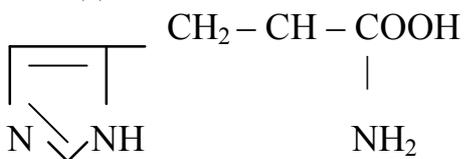


Гетероциклические аминокислоты:

Триптофан



Гистидин:

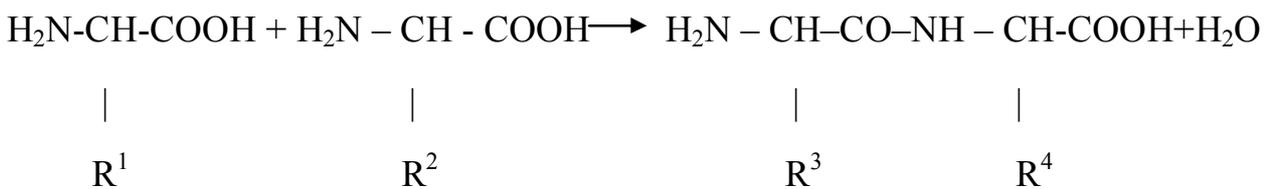


СТРУКТУРА БЕЛКОВ

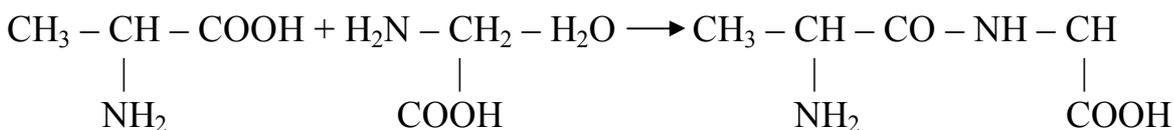
Развитие представлений о структурной организации белка в значительной степени зависят от методов выделения и очистки этих соединений. Химические связи в белковой молекуле.

Аминокислоты являются мономерными структурными единицами белковой молекулы. В процессе биосинтеза белка остатки отдельных аминокислот соединяются в линейную последовательность, а также формируется пространственная структура с помощью различных типов связей. В целом белковая молекула характеризуется наличием прочных ковалентных связей и относительно слабых не ковалентных связей. Такое объединение связей обеспечивает белковой молекуле прочность и динамичность в процессе функционирования.

Ковалентные связи в молекуле белка могут быть двух видов - пептидные и дисульфидные. Пептидная связь является типичной ковалентной связью, с помощью которой остатки аминокислот соединяются друг с другом, образуя стержень белковой молекулы. Пептидная связь возникает во время взаимодействия карбоксильной группы одной аминокислоты и α -аминогруппы другой:



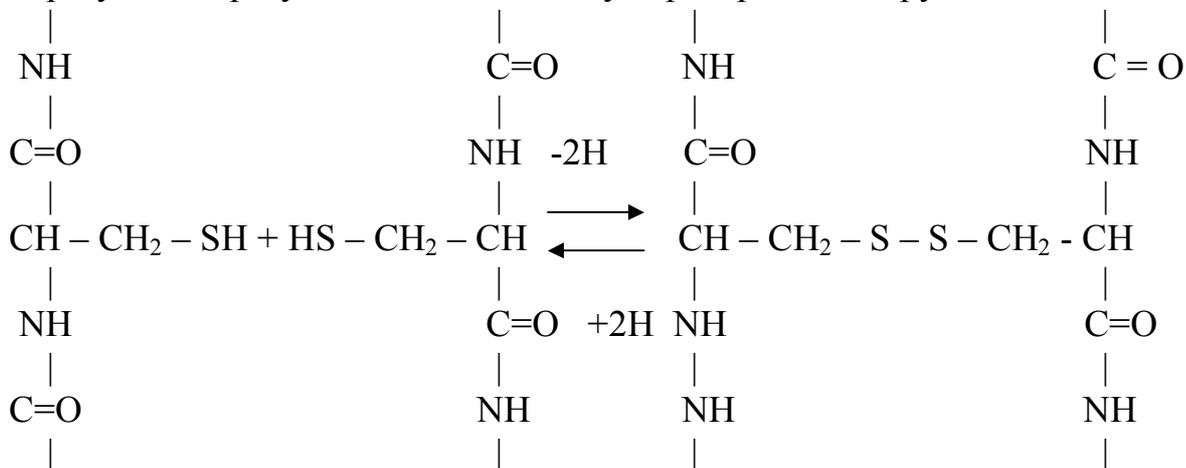
Свободные карбоксильные и аминогруппы образованного дипептида способны вновь вступать в реакцию поликонденсации с новыми молекулами аминокислот с образованием высокомолекулярного соединения. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что связь между атомом углерода карбонильной группы и атомом азота пептидной единицы имеет частично характер двойной связи, что ограничивает вращение стержня полимерной цепи. Длина связи составляет 0,132 нм, что является средним значением между расстояниями, которые соответствуют двойной и одинарной связям между этими атомами. Связь – CO – NH имеет транс-конфигурацию. Транспептидная группировка ограничивает вращение, свободное вращение возможно лишь вокруг связей C - C и N – O – O - α и характеризуется разными углами.



Соединения, образованные в результате конденсации нескольких аминокислот, называются пептидами (ди-, три-, полипептиды). В состав полипептидов входит множество аминокислот. Условно считается, что цепь начинается со свободной аминогруппы. Название пептидов начинается с

названия аминокислот, входящих в их состав, но суффикс «ин» в кислотах заменяется на «ил» в пептидах, например глицилглицин. В тканях животных и растений выявлены свободные трипептиды: глутатион, карнозин и ансерин. Расшифрована структура многих природных полипептидов: гемоглобин, инсулин и т.д.

Важную роль в стабилизации пространственной структуры белковой молекулы играют ковалентные дисульфидные связи (-S-S-), которые образуются в результате окисления сульфгидрильных групп цистеина:



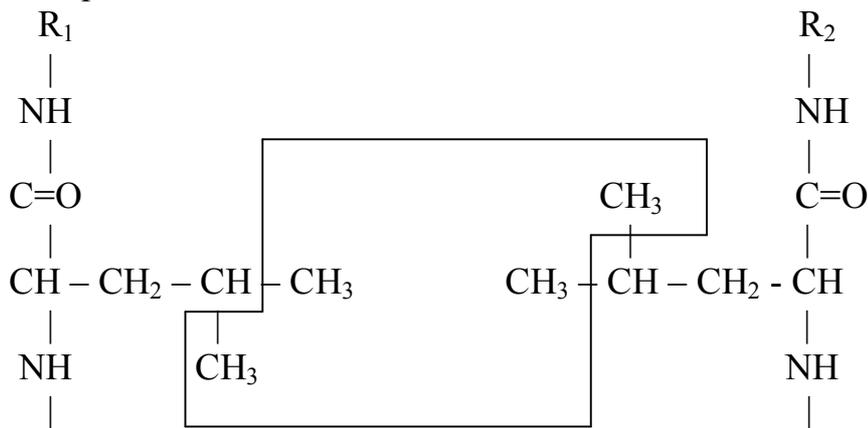
Дисульфидные связи могут образовываться между остатками цистеина двух полипептидных цепей или двумя остатками цистеина одной полипептидной цепи, стабилизируя определенную конформацию белковой молекулы. В стабилизации конформации белковой молекулы большую роль играют не ковалентные связи и взаимодействия. К ним относятся:

1. гидрофобные взаимодействия;
2. электростатические;
3. ионные;
4. водородные.

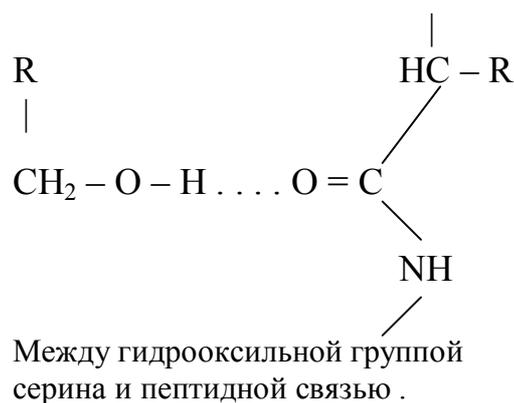
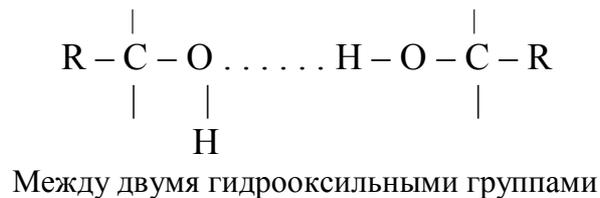
Слабые взаимодействия имеют энергию 4-30 кДж моль, тогда как ковалентные – 200 - 450 кДж моль. По энергии слабые взаимодействия приближаются к тепловому движению, энергия которого составляет 2,5 кДж моль. Отсюда можно сделать вывод, что при тепловом движении может осуществляться самосборка белковой молекулы, а при повышении энергии теплового движения (повышение температуры) происходит разрыв нековалентных связей, т.е. происходит денатурация белка.

Гидрофобные взаимодействия возникают во время сближения гидрофобных углеводородных и ароматических заместителей (фенилаланин, триптофан). Процесс гидрофобного взаимодействия можно представить как перемещение неполярных групп полипептидной цепи (CH₃; C₃H₇; C₆H₅) из

воды в гидрофобные участки, образованные за счет ассоциации этих групп. Вследствие такого перемещения неполярные группы приближаются одна к другой во внутренней части молекулы, а гидрофильные размещаются на поверхности в контакте с водой:



Водородные связи. Образуются между атомами водорода, ковалентно соединенными с атомом с неподеленной электронной парой и другим электроотрицательным атомом. В биологических структурах водородная связь образуется за счет атома водорода, связанного с атомами кислорода или азота:



Углерод не образует водородных связей, так как его электроотрицательность приблизительно такая же как и у атома водорода. I

В белках и полипептидах водородные связи бывают внутри и межцепными.

Ионные связи. Они образуются между диссоциированными свободными карбоксильными группами (COO^-) и протонированными аминогруппами (NH_3^+). Они тоже бывают внутри- и межцепными.

Электростатические взаимодействия. Возникают между участками полипептидной цепи с дефицитом и избытком электронов, например, между атомом углерода карбонильной группы и атомом кислорода другой такой же группы или атомом кислорода оксигруппы и т.д.

Уровни структурной организации белка.

Функциональные свойства белков определяются последовательностью аминокислот и конфигурацией, т.е. структурной организацией и пространственной

структурой. Выделяют 4 уровня организации молекулы белка: первичная, вторичная, третичная и четвертичная.

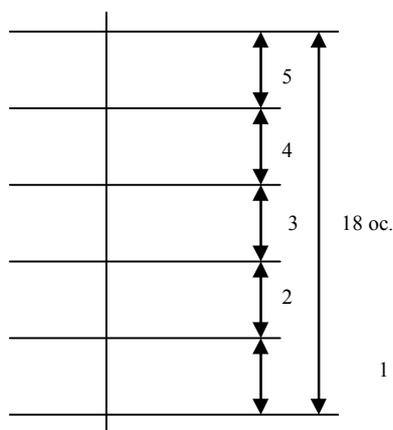
Первичная структура - это качественный и количественный состав аминокислот, последовательность их расположения в полипептидных цепях. Основу первичной структуры составляют пептидные связи. Впервые эту гипотезу высказал А.Я.Данилевский. Согласно его теории молекула белка состоит из большого количества аминокислотных остатков, соединенных между собой пептидными связями. Молекула белка может иметь одну или несколько полипептидных цепей. Для изучения первичной структуры белок необходимо разрушить.

У определенных видов существует постоянная последовательность определенных аминокислот, которая передается по наследству. Появление в каком-либо участке пептидной цепи аминокислоты, нехарактерной для данного вида, связано с мутационной перестройкой. При этом могут быть замены, выпадения, вставки, перестановки. Нарушение первичной структуры белка является следствием перестройки генов и сопровождается изменениями функций белков вплоть до появления патологий и заболеваний.

Под вторичной структурой белка подразумевают конфигурацию полипептидной цепи, т.е. способ свертывания, скручивания полипептидной цепи в спиральную конформацию; оно протекает не хаотично, а в соответствии с программой заложенной в первичной структуре.

Различают три типа вторичной структуры белка: α - спиральная, β -складчатая и коллагеновая спираль.

На основании рентгеноструктурных исследований Л.Полинг и Р. Кори было установлено, что наиболее вероятным типом строения глобулярных белков принято считать α - спираль. Закручивание полипептидной цепи идет по часовой стрелке. Движущей силой в возникновении α - спиралей и β -структур является способность АК к образованию водородных связей.



В структуре α - спиралей открыт ряд закономерностей. На каждый виток (шаг) спирали приходится 3,6 аминокислотных остатка. Шаг спирали (расстояние вдоль оси) равен 0,54 нм на виток, а на один аминокислотный остаток приходится 0,15 нм. Через каждые 5 витков спирали (18 аминокислотных остатков) структурная конфигурация полипептидной цепи

Для каждого белка характерна определенная степень спирализации его полипептидной цепи . В молекуле белка α - спиральные участки чередуются с линейными (гемоглобин – 75% , мезоцим – 42% , пепсин – 30%) . В стабилизации вторичной структуры важную роль играют водородные связи между атомами водорода аминогруппы и атомом кислорода четвертого по счету остатка . Направлены эти связи вдоль спирали .

Другой тип структуры , обнаруженный в белках волос , шелка , мышц , получил название β - структуры . В этом случае две или более линейные



полипептидные цепи , расположенные параллельно , прочно связываются водородными связями , образуя структуру типа складчатого слоя . Параллельные цепи, сближенные на расстояние 0,272 нм, связываются поперечными межцепочечными водородными связями , в результате чего формируется структура , в которой радикалы расположены над и под плоскостью складчатого слоя .

В природе существуют белки , строение которых не соответствует ни α - ни β - структурам . Типичным примером таких белков является коллаген – фибриллярный белок , составляющий основу соединительной ткани в организме человека и животных .

Коллагеновая спираль состоит из трех спирализованных цепей которые имеют форму стержня $d=1.5$ нм и длиной – 300 нм.

Третичная структура белка . Под третичной структурой белка подразумевают пространственную ориентацию полипептидной спирали или способ укладки полипептидной цепи в определенном объёме .

В стабилизации пространственной структуры белков помимо валентных связей (- CO – NH - , - N – S – S -) , основную роль играют нековалентные связи : водородные , электростатические взаимодействия заряженных групп , взаимодействие неполярных боковых радикалов аминокислот ; гидрофобные взаимодействия , вызванные вталкиванием гидрофобных радикалов внутрь молекулы белка молекулами воды и т.д. .

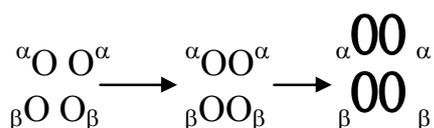
По современным представлениям , третичная структура белка , после завершения его синтеза в рибосомах возникает совершенно автоматически и полностью предопределяется первичной структурой . Основной движущей силой в возникновении трехмерной структуры является взаимодействия радикалов АК с молекулами воды . При этом неполярные гидрофобные радикалы АК , как бы вталкиваются внутрь белковой молекулы , образуя там сухие зоны , в то время как полярные радикалы оказываются ориентированы в сторону воды . Возникает стабилизированная конформация молекулы , характеризующаяся минимальной свободной энергией .

Все биологические свойства белков (каталитические , гармональные , антигенные и др.) связаны с сохранностью их третичной структуры , которую принято называть нативной конформацией . Любые взаимодействия (термические , физико-химические) , приводящие к нарушению этой конформации молекулы сопровождаются частичной или полной потерей белком его биологических свойств .

Четвертичная структура белка . Это способ укладки в пространстве отдельных полипептидных цепей , обладающих одинаковой (или разной) первичной , вторичной и третичной структурой , и формирование единого молекулярного образования в структурном и функциональном отношениях.

Многие функциональные белки состоят из нескольких полипептидных цепей . Каждая отдельно взятая полипептидная цепь , получившая название протомера , чаще всего не обладает биологической активностью . Эту способность белок приобретает при определенном способе пространственного входящих в его состав протомеров . Образовавшуюся молекулу принято называть мультимером . Мультимерные белки чаще всего построены из четного числа протомеров . Функционально активную часть молекулы мультимерного белка называют субъединицей .

Например гемоглобин



Например молекула гемоглобина состоит из α и β - субчастиц , каждая из которых состоит из двух одинаковых α и β -полипептидных цепей .

Основными силами стабилизирующими четвертичную структуру белка являются нековалентные связи между контактными площадками протомеров , которые взаимодействуя друг с другом по типу комплементарности , т.е. универсальному принципу свойственному живой природе .

Таким образом , имеются все основания для подтверждения мнения о существовании четырех уровней структурой организации белков.

Свойства белков .

Для подробного исследования физико-химических и биологических свойств белков , также как и для изучения их химического состава и строения , непременным условием является получение белков из природных источников в химически индивидуальном гомогенном состоянии .

Классификация белков .

В настоящее время еще не разработана стройная система номенклатуры и классификации белков . Белковая химия переживает период коренной ломки представленной по этим вопросам , и традиционная классификация белков , на группы , основанная скорее на случайных показателях (физико-химических свойствах , форме , локализации и происхождения белков , аминокислотном составе) , уже не удовлетворяет полностью возрастному уровню знаний их структуры и функций .

Согласно этой классификации , обширный класс белковых веществ в зависимости от химического состава делят на простые белки (протеины) и сложные (протеиды) .

Простые белки (протеины) при гидролизе распадаются соответственно только на аминокислоты .

Сложные белки (протеиды) – это двухкомпонентные белки , состоящие из какого-либо простого белка и небелкового компонента , называемого простетической группой . В качестве небелкового компонента могут быть углеводы , липиды , серная , фосфорная кислоты .

В зависимости от формы или конформации белки разделяют на два основных класса – глобулярные и фибриллярные .

Простые белки в свою очередь делятся на ряд подгрупп: протамины , гистоны , альбумины , глобулины , проламины , глютелины , протеиноиды и др.

Гистоны и протамины . К этим белкам относятся белки с небольшой молекулярной массой (4000-12000) , обладающие сильноосновными свойствами , обусловленными наличием в их составе от 60 до 85 % аргинина . Они содержатся в ядрах клеток , в составе ДНК и играют важную роль в регуляции метаболизма .

Представителем гистонов является белок глобин , входящий в состав белка крови гемоглобина .

Альбумины и глобулины - белки , широко распространены в органах и тканях животных . Наиболее богаты этими белками сыворотка крови , молоко , яичный белок , мышцы . В плазме крови человека в норме содержится 7 % белков , из которых на долю альбуминов приходится около половины , остальное на долю глобулинов , так называемый альбумино-глобулиновый коэффициент (А/Г) .

Альбумины и глобулины отличаются друг от друга по молекулярной массе, по содержанию АК – глицина (1 % и 3,5 %) , по растворимости альбумины – растворимы , глобулины практически нерастворимы .

Проламины и глютелины - относятся к белкам растительного происхождения . Встречаются в семенах злаков (пшеница , рожь , ячмень) составляя основную массу клейковины . Особенностью проламинов является то, что они растворимы 60-80 % в водном растворе этилового спирта , в то время как другие белки выпадают в осадок . Представители : глютенин (пшеница) , оризенин (рис) , зеин (кукуруза) , гордеин (ячмень) . Проламины содержат 20-25 % глутаминовой кислоты , 10-15 % пролина .

Протеиноиды – фибриллярные белки соединительной ткани (костей , хрящей , сухожилий) . Особенность этих белков – их нерастворимость (ни в воде , ни в слабых растворах кислот и щелочей) .

Протеиды – сложные белки состоящие из простого белка и небелкового компонента – простетической группы . К ним относятся : хромопротеиды , фосфопротеиды , мепопропротеиды , гликопротеиды , нуклепротеиды .

Хромопротеиды - состоят из белка и окрашенной простетической группы (каротины , хлоропласты , гемоглобин , хлорофилл) . Хромопротеиды содержат в своей структуре металл (гемоглобин-железо , хлорофилл-магний) и наделены рядом уникальных биологических функций : они участвуют в таких важнейших процессах жизнедеятельности как фотосинтез , дыхание клеток и целостного организма , транспорт кислорода и углекислоты окислительно-восстановительных реакций , свето- и цветовосприятие и др.

Нуклеотиды – состоят из белков и нуклеиновых кислот . В природе обнаружены два вида нуклеопротеидов – это дезоксирибонуклеопротеиды (ДНП) и рибонуклеопротеиды (РНП) . Относятся к числу наиболее важных в биологическом отношении белковых веществ . С ними связаны процессы деления клеток и передача наследственной информации . Из нуклеопротеидов построены фильтрующие вирусы , вызывающие различные заболевания .

Липопротеиды - состоят из белка и простетической группы , представленной каким-либо липидом (нейтральные жиры , свободные жирные кислоты , фосфолипиды , холестериды) . Липопротеиды широко распространены в природе , в растениях, тканях животных и микроорганизмов. Входят в состав клеточной мембраны , биомембран ядра , митохондрий и т.д.

Гликопротеиды – углеводно-белковые комплексы . Существуют нейтральные гликопротеиды и кислые , например , мукопротеиды – основной материал соединительной ткани .

К проламинам принадлежат белок зерна кукурузы – зеин , ячменя – гордеин и другие . Альбумины – хорошо растворяются в воде , глобулины - органично растворимы в воде. Глютелины и проламины – простые белки растительного происхождения . Нерастворимы в воде . К глюкогенам относится белок зерна пшеницы – глутенин , кукурузы – глутелин , риса – оризенин .

Протеиноиды . Это фибриллярные белки соединительной ткани (костей , хрящей , волос , сухожилий) . Особенностью этих белков является их нерастворимость ни в воде , ни в слабых растворах кислот и щелочей. Коллаген – белок мышц , осеин – белок органической части костей , кератин – белок волос, перьев , копыт .

Протеиды - это сложные белки , которые состоят из простого белка и небелкового компонента - простетической группы . Это хромопротеиды , фосфопротеиды , гликопротеиды , нуклеопротеиды.

Хромопротеиды состоят из белка и окрашенной простетической группы (каротины , хлоропласты , гемоглобин , хлорофил) . Они содержат очень часто в своей структуре металл . Гемоглобин – железо , хлорофил – магний , гемоцианин – медь.

Фосфопротеиды – это сложные белки , у которых с белковой частью связан остаток фосфорной кислоты . Это казеиноген – белок молока .

Липопротеиды . С белковой частью связаны липиды . Они являются главными компонентами мембран , находятся в плазме крови , яичном желтке , молоке.

Гликопротеиды – это углеводно – белковые комплексы . Есть нейтральные гликопротеиды , а есть кислые , например , мукопротеиды – основной материал соединительной ткани . При гидролизе гликопротеидов возникают мукополисахариды , гиалуроновая и хондроинсерная кислоты . Гиалуроновая кислота , находящаяся в стенках кровеносных сосудов , обеспечивает нормальную проницаемость их .

Нуклеопротеиды – это белки в комплексе с нуклеиновыми кислотами . Нуклеопротеиды относятся к числу наиболее важных в биологическом отношении белковых веществ : с ними связаны процессы деления клеток и

передача наследственной информации . Из нуклеопротеидов построены фильтрующие вирусы , вызывающие заболевания .

Фибриллярные белки – состоят из параллельно расположенных полипептидных цепей и образуют вытянутую молекулу (кератин , меозин). К ним относятся белок волос – кератин , шелка – фиброин , мышц – миозин , соединительной ткани – колаген , эластин и др. Так , фибриллярные α - кератины складываются из полипептидных цепей (3 или 7) , которые имеют α - конфигурацию , и размещены параллельно . Основа структуры фибриллярного белка коллагена – тройная спираль складывающаяся из трех полипептидных цепей . Волокна коллагена образуют суперспираль , такая структура очень важная для их функционирования . Фибриллярные белки достаточно прочны , обладают растяжимостью , нерастворимы в воде и разбавленных солевых растворах.

Углеводы

Углеводы являются составной частью всех живых организмов. Содержание углеводов в тканях растительных организмов составляет 80% сухой массы , а в составе тела человека и животных не более 2 % от сухой от сухой массы тела , причем основная их часть находится в печени и мышцах в виде запасного полисахарида - гликогена .

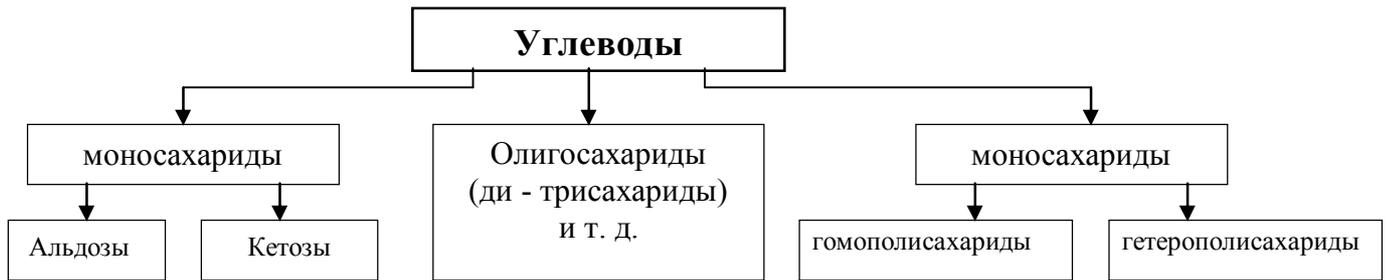
Термин "углеводы" был предложен проф. К.Шмидтом в 1844 г. полагали , что все углеводы имеют общую формулу $C_m(H_2O)_n$ т.е. углевод + вода . Отсюда и название . Например , глюкоза и фруктоза имеют формулу $C_6(H_2O)_6$, тростниковый сахар (сахароза) $C_{12}(H_2O)_{11}$, крахмал (полисахарид) - $[C_6(H_2O)_5]_n$.

В дальнейшем оказалось , что ряд соединений содержат водород и кислород в несколько иной пропорции , чем в общей формуле (например , $C_5H_{10}O$ - дезоксирибоза) . В 1927 Международная комиссия по реформе химической номенклатуры , предложила термин "углеводы" заменить термином "глициды" , однако он не получил широкого распространения .

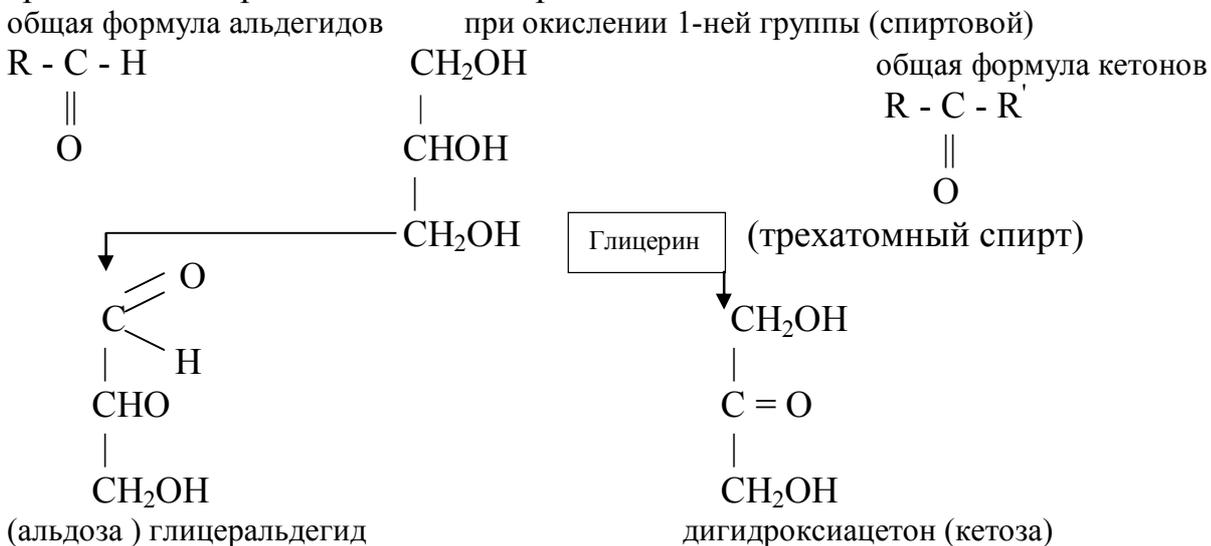
Углеводы имеют огромное значение в жизненных процессах . Большинство органических соединений синтезируются из углеводов , образующихся в процессе фотосинтеза . Для суточного рациона человека необходимо 450-500 г. углеводов , которые в результате разложения на CO_2 и воду выделяют 9210,9 кДж энергии . Это депозит энергии . К тому же они выполняют структурную функцию . Важную роль играют углеводы мукополисахаридов , которые являются компонентами желудочного сока , слюны , семенной жидкости .

Классификация .

В зависимости от свойств , структуры , состава - углеводы подразделяются на 3 основные группы : моносахариды , олигосахариды и полисахариды .



1 . Моносахариды . Классифицируют по наличию альдегидной или кетонной группы (альдозы , кетозы) и по количеству атомов углерода (триозы-декозы) . Например , простейшими представителями моносахаридов являются триозы : глицеральдегид и дигидроксиацетон

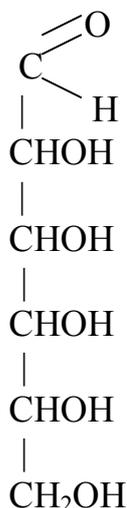


Моносахариды - это белые кристаллические вещества , хорошо растворимые в воде , сладкие на вкус , оптически активны (имеют D - L - формы) . В зависимости от количества атомов углерода (C_n) входящих в молекулу и оканчания "оза" дается название 3-триоза , 4-тетроза , 5-пентоза , 6-гексоза , и т. д. .

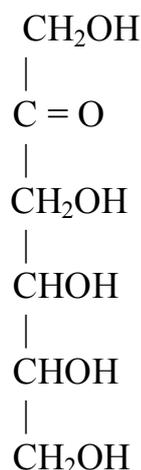
Триозы - являются представителями простейших моносахаридов (глицеральдегид , дигидроксиацетон) . Возникают они в организме человека , животных и растений как промежуточный продукт распада сложных углеводов.

Пентозы - в свободном виде не встречаются , но входят в состав нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) .

Гексозы - широко распространены в природе и имеют большое количество стереоизомеров . Представители : глюкоза в свободном виде содержится в винограде (+)D , фруктоза - плодовый сахар , содержится в меде , фруктах . Оба эти сахара являются изомерами и имеют одну молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$. Моносахариды по химическому поведению являются альдегидо - или кетоспиртами (альдозы и кетозы) .



глюкоза
(альдегидная формула)



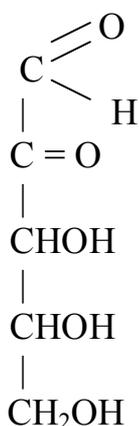
фруктоза
(кетонная форма)

Наличие в молекуле моносахаридов асимметричного атома углерода определяет их оптические свойства - для них характерна стереоизомерия. Количество оптических изомеров для любого моносахарида определяют по формуле: $N=2^n$

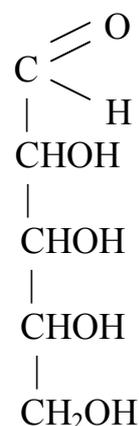
где N - число стереоизомеров, а n - число асимметричных атомов углерода в молекуле. Например: глицеральдегид содержит один асимметричный атом углерода и поэтому имеет два стереоизомера. Альдогексозы содержат 4 асимметричных атома углерода и имеют $2^4=16$ стереоизомеров, альдопентозы имеют $2^3=8$, а альдотетрозы $2^2=4$ стереоизомеров.



альдететроза



альдопентоза

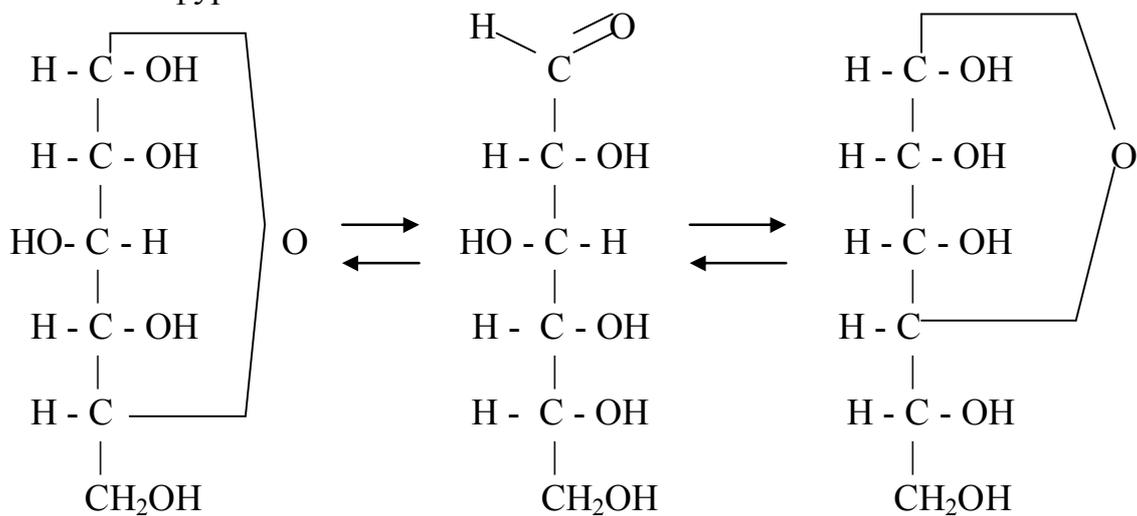


альдогектоза

Все изомеры моносахаридов имеют D- и L - конфигурацию. Природные гексозы - глюкозы, фруктоза, манноза и галактоза имеют как правило D - конфигурацию.

В растворах моносахариды могут находиться в двух формах линейной (цепной) и циклической (кольчатой). Обе формы пребывают в равновесии и их переход одна в другую называется кольчато-цепной таутомерией. Замыкаться

цепь может по-разному , образуя или шестичленное кольцо-пиранвое , или пятичленное - фурановое .



D - глюкопираноза

D - глюкоза

D - глюкофураноза

2. Олигосахариды - углеводы , молекулы которых содержат от 2 до 8-10 остатков моносахаридов , соединенных гликозидными связями . В соответствии с этим различают дисахариды , трисахариды и т.д. Они близки по свойствам к моносахаридам , оптически активны , характеризуются невысокой молекулярной массой , сладкие , хорошо растворимы в воде , бесцветны . Их можно разделить на две группы : не восстанавливающиеся - не дают реакцию серебряного зеркала (сахароза) и восстанавливаемые - дают реакцию серебряного зеркала (мальтоза - солодовый сахар) . При помощи гидролиза можно определить из каких моносахаридов состоит олигосахарид .

Основная масса олигосахаридов представлена дисахаридами (C₁₂H₂₂O₁₁) - это сахароза - свекловичный или просниковый сахар .

Состоит из глюкозы и фруктозы соединенных между собой по типу простого эфира .

Мальтоза - состоит из двух молекул глюкозы , в свободном виде не встречается и является промежуточным продуктом распада сложных полисахаридов - крахмала и гликогена .

Лактоза - молочный сахар , состоит из α-глюкозы и галактозы связанных между собой по типу простого эфира . Имеет важное значение для растущего организма , содержится в молоке .

3. Полисахариды. Высокомолекулярные соединения , построенные из огромного числа остатков моносахаридов и их производных . В зависимости от природы моносахаридов , которые входят в состав полисахаридов , различают гомополисахариды и гетерополисахариды . Гомополисахариды построены из остатков моносахаридов одного типа , а гетеро- из разных . Важнейшими гомополисахаридами являются крахмал , гликоген , клетчатка . Они состоят из остатков глюкозы . Полисахариды имеют огромное биологическое значение . Это запасные питательные вещества в организме растений и животных . Они выполняют различные функции - и как строительный материал , и как энергетический материал . Структура их различна и очень сложна . **Крахмал** - продукт фотосинтеза и основное питательное вещество растений , и вообще

основное питательное вещество на планете . Он откладывается в различных органах растений . Синтезируется из глюкозы . Природный крахмал имеет две модификации и состоит из 25% амилозы и 75% амилопектина . Амилоза имеет линейное строение и М.М. = 60000 . Амилоза гидролизуется амилазой слюны . Амилопектин имеет разветвленную структуру с М.М. = 100000 - 1 млн. Гидролизуется ферментами - амилазами . Крахмал - главное составляющее пищи . Уже во рту он начинает гидролизываться амилазой слюны , далее продолжает рщепляться в желудке , всасывается в стенки желудка , поступает в кровь , разносится по всему организму . В крови необходимо строго определенное содержание глюкозы - этот процесс регулируется гормоном инсулином , если ее больше - инсулин превращает глюкозу в гликоген , который откладывается в печени . При ее недостатке в крови особый фермент глюкагон гидролизует гликоген и высвободившаяся глюкоза поступает в кровь. Гормон инсулин вырабатывается поджелудочной железой и если ее функция нарушена , нарушается полимеризация глюкозы в гликоген и избыток глюкозы сбрасывается организмом с мочей . Гликоген имеет М.М. = 15 млн ., очень сильно разветвлен . Еще одним полисахаридом , состоящим из остатков глюкозы , является целлюлоза или клетчатка - структурный материал всех растений . Глюкоза соединена в целлюлозе линейно , но сами нити складываются в мицеллы , а мицеллы в свою очередь , с помощью водородных связей соединяются в фибриллы - крупные образования . Этим объясняется прочность материала . Древесина состоит на 50) из целлюлозы , в хлопке - 90%. Вата является чистой клетчаткой.

Гетерополисахариды . Широко распространены в природе в виде комплексов с белковыми веществами . К гетерополисахаридами относятся гиалуроновая кислота , хондроитинсерная кислота и гепарин . Гиалуроновая кислота состоит из аминасахара , у которого один из водородов аминогруппы замещен остатком уксусной кислоты . Гиалуроновая кислота встречается в составе стекловидного тела глаза в пупочном контакте . Она является цементирующим веществом в сосудистой стенке и предотвращает попадания жидкой части крови в окружающие ткани . Гиалуроновой кислоты много и в соединительной ткани .

Хондроитинсерная кислота в больших количествах содержится в хрящевой соединительной тканях в комплексе с белковыми веществами , образуя хондромукоид .

Гепарин - гетерополисахарид встречается в тканях животных и человека . Особенно много гепарина в печени , легких , сердце и скелетных мышцах . Он выделен в кристаллическом состоянии и находит широкое применение в медицине как средство против свертывания крови (антикоаулянт) и является антогонистом витамина К.

Липиды

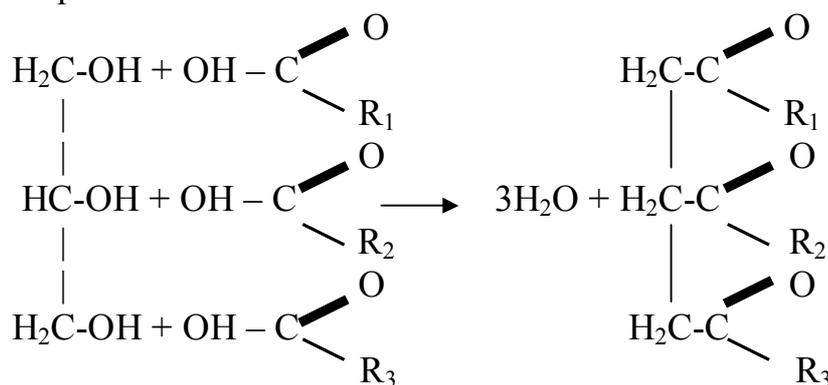
Липиды – это природные органические вещества (жиры и жироподобные соединения) , не растворимые в воде и растворимые в органических растворителях , являются производными жирных кислот , спиртов , альдегидов.

Молекулы их находятся в клетках растений, животных, микроорганизмов, в мозгу, почках, сердце.

Будучи одним из основных компонентов биомембран, липиды влияют на их проницаемость, участвуют в передаче нервного импульса, создании межклеточных контактов.

Другие функции липидов – образование энергетического резерва, создание защитных водоотталкивающих и термоизоляционных покровов у животных и растений, защита органов и тканей от механических воздействий. Жиры представляют собой смеси сложных эфиров, образованных трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами.

Строение жиров было выявлено в 1811 г. фр. Химиком Шеврелем. В 1854 г. Бертло получил жиры путем нагревания глицерина с высшими жирными кислотами



Глицерин является постоянной составной частью жиров, т. е. входит во все природные кислоты, входящие в состав весьма разнообразны.

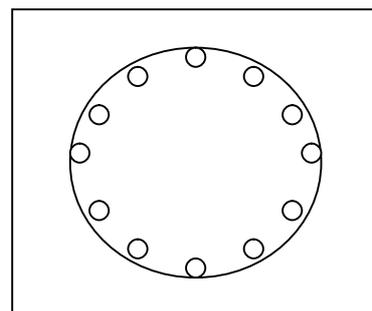
Из клеток и тканей живых организмов выделено свыше 70 различных жирных кислот. Природные жирные кислоты можно разделить на три группы: насыщенные, мононенасыщенные (с одной двойной связью), полиненасыщенные (с двумя или более двойными связями). Характерно, что почти все жирные кислоты, входящие в состав жиров, содержат четное число атомов и имеют неразветвленную цепь углеродных атомов.

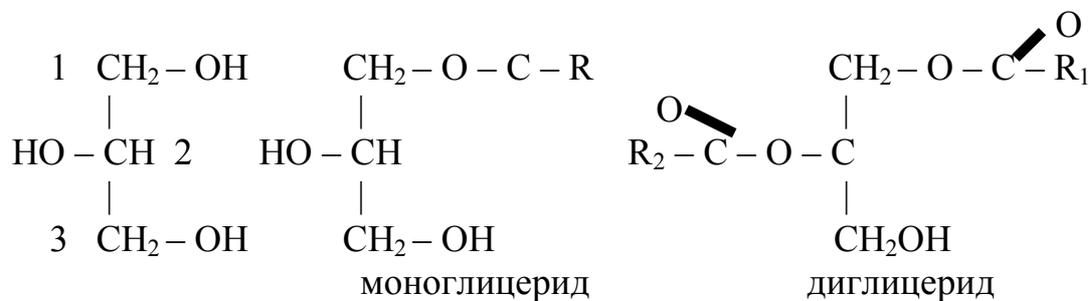
Наиболее важные из них это насыщенные кислоты – пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая; ненасыщенные – олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (с одной двойной связью), линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и леноленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (с двумя двойными связями). [Олеиновая $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$]

Жирные кислоты с длинной углеводной цепью практически нерастворимы в воде. Их натриевые и калиевые соли (мыла) образуют в воде мицеллы. В мицеллах отрицательно заряженные карбоксильные группы жирных кислот обращены к водной фазе, а неполярные углеводородные цепи спрятаны внутри мицелярной структуры. Такие мицеллы имеют суммарный отрицательный заряд.

Пример: образование мицеллы олеата натрия в воде неполярные «хвосты» внутри, а отрицательно заряженные карбоксильные группы - на поверхности мицеллы.

Из соединений спиртовой природы в мицеллах чаще всего содержатся этиленгликоль, пропандиол и глицерин.





Нейтральные жиры находятся в организме либо в форме протоплазматического жира, являющегося структурным компонентом клеток, либо в форме запасного жира.

Основную массу природных нейтральных жиров составляют триглицериды. Жирные кислоты в триглицеридах могут быть насыщенными и ненасыщенными (трипальметин). Если все три кислотных радикала принадлежат одной кислоте, то их называют простыми. Если же разными жирными кислотами – то смешанными (1- олео, 2- пальмитостеарин).

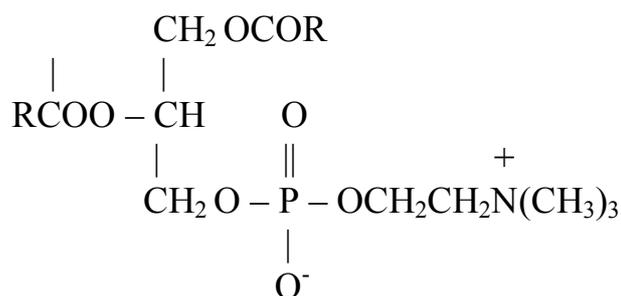
Жирные кислоты, входящие в состав триглицеридов определяют их физико-химические свойства. Животные жиры содержат обычно значительное количество насыщенных жирных кислот (пальмитиновую, стеариновую) благодаря чему они тверды при комнатной температуре. Жиры в состав которых входит много ненасыщенных кислот являются жидкими при обычной температуре и называются – маслами.

Например в конопляном масле 95% всех жирных кислот приходится на долю олеиновой, линолевой лиолеиновой кислоты и только 5% на долю стеариновой и пальмитиновой кислот. В жире человека содержится 70% олеиновой кислоты.

Глицериды способны вступать во все химические реакции, свойственные сложным эфирам. Наибольшее значение имеет реакция омыления, в результате которой из триглицеридов образуется глицерин и жирные кислоты. Омыление может происходить как при ферментативном гидролизе, так и при действии кислот и щелочей.

Мыло представляет собой натриевые или калиевые соли высших жирных кислот.

Фосфолипиды. Очень распространенные в природе, играют исключительно важную роль в построении клеточных мембран. Они имеют гидрофильную и гидрофобную часть, поэтому поверхностно активны. На поверхности раздела вода-воздух они ориентируются таким образом, что образуется мономолекулярный слой, в котором полярные группы (остатки фосфорной кислоты) повернуты в воду, а гидрофобные направлены в воздух. Типичный представитель фосфолипидов – фосфатидилхолин:



Применение жиров

Из важных пищевых веществ – белков, жиров и углеводов (сахаров) – жиры обладают наибольшим запасом энергии. Окисляясь в организме, 1 г жира выделяет 9,4 ккал, тогда как 1 г белков дает – 4 ккал, а 1 г углеводов – 4,2 ккал. Жиры в организме животных и растений играют роль запасных веществ.

Жиры широко применяются в технике – для мыловарения, для приготовления олифы и масляных красок (льна и хлопковые) – обладающие способностью затвердевать в виде прочной и тонкой пленки. В фармацевтической промышленности жиры применяются как основа для приготовления мазей (свиное сало), для изготовления элементов растирок (подсолнечное масло). Многие масла применяются для растворения лекарственных веществ вводимых под кожу, например камфоры, миарсенола, вводимых под кожу (оливковое или персиковое масло).

Для проверки подлинности жиров определяют температуру плавления, число омыления, йодное число. Подлинность оливкового масла проверяют также элаидиновой пробой, на испытуемое масло действуют азотистой кислотой, встряхивают и оставляют на сутки, если испытуемое масло затвердевает в плотную массу – то является оливковым.

Нуклеиновые кислоты

В природе существуют два типа нуклеиновых кислот. Первый – тимонуклеиновые кислоты (дезоксирибонуклеиновая кислота ДНК), которую впервые выделили из тимуса теленка. Второй – рибонуклеиновая кислота РНК, выделили впервые из дрожжей.

Нуклеиновые кислоты (НК) произошли от латинского слова nuclear (ядро) в связи с тем, что эти вещества, обладающие кислым характером, были впервые обнаружены в клеточных ядрах. В дальнейшем аналогичные вещества были обнаружены в протоплазме клеток. Наличие нуклеиновых кислот в хромосомах и точное разделение хромосомного материала при клеточном делении уже давно наводит на мысль о связи нуклеиновых кислот с передачей наследственных признаков.

Нуклеиновые кислоты – высокомолекулярные вещества, масса которых во многих случаях превышает молекулярную массу белков и часто исчисляются сотнями тысяч и миллионами. Высокомолекулярный характер, лабильность и большая сложность строения создают огромные трудности при изучении нуклеиновых кислот. В последние годы в этом направлении достигнуты существенные успехи, выяснен общий тип строения НК, расшифровано строение некоторых наиболее просто построенных НК, осуществлены принципиальной важности синтезы.

Нуклеиновая кислота → Мононуклеотиды → Основание + Рибоза + углеводы (или дезоксирибоза) + H_3PO_4

Нуклеиновые кислоты, содержащие в молекулах остатки рибозы, называются рибонуклеиновыми (РНК), а содержащие дезоксирибозу –

дезоксирибонуклеиновыми (ДНК) . ДНК содержится преимущественно в ядрах клеток , а РНК в таких органах клеток как рибосомы , а протоплазме клеток , в небольших количествах в ядре .

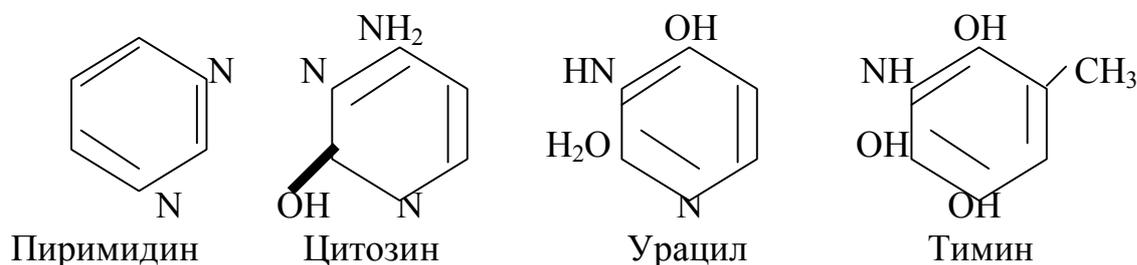
Как в ДНК так и в РНК почти все количество пуриновых и пиримидиновых оснований приходится на долю всего лишь четырех оснований три из которых содержится и в ДНК и в РНК . Четвертым основанием в ДНК является тимин , а в РНК – урацил .

Нуклеиновая кислота	Сахар (глевод)	Основания азотистые				Неорганическая кислота
ДНК	Дезоксирибоза	Аденин (А)	Гуанин (Г)	Цетозин (Ц)	Тимин (Т)	H_3PO_4
РНК	Рибоза	Аденин (А)	Гуанин (Г)	Цетозин (Ц)	Урацил (У)	H_3PO_4

Несмотря на близкий состав , функции двух групп нуклеиновых групп НК весьма различны : функции ДНК связаны с передачей наследственной информации , функции РНК – биосинтез белков .

Молекулы НК состоят из множества мономеров – нуклеотидов . Нуклеотиды образованы тремя компонентами : пуриновым или пиримидиновым азотистым основанием , углеводами (пентозы) и фосфорной кислотой.

Пиримидиновые основания .



Пуриновые основания.



Нуклеотиды – пуриновые и пиримидиновые основания , связанные с углеродом .

Нуклеотиды . Это более сложные соединения - фосфорно кислые эфиры нуклеотидов . Они являются сильными кислотами . Они находятся в клетках и в

свободном состоянии . Имеют большое значение – являются структурными кодовым элементом ДНК и РНК .

Структура и свойства ДНК. ДНК – это полинуклеотид , структурными единицами которого являются различные нуклеотиды . Соотношение и последовательность нуклеотидов в организмах различная . В них входят различные азотистые основания . ДНК имеет трехмерную структуру .

Первичная структура ДНК – это последовательность расположения нуклеотидов . Они связаны через остатки фосфорной кислоты и гидроксилы углеводов . Биологические свойства ДНК определяются качественным соотношением и последовательностью нуклеотидов вдоль полинуклеотидной цепи . Е. Чаргафф исследовал состав ДНК хроматографическим методом , выявив основные закономерности количественного состава азотистых соединений в ДНК :

- Сумма пуриновых оснований равна сумме пиримидиновых оснований .
- Количество азотистых оснований с аминогруппами равно количеству оснований с кислородными группами .
- Молярные соотношения пиримидинов и пуринов равны 1:1 , т.е. выполняется правило эквивалентности .

Эти закономерности имеют решающее значение для расшифровки вторичной структуры ДНК .

Вторичная структура ДНК. В 1953 Д. Уотсон и Ф. Крик предложили модель двойной спирали ДНК. Согласно этой модели 2 полинуклеотидных цепи обвивают одна другую , образуя двойную спираль . Азотистые основания находятся в середине спирали , а фосфорнодиэфирный скелет – снаружи . Для двойных спиралей характерно гидрофобное взаимодействие между азотистыми основаниями . Это приводит к складыванию азотистых оснований в кучки одной и той же цепи .

Третичная структура ДНК . Линейная ДНК в клетке компактно упакована и занимает 0,5 объема всей клетки . Например , длина ДНК хромосомы человека достигает 8 см , но она упакована так , что занимает место в 5 нм . Таким образом , двуцепная спираль ДНК в пространстве еще укладывается , образуя кольцевую третичную форму – суперспираль . Суперспираль очень важна , ибо многие белки и ферменты связываются с ДНК только в такой форме .

Физико-химические свойства ДНК. ДНК вступает в реакцию со многими веществами . Это довольно сильная кислота , она полностью ионизируется при $pH > 4$. Ионизированные фосфатные группы поверх спирали придают ей большой отрицательный заряд . ДНК могут образовывать устойчивые комплексы со щелочными белками , металлами . Установлено , что соотношение металлов и мономерных единиц в ДНК 1:1500 (для РНК 1:50). Потенциальными центрами связывания металлов являются отрицательно заряженные фосфатные группы. Связи электростатические и координационные.

Размеры ДНК. Обычно размеры ДНК характеризуются тремя параметрами : М.М. , длиной и количеством нуклеотидных пар . ДНК – высокомолекулярные соединения с разной М.М. . Низкомолекулярные ДНК

содержат несколько тысяч нуклеотидов , а высокомолекулярные – 10^8 звеньев . Длина разная – от 0,00017 см у некоторых до 8 см у хромосомы человека .

Поглощение света . Интенсивно поглощают свет в УФ области при длине волны 260-280 нм . Действительное поглощение ДНК почти на 40% ниже, чем суммарное поглощение входящих в нее нуклеотидов . Это явление носит название гипохромизма и обусловлено взаимным влиянием электронов азотистых оснований . Если упорядоченная спираль ДНК нарушается , это сразу же отражается на поглощении при 260 нм – наблюдается гипохромизм .

Оптическое вращение . Положительно вращает плоскость поляризации. Оптическая активность обусловлена наличием вторичной структуры – двойной спирали . При денатурации оптическая активность пропадает .

Вязкость . Упругость и длина цепи ДНК обуславливает ее высокую вязкость . Любое нарушение структуры ведет к уменьшению вязкости .

Денатурация . Это процесс разрыва кооперативно организованных водородных связей между основаниями и разделение пар нуклеотидов между собой . Двойная спираль при этом полностью или частично разделяется на отдельные цепи . Вызывают денатурацию температура , нагрузки , кислоты , щелочи , тяжелые металлы . При этом утрачивается биологическая активность ДНК . Процесс термической денатурации называется плавлением . При этом молекула приобретает вид хаотического клубка и увеличивается поглощение при 260 нм .

Ренатурация . Денатурированная ДНК может восстанавливать свою структуру . Обратимый процесс соединения цепей благодаря образованию водородных связей и восстановление двойной спирали называется ренатурацией .

Структура и свойства РНК.

По химическому составу РНК похожа на ДНК , только отличается характером углеводов и азотистых оснований . Однако по вторичной структуре РНК также отличается от ДНК – она имеет одну цепь , спирально закрученную . Также поглощает при 260 нм , оптически активна . Денатурирует в более широком диапазоне , т.е. менее устойчива . На долю РНК приходится 5-10 % от общей массы клетки . В клетке существует три вида РНК : рибосомная – рРНК , транспортная – тРНК , матричная или информативная – мРНК .

Рибосомная – составляет 80-85 % всей РНК клетки . Метаболически стабильна . Она взаимодействует с белками .

Транспортная – 10-16% . Ее роль – ковалентно связываться с определенной аминокислотой .

Матричная – 2-3% . Содержит генетическую информацию о последовательности аминокислот , т.е. она является матрицей для биосинтеза полипептидных цепей . Эта РНК очень уязвима и нестабильна .

СТРУКТУРА БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Биологические мембраны – это надмолекулярные интегрирующие структуры , которые формируют клетки и внутриклеточную среду , а также обеспечивают проявление всех важнейших функций организма . Они построены из белков , липидов и минеральных веществ (вода , Mg^{2+} , Ca^{2+}) .

Биологические мембраны имеют одинаковый химический состав, принцип организации, но детали структуры их отличаются. Клетка любого организма представляет собой систему мембран и мембранных групп. Оболочка клетки, эндоплазматическая сеть, митохондрии, рибосомы и другие замкнутые системы клетки - все это образовано мембранами. Оболочка клеток имеет сложное строение. Она состоит из наружного слоя и расположенной под ним плазматической мембраны. Клетки животных и растений различаются по строению их наружного слоя.

У большинства растений она состоит из клетчатки. Клеточная мембрана играет исключительно роль: она представляет собой внешний каркас, защитную оболочку, обеспечивает тургор растительных клеток, через нее проходит вода, соли, молекулы многих органических веществ.

Наружный слой клеток животных в отличие от клеточных стенок растений очень тонкий и эластичный. Он не виден в световой микроскоп и состоит из разнообразных полисахаридов и белков. Поверхностный слой животных клеток получил название гликокаликс. Он выполняет функцию непосредственной связи клеток животных с внешней средой. Под гликокаликсом и клеточной стенкой растений расположена плазматическая мембрана, граничащая с цитоплазмой. Доказано, что клетка является системой мембран и мембранных групп.

Плазматическая мембрана. Она формирует клетку, отделяет ее от внешней среды и поддерживает необходимый внутриклеточный гомеостаз. Эта мембрана толщиной 8-10 нм выборочно регулирует проникновение веществ в клетку и выход с помощью специальных систем - каналов. Отвечает за иммунные свойства. Иммунитет - это невосприимчивость организма к чужеродным веществам или микробам. Плазматическая мембрана тесно связана, а иногда образует одно целое с внутриклеточными мембранами эндоплазматического ретикулума. Они немного толще - 5-6 нм и представляют собой систему трубочек и канальцев, которые имеют шершавую (гранулярную) и гладкую (агранулярную) поверхность. На мембранах каналов и трубочек гранулярной сети располагается множество мелких округлых телец - рибосом, которые и передают мембранам шероховатый вид.

Мембраны гладкой (агранулярной) эндоплазматической сети не несут рибосом на своей поверхности. На них происходит синтез липидов и углеводов. Эти мембраны разделяют клетку на несколько отсеков (компарментов), которые играют важнейшую роль в регуляции внутриклеточных ферментных систем, транспорте веществ и протекании обменных процессов.

Эндоплазматический ретикулум. Является единым целым с мембранами аппарата Гольджи, который обеспечивает депонирование, процессинг (ферментативные модификации или созревание), транспорт веществ. Важным процессом ферментативной модификации белков в аппарате Гольджи является их гликозирование - закрепление остатков углеводов. Это облегчает происхождение белков через мембрану и увеличивает информационный потенциал клетки. Кроме того, аппарат Гольджи принимает участие в восстановлении разных мембран и образовании лизосом. Лизосомы - это внутриклеточные органеллы, которые содержат комплекс гидролитических

ферментов.

Ядро имеет две мембраны - внешнюю и внутреннюю . Внешняя тесно связана с эндоплазматическим ретикуломом и комплексом Гольджи . Внутренняя мембрана 4-7 нм. Через нее молекулы генетического материала транспортируется в цитоплазму.

Митохондрии и хлоропласты . Это силовые станции , которые имеют двухслойную мембранную структуру . Внутренняя мембрана 8 нм имеет много складок и поэтому большую площадь (1 г - 40 м²) , а у летательных мышц птиц - 400 м².

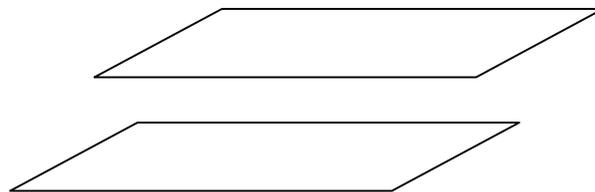
На внешних мембранах митохондрий находится ферменты , необходимые для цикла Кребса , синтеза жирных кислот и т.д. .

Внутренние мембраны содержат все необходимые для сопряжения энергии переноса электронов с синтезом АТФ.

Структурные компоненты биомембран .

Для выделения биомембран клетки разрушают с помощью осмотического шока , ультразвуком , механическим измельчением тканей . Затем дифференцировано центрифугируют . Тип мембран устанавливают с помощью электронной микроскопии или специальных ферментных тестов . Липиды составляют около 40% сухой массы мембран , из которых 80% - фосфолипиды. В различных типах мембран содержатся разное количество липидов . В формировании липидного матрикса биомембран важное значение имеют физико-химические свойства липидных компонентов. Так , в состав фосфолипидов входит полярная головка и два неполярных углеводных радикала высших жирных кислот , так называемые "хвосты" . Соединения , которые содержат в одной молекуле гидрофильные и гидрофобные группы , называются амфипатическими . При нагревании фосфолипидов в неполярном органическом растворителе происходят изменения в гидрофобных радикалах - они плавятся , приобретают хаотическую конформацию . В воде же в небольших концентрациях фосфолипиды группируются так , что хвосты направлены в нутрь , а головка наружу в контакт с водой - образуется мицелла , в гидрофобной среде - обратная мицелла .

При повышении концентрации мицеллы образуют параллельные слои , цилиндрические формы . Липиды образуют биомолекулярный липидный слой - стенку мембраны :



Белки являются вторым по количеству и функционально наиболее важным компонентом биомембран . Есть поверхностные и внутриклеточные белки . Поверхностные (30%) расположены на внешней и внутренней поверхности мембран и связаны с нею электростатическими силами или с помощью двухвалентных катионов кальция и магния . Они легко удаляются с мембраны , например , трилоном Б . Внутренние белки (70%) углубляются в двойной слой мембран на разную глубину , а иногда просто прошивают ее . Это интегральные белки связываются с полярными головками липидов

электростатическим силами полярной частью своей молекулы , а внутри слоя - гидрофобными связями , и вообще белки проявляют свою активность , когда они вмонтированы в слой липидов .

Углеводы . Входят в состав биомембран в комплексе с белками (10%) , липидами (5-26%) , т.е. в форме гликопротеидов и гликолипидов .

Модели структуры биомембран . Одной из задач биомембранологии является создание статической модели , на которой можно было бы объяснить все разнообразие функций , которые выполняют биомембраны как регуляторы динамики живой клетки . Поскольку среди главных компонентов мембран белки и липиды занимают доминирующее место , то для мембран можно применить основные принципы термодинамики макромолекул в водных растворах . Это предполагает учет двух наиболее важных нековалентных взаимодействий - гидрофильных и гидрофобных . Степень этих взаимодействий зависит от сил притяжения между неполярными группами . Стабильность взаимодействия остатков углеводородных цепей обусловлено их длиной , насыщенностью и разветвленностью . Наличие ненасыщенных участков и разветвленность уменьшают силы притяжения . Увеличение ионной силы увеличивает гидрофобное взаимодействие . Но есть ионы (CN^- ; I^- ; ClO_4^-), которые его ослабляют . Ионные взаимодействия также сильно зависят от наличия солей . Катионы , которые нейтрализуют заряды , ослабляют их . Водородные связи играют большую роль в белково-липидных взаимодействиях, поскольку большинство молекул являются донорами и акцепторами водорода . Использование термодинамического принципа минимума свободной энергии для статических моделей биомембран требует выполнения следующих условий :

1. Мембранные компоненты должны располагаться в мембране таким образом, чтобы максимальное количество полярных групп пребывало в контакте с водой и другими полярными группами .
2. неполярные группы должны располагаться так , чтобы максимально избежать контакта с водой .

В 1929 г Л.Даниэли и Г.Даусон предложили модель , согласно которой биомембраны имеют двойной слой липидов , укрытый с внешней и внутренней сторон слоями белков :

Такая модель получила название двойного бутерброда , маслом внутрь , а хлебом - вне . Эта модель усовершенствовалась , но суть ее осталась прежней .

Искусственные модели биомембран . Поскольку все биохимические процессы протекают с участием биомембран , для изучения водорастворимых ферментов в условиях , близких к клеточным , был разработан способ их иммобилизации - фермент пришивают к искусственной мембране . При этом ферменты сохраняют свои свойства , но приобретают большую устойчивость к внешним факторам . Для экспериментальных исследований используют искусственные бислойные мембраны двух типов :

1. Липосомы , которые имеют форму пузырьков (везикул) , диаметр которых от 25 нм до 1 мкм (рис.1):

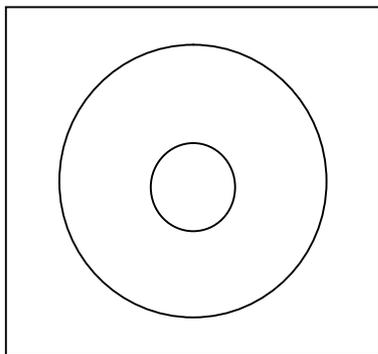


Рис.1

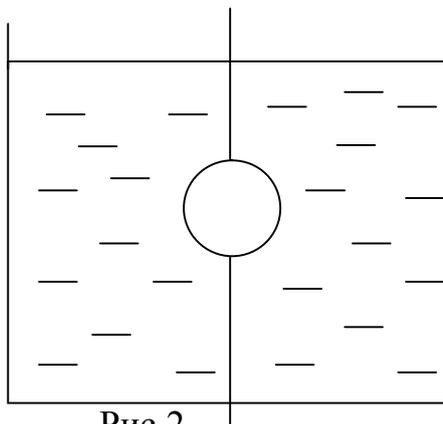


Рис.2

2. Плоские бислои - мембраны , которыми закрывают отверстие в перегородке между двумя сосудами , наполненными водой (рис.2) . Липосомы используют в основном в медицинских и косметических целях - введение в организм полезных веществ и лекарств . Плоские мембраны - в технике , в основном при очистке воды .

Использование липосом в виде микрокапсул для введения лекарства и биологически активных веществ имеет такие преимущества :

1. Мембрана липосом формируется из природных компонентов , которые , попадая в организм , включаются в обменные процессы и не накапливаются в тканях .
2. Вещество белковой природы . Например , инсулин , внутри липосомы дольше сохраняется .
3. Обеспечивается пролонгированное действие лекарств , так как ограничено проникновение через стенку .
4. С помощью липосом можно протащить лекарство в нутрь клетки .
5. Можно направить лекарство в нужный орган , используя соответствующую липосому .

ВИТАМИНЫ И ИХ РОЛЬ В ОРГАНИЗМЕ

Витамины – это вещества разнообразной химической природы , которые необходимы для нормальной жизнедеятельности людей и животных в небольших количествах . Витамины и их производные являются незаменимыми участниками обмена и требуются для обеспечения нормальных функций и строения организма . Поскольку суточная потребность человека в витаминах измеряется в мг , витамины можно назвать микрокомпонентами

питания . В отличии от них , макрокомпоненты – белки , жиры углеводы – должны входить в пищевой рацион человека в больших количествах , суточная потребность в них рассчитывается сотнями или самое меньшее десятками граммов .

Первые экспериментальные исследования по биохимии и физиологии витаминов принадлежат русскому ученому Лунину Ю.И. . Термин «Витамины» - впервые был предложен К. Функом в 1912 г для обозначения выделенного им соединения органической природы , которое препятствует развитию болезни бери-бери , которая распространена в странах , где население употребляет в пищу очищенный рис (страны Востока) . Это соединение имело аминогруппу и органическую природу . Термин «Витамин» - обозначает «необходимый для жизни амин» . Открытые позже витамины далеко не все имели аминогруппу . Почти все известные витамины найдены в клетках животных , растений , человека и выполняют одни и те же функции . Сейчас известно около 20 различных витаминов , которые вместе с основными пищевыми компонентами – белками , жирами , углеводами – обязательно должны находится в пищевом рационе человека , чтобы обеспечить нормальный рост и развитие организма . Однако все витамины обязательно должны входить в рацион питания всех видов животных . Так большинство животных , кроме обезьяны , человека , морских свинок и летучих мышей , сами обеспечивают синтез витамина С из глюкозы . Источниками витаминов для людей и животных являются растения . Однако некоторые витамины находятся только в организмах животных . Например , витамины А , Д . Человек получает витамины либо с растительной пищей , либо с животной .

В следствии недостаточности витаминов в еде развивается заболевание – гиповитаминоз , а через некоторое время - авитаминоз . В следствии повышенного содержания витаминов может нарушится их баланс , обмен веществ и возникает гипервитаминоз. Явление гипервитаминоза и авитаминоза могут возникать как нарушения обмена веществ при различных заболеваниях. Это эндогенные или вторичные явления витаминной недостаточности .

Когда химическое строение витаминов не было известно , их делили на две большие группы : водорастворимые и жирорастворимые . Такое деление оказалось удобным и принимается в настоящее время . К водорастворимым витаминам относятся :

Витамин С – аскорбиновая кислота ;

Витамин В₁ – тиамин ;

Витамин В₂ – рибофлавин ;

Никотинамид – витамин РР;

Витамины группы В₁₂;

К жирорастворимым витаминам относятся :

Витамин D – кальциферол ;

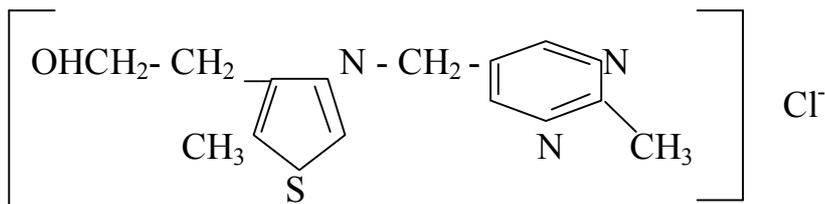
Витамин E – токоферол ;

Витамин A – ретинол ;

Водорастворимые витамины .

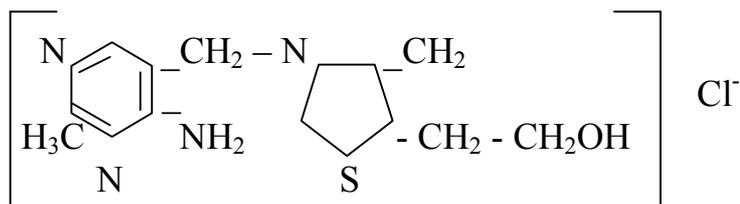
Тиамин (В₁). Это один из первых витаминов , природа и свойства которого хорошо изучены . Недостаток этого витамина вызывает болезнь бери-бери , которая представляла собой быструю потерю массы тела и неврологические

нарушения . В прошлом веке из-за болезни бери-бери погибало множество людей из-за того , что употребляли в пищу полированный рис . Весь витамин оставался в шелухе , которую отсеивали . В 1926 г впервые выделили тиамин , а в 1930 г. Уильямс впервые установил его химическую структуру . Вскорости его синтезировали химическим путем :



Для взрослого человека необходимо в день 1.8 мг тиамина . Во время интенсивной работы доза должна быть увеличена до 2-2.5 мг.

Рибофлавин (В₂) . Впервые выделили из молока . В 1934 г. установили структуру и синтезировали .



Активность витамина (В₂) более высока в тех продуктах , которые имеют желтые пигменты – флавины . Сам витамин имеет ярко-желтый цвет . Авитаминоз его приводит к снижению процессов тканевого дыхания , что приводит к задержке роста , дистрофии . Суточная потребность в рибофлавине составляет 2-3 мг . В случае недостатка появляются первые симптомы – воспаление роговицы глаз , языка , кожи . Содержится в печени , яйцах , пшеничном хлебе , дрожжах, также как и тиамин .

Никотиновая кислота или никотинамид (В₆) – витамин РР. Он содержится в тех же продуктах . Недостаток витамина вызывает заболевание пелагру , что в переводе означает шершавая кожа , т.е. возникают дерматиты .

Витамин (В₁₂) противоянмичный . Открыт был , когда стали изучать злокачественное малокровие . Тогда было обнаружено , что включение в рацион питания больных злокачественным малокровием большого количества сырой печени дает лечебный эффект . Основной его центр – атом кобальта . Основные его источники - животные организмы . Жвачные животные сами синтезируют этот витамин в кишечнике .

Витамин (С) – аскорбиновая кислота . Содержится в растительных продуктах . Потребность 50-70 мг в сутки .

Жирорастворимые витамины .

Кальциферол - витамин D . Отвечает за кальциевый обмен в организме . При недостатке возникает рахит . Синтезируются из провитаминов при участии УФ лучей .

Витамин Е – токоферол . Это витамин , без которого невозможно воспроизведение потомства .В организме является частью антиоксидантной защиты , наличие его в рационе может служить профилактикой раковых заболеваний .

Каротиноиды - провитамины А. Содержатся в растительных продуктах яркого цвета – облепиха , помидоры , морковь . Выполняют противомокислительные функции . Из каротинов в кишечнике синтезируются витамин А. В растительных организмах витамина А нет .

11. ОБМЕН ВЕЩЕСТВ И ЭНЕРГИИ.

Все разнообразие живых существ – от одноклеточных организмов до высококодифференцированных многоклеточных растений , животных и человека – складывается из одних и тех же атомов и молекул , что и объекты неживой природы . Процессы жизнедеятельности живых организмов основаны на реакциях атомов и молекул , которые руководствуются теми же законами , которые действуют вне организма . Но живые организмы имеют ряд особенностей , основными из которых являются :

1. Для них характерны сложность и высокая степень организации – существуют миллионы разных видов организмов , у которых согласовано течение всех процессов.
2. Каждая составляющая часть организма – от отдельных химических соединений , которые содержатся в клетке , до органов – имеет определенное назначение и определенную функциональную роль .
3. Живые организмы осуществляют обмен веществ и энергии с окружающей средой , что является их самой характерной чертой .

Взаимодействие и изменение химических веществ осуществляется и в неживой природе . Однако при этом любая неживая система лишь видоизменяется , тогда как живые организмы имеют способность воспроизводиться .

Благодаря успехам различных наук – биохимии , молекулярной биологии , генетики , физики , химии и др. областей знания – в последнее время делаются попытки конкретизировать и углубить понимание сущности жизни . Так , с позиций квантовой физики – жизнь – это форма динамической реализации квантовых характеристик атома . Молекулярная биология , которая большую роль в обеспечении жизнедеятельности организмов отводит нуклеиновым кислотам , определяет жизнь как макромолекулярную организацию , для которой характерна метаболическая цикличность и высокая степень регуляции всех процессов . Кибернетика основное внимание уделяет способности живых организмов вырабатывать и передавать информацию . С этой позиции жизнь – высокостабильное состояние вещества , которое использует для выполнения реакций информацию , которая кодируется состоянием отдельных молекул . Современная генетика характеризует жизнь , как существование ДНК , РНК , белков и др. жизненно необходимых веществ в виде открытых форм генетической информации , которые саморегулируются .

С точки зрения термодинамического анализа жизнедеятельности организмов важнейшим свойством живого является способность поддерживать термодинамическую неравномерность . Все эти подходы к определению жизни, ее сущности однобоки , примитивны , но все же они углубляют наши знания о сущности живого .

Живые организмы поддерживают свое существование за счет постоянного и бесперебойного поглощения веществ из окружающей среды, их превращения и выведения из организма продуктов жизнедеятельности. Это круговорот веществ, который саморегулируется и осуществляется в процессе жизни, называется **обменом веществ**.

Обмен веществ в организме осуществляется за счет постоянного взаимодействия с окружающей средой. Все процессы, изменения и воспроизведения биологически важных веществ (белков, нуклеиновых кислот, липидов, углеводов) протекают в организме при определенных условиях (температура, давление, рН и т.д.) и возможны в случае постоянного поступления в организм необходимых веществ и выделения ненужных продуктов жизнедеятельности.

В обмене веществ объединяются различные процессы, которые условно можно разделить на следующие группы:

1. Физические (сорбция, диффузия);
2. Химические (распад, синтез);
3. Физиологические (питание, выделение).

Обмен веществ, который связан с поглощением, усвоением и накоплением химических веществ из окружающей среды для синтеза структурных единиц организма, называется анаболизмом или ассимиляцией. Обмен веществ, который проявляется в разложении некоторых веществ, из которых строится организм, и выведении продуктов этого разложения, называется катаболизмом или диссимиляцией. В целом обмен веществ является единством противоположных процессов – ассимиляции и диссимиляции.

Обмен веществ невозможен без постоянного обмена энергии, который в живых организмах определяется физическими законами, которые свойственны неживой природе. В процессе жизнедеятельности организмы поглощают из окружающей среды энергию в соответствующей (для данных условий) форме, а потом возвращают в среду эквивалентное количество энергии, но уже в другой, менее присущей им форме. Для всех живых организмов на Земле источником энергии является излучение Солнца, благодаря которому непосредственно или опосредованно удовлетворяются энергетические потребности. Фотосинтезирующие организмы (в основном растения, иногда прокариоты – фотосинтезирующие бактерии), которые принадлежат к автотрофам, непосредственно поглощают солнечную энергию и тратят ее для обеспечения процессов жизнедеятельности. К другой группе организмов относятся гетеротрофы (животные, бактерии), источником энергии для которых являются продукты жизнедеятельности других организмов. В этом случае энергия высвобождается в процессе биологического окисления химических соединений.

Энергия в биологических системах существует в разных формах: химической, электрической, механической, тепловой, световой. Она используется для выполнения химической работы (в основном, для осуществления реакций биохимического синтеза), осмотической (транспорт веществ против концентрационного градиента), механической работы (сокращение мышц, движение микроорганизмов), электрической (во время прохождения импульса вдоль нервного волокна) и световой (превращение

химической энергии в свечение за счет ферментативных реакций) работы . Различные формы энергии способны превращаться одна в другую по законам термодинамики . Обмен энергии зависит от разных параметров : температуры , объема , давления , массы и т.д. и описывается уравнениями состояния , соответствующими первому и второму началам термодинамики .

Согласно первому закону термодинамики общая энергия системы и окружающей среды в любом процессе остается постоянной величиной . Это закон сохранения энергии , который формулируется так : энергия не появляется и не исчезает , она лишь может переходить из одной формы в другую , а общее количество энергии остается постоянной величиной . Изменение энергии системы зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от путей перехода .

Второй закон термодинамики имеет несколько эквивалентных определений . Одно из них такое : все процессы направлены на увеличение общей энтропии системы и окружающей среды . Такая тенденция сохраняется до тех пор , пока они не достигнут состояния равновесия , при котором энтропия имеет максимальное значение для данных условий . Энтропию можно определить как меру неупорядоченности системы . Энтропия растет (приобретая положительное значение) , когда увеличивается степень неупорядоченности . Процесс протекает спонтанно (самопроизвольно) в том случае , когда происходит увеличение суммарной энтропии системы и окружающей среды .

Таким образом , изменение свободной энергии системы можно определить как выполнение какой-либо работы системы , которая стремится к равновесию при определенных значениях температуры , давления , кислотности среды и т.д.

Большое значение в жизненных процессах , связанных с обменом веществ и энергии , имеет биологическое окисление . Существуют две теории биологического окисления :

1. Теория Баха
2. Теория Палладина .

Согласно теории Баха молекулярный кислород атмосферы взаимодействует с соединениями , которые легко окисляются , с образованием перекисей . Далее перекиси отдают кислород веществам , которые трудно окисляются . Эта теория объяснила механизм включения молекулярного кислорода атмосферы в окислительные процессы , которые протекают в организме .

Палладин предложил теорию биохимического окисления , согласно которой окисление веществ в организме начинается с процессов дегидрирования , т.е. отщепления водорода от веществ , которые окисляются . При помощи акцепторов водород переносится на соединения , которые восстанавливаются . Конечным акцептором водорода может быть сам кислород , а в случае его отсутствия – соединения , которые возникают в процессе обмена .

Теории Баха и Палладина сейчас положены в основу современных представлений о механизме биологического окисления .

Во время биологического окисления превращения субстратов с освобождением замкнутой в них энергии происходит анаэробным и аэробным путями . Примером анаэробного окисления является спиртовое брожение в

клетках дрожжей . Во многих случаях окисление начинается с дегидрирования биологических субстратов . С дегидрирования в большинстве случаев начинается окисление белков , углеводов , липидов .

Для энергообеспечения жизнедеятельности высших организмов решающее значение имеют процессы аэробного окисления . В этом случае водород передается как правило , с помощью переносчиков на молекулярный кислород атмосферы , что сопровождается образованием воды . Таки процессы называются тканевым дыханием . Функции биологического окисления катализируются ферментами .

Ферменты (энзимы)

Каталитически активные белки , называются ферментами (от лат. Ferment – закваска , греч ен – внутри зим – закваска) .

Как вытекает из происхождения этих веществ первые сведения об их существовании были получены при изучении процессов брожения.

Роль ферментов в жизнедеятельности животных , растений и микроорганизмов колоссальна . Благодаря каталитической функции разнообразные ферменты обеспечивают быстрое протекание в организме или вне его огромного числа химических реакций . Эти реакции преобразования веществ составляют материальную и энергетическую основу непрерывного самообновления белковых тел .

Пример : $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (в 1 секунду разлагается 100 тыс. молекул) .

Ферменты (энзимы) – это биологические катализаторы – высокоспецифические белки , которые синтезируются в живых клетках и могут значительно ускорять различные химические реакции без заметного использования их самих .

Биологические катализаторы-ферменты отличаются от катализаторов , которые используются в химии , рядом свойств . Ферменты- очень сильные катализаторы , ферментная реакция протекает в 10^{10-12} раз быстрее , чем спонтанная реакция без катализатора в водном растворе . В живых организмах при наличии ферментов не протяжении нескольких секунд , а иногда даже долей секунды осуществляются сложные последовательные реакции , для проведения которых в химической лаборатории необходимы недели , месяцы , а иногда и годы . Реакции , которые протекают под действием ферментов , в отличии от обычных лабораторных реакций химических реакций , протекают без побочных продуктов и со 100% - ным выходом . Все ферменты работают в относительно мягких условиях , т.е. физиологических : температура = 25-30 °С , рН=7-7.5 . В лабораториях для достижения такого же эффекта препарат обрабатывают сильной кислотой , применяют высокую температуру и давление.

Ферменты имеют высокую специфичность к субстрату и реакции , которую они катализируют . Благодаря этому в живой клетке одновременно может протекать множество различных химических . Ферменты катализирующие химические реакции в клетках организмов являются ферментные системы , которые состоят из нескольких ферментов (от 2 до 20 и

более) . Они катализируют реакции , которые протекают одна за другой . Много ферментных систем связано с клеточными структурами .

Метаболические реакции , которые катализируются ферментами , четко регулируются : образуется столько видов различных молекул , сколько их необходимо для синтеза липидов , полисахаридов , нуклеиновых кислот или белков . Биологические системы регулируют синтез своих собственных ферментов-катализаторов . За счет саморегуляции живые клетки поддерживают определенный стационарный уровень даже в случае сильных изменений в окружающей среде , а также несколько изменяют ферментный аппарат в ответ на изменение внешних условий (адаптация) .

Ферменты обеспечивают одно из основных свойств биологических процессов – их ступенчатость . Благодаря этому обмен веществ регулируется на уровне промежуточных продуктов реакции , при этом энергия освобождается маленькими порциями и легче протекает биосинтез полимеров .

Строение ферментов .

Все полученные ферменты являются простыми или сложными белками . Ферменты - простые белки называются однокомпонентными . В результате их гидролиза образуются лишь аминокислоты . В результате многочисленных исследований выяснено , что большинство гидролитических ферментов являются простыми белками .

Фермент \longrightarrow Белковая часть + Добавочная группа
Хлорофермент \longrightarrow апафермент + кофермент

Ферменты-сложные белки называются двухкомпонентными . Небелковые компоненты этих ферментов – коферменты или простетические группы – могут легко отделяться только во время действия факторов , которые денатурируют белки . Весь активный комплекс называют холо (или голо) ферментом , белковую часть – апоферментом , термостабильную небелковую часть – коферментом .

Молекулярная масса ферментов колеблется между 12000-1000000 . Структура ферментов подобна структуре белков , которую мы изучали . Однако особенностью структуры ферментов является невысокая степень спирализации полипептидных цепей . В последнее время установлено , что ряд ферментов может существовать в нескольких различных молекулярных формах , образуя так называемые семейства ферментов . В одном и том же организме , и даже одной и той же клетке могут существовать различные формы ферментов . Ферменты с четверичной структурой могут иметь изоферменты . Изоферменты – это варианты одного и того же фермента в одном и том же организме , которые имеют очень близкую субстантную специфичность . Они близки по своему строению , физико-химическим свойствам , разделить их можно только специальными физико-химическими сложными методами . Обобщающим термином , который можно ввести в применении ко всем белкам , которые катализируют одну и ту же реакцию и встречаются в организмах одного и того же биологического вида , является термин «множественные формы фермента» . Изоферменты имеют лишь небольшие различия в скорости протекания и катализируемых ими реакций , т.е. имеют различные кинетические характеристики . Это имеет большое значение для организма . В зависимости от возраста , физиологического состояния и других причин в организме

устанавливается то или иное соотношение изоферментов, которому отвечает определенный уровень активности фермента в целом. Изменение их соотношения в организме или отдельных тканях является, одним из способов регуляции действия ферментов.

Главное свойство ферментов – это способность катализировать определенные химические процессы. Присутствие фермента обнаруживается по протеканию характерной для него химической реакции, а о количестве фермента чаще всего судят по ее скорости. Активность фермента определяют, направляя его действие на вещество, которое подвергают превращению. Такое вещество называют субстратом. Об активности судят либо по убыли субстрата, либо по количеству образующихся продуктов реакции. Например, величину активности протеолитических ферментов определяют либо по количеству оставшимся нерасщепленным белкам, либо образовавшимся продуктам гидролиза – аминокислот. Известно, что каждый фермент способен катализировать реакцию строго определенного типа. Существует выраженное, пространственное, соответствие между ферментом и субстратом, именно из-за него фермент должен действовать только на ограниченный ряд субстратов, именно этим соответствием определяются пределы или границы действия ферментов, их так называемая специфичность.

Изучение специфичности позволило установить, что субстрат во время реакции соединяется не со всей молекулой фермента, не с любой его частью, а со строго определенным участком, получившим название активного центра. Этот центр участвует в процессе активизации, в самом каталитическом акте, он обладает мощным сродством к собственному субстрату. При добавлении к ферменту веществ, влияющих на его активный центр (или на его молекулу в целом), скорость катализируемой реакции уменьшается. Такие вещества называются ингибиторами. Этот термин обычно не применяют к веществам, которые просто разрушают белок. Некоторые ингибиторы являются довольно сильными ядами ферментов, действуя в очень малых количествах. Ферменты широко распространены в живой природе. В организмах они распределены равномерно: в определенных тканях в связи с их функцией, ферментов находится особенно мало. Так, например, пепсин содержится только в слизистой оболочке желудка, трипепсин – в поджелудочной железе, амилаза – в слюне.

Важнейшим биологическим свойством ферментов является их специфичность. Без него невозможен направленный обмен веществ в организме. Биологические катализаторы не только регулируют скорость химических реакций в клетках, но и определяют, какие вещества должны подвергнуться изменению. Взаимосвязанное действие – ферментов как бы организует жизненные процессы, выбирает, вовлекает те или иные вещества в реакции, и, кроме того, определяет из различных, возможных путей тот необходимый, единственный путь, по которому должен идти процесс. Специфичность ферментов может выражаться по-разному.

1. Большинство ферментов обладает абсолютной специфичностью, т.е. может превращать один субстрат точно известной структуры, либо точную определенную пару субстратов, если реакция носит бимолекулярный характер.

2. Большинство ферментов катализирует превращение только данного вещества, один тип реакции, как бы устраняя другие побочные явления резким ускорением основного процесса. Это свойство имеет большое значение для практики, когда ферментом обрабатывается сложная смесь веществ, а нужно превратить лишь одно вещество.
3. Строгая, абсолютная специфичность ферментов выражается также в том, что они обладают особенностью в случае оптической (или геометрической) изомерии молекул осуществлять превращение только одного изомера.
4. В молекулах биополимеров ферменты могут расщеплять связи определенного типа, не трогая остальную структуру.

Степень спецификации ферментов разная, у одних ферментов она очень велика, другие могут расщеплять много различных, но подобных по структуре веществ. Характерным примером высокой специфичности действия ферментов является глюкооксидаза. Этот фермент настроен только на окисление глюкозы. Специфичность же амилаз и протеолитических ферментов не очень высока.

Ингибиторы ферментов.

Существуют различные виды ингибирующего действия, а следовательно, и различные ингибиторы. Многие вещества парализуют ферменты, действуя не специфически, например, не затрагивая непосредственно каталитических центров. Другие влияют непосредственно на них. Поэтому говорят о неспецифическом и специфическом ингибировании и соответствующих ингибиторах. Необратимое разрушение фермента, как например, гидролиз или денатурация при действии кислоты или щелочи, температуры и т.д., обычно как торможение не рассматривается.

Ингибиторы в обычном понимании могут тормозить реакцию обратимо и необратимо, и подразделяются на обратимые и необратимые. При действии первых активность фермента можно восстановить убрав ингибитор из реакционной смеси. При действии же необратимых ингибиторов равновесие не устанавливается и восстановить фермент невозможно. Весьма распространенная форма торможения (блокирования) ферментов наблюдается тогда, когда ингибитор по своей структуре близок к специфическому субстрату данного катализатора. Присоединяясь к активному участку фермента, он мешает присоединению к нему естественного субстрата, конкурирует с ним. Такое специфическое торможение называется конкурентным. Если же ингибитор присоединяется к ферменту не в том месте, где субстрат, или не только в нем, то говорят о неконкурентном торможении. Конкурентным торможением объясняется действие антибактериальных препаратов сульфонамидов. Авитамины, присоединяясь к ферментам в том месте, где должен присоединиться витамин, называются авитаминозы. Аналоги аминокислот мешают усвоению аминокислот в организме. Существуют и ингибиторы смешанного типа, осуществляющие оба вида торможения.

Все рассматриваемые обычно типы угнетения реакции предусматривают прямое соединение фермента и ингибитора. Известны и иные виды торможения, когда ингибитор блокирует не фермент, а субстрат, при этом он становится недоступным для атаки ферментов.

К важнейшим свойствам веществ относятся:

1. В действии многих ферментов важную роль играют тяжелые металлы , эти ферменты конечно будут инактивировать вещества , связывающие металлы : соли синильной кислоты , HCL сероводород , окись углерода .
2. Подавляют дыхание тканей , так как в дыхательной системе катализация происходит с участием атомов железа и меди .

Некоторые ферменты могут угнетаться очень небольшими количествами тяжелых металлов – ртути , серебра , свинца , никеля и т.д. Предполагают , что атомы металлов связываются с активными функциональными группами фермента .

В настоящее время известно более 1000 ферментов . В технике медицине , сельском хозяйстве используется пока часть из них . Сейчас используются наиболее широко следующие группы ферментов :

1. Карбогидразы , расщепляющие крахмал и низкомолекулярные углеводы.
2. Протеазы , расщепляющие белки и продукты их распада (пептиды).
3. Пектиназы , гидролизующие пектины.
4. Липазы , гидролизующие липиды.
5. Ферменты негидролитического действия.

В группе карбогидраз можно отметить две подгруппы , которые находят широкое применение : амилазы , гидролизующие крахмал , и ферменты расщепляющие низкомолекулярные углеводы , например , сахараза , расщепляющая сахарозу .

Существует трип важнейших типа амилаз : α -амилаза , которая разрывает цепи крахмала посередине , β -амилаза , отщипляет мальтозу от конечных участков цепочек крахмала . Наконец , δ - амилаза или глюкоамилаза , которая отщипляет глюкозу исключительно во всех полисахаридах , которые из нее состоят . Из всех применяемых в технике ферментов карбогидразы используются наиболее широко . Поскольку во множестве технологичных процессах и при обработке различных видов сырья встречается в более или мене полном расщеплении крахмала .

Хлебопечение . Прибавление в тесто 0,002-0,003% препарата амилазы , т.е. 20-30 г препарата на 1 кг муки совершенно изменяет качество хлеба – аромат , окраску корки . Это происходит потому , что фермент амилаза , расщепляя крахмал муки , увеличивает количество сахаров в тесте , которые являются питательной средой для дрожжей . Брожение , газообразование происходит в тесте более интенсивно и хлеб получается высшего качества.

Очистка сточных вод текстильных , целлюлозно-бумажных и сахарных производств . Расщепляя углеводы , находящиеся в сточной воде , амилазы производят их очистку , не давая побочных токсичных продуктов.

Протеазы. В упрощенной форме действие протеаз можно представить следующим образом :

Белки + протеазы = полипептиды;

Полипептиды + протеазы = аминокислоты .

Белки состоят из множества различных аминокислот , структура которых различна . Как же в этом случае действуют протеазы .

Протеазы обладают широкой специфичностью . Это значит , что они могут расщеплять разнообразные связи в молекулах протеинов .

Многие десятилетия принято было делить протеолитические ферменты на протеиназы и пептидазы . Полагали , что протеиназы расщепляют белки до осколков , а осколки далее гидролизуются пептидами . Постепенно выяснилось, что протеиназы могут расщеплять и низкомолекулярные продукты , похожие на белки (биурет) . Поэтому возникло новое деление : эндопептидазы , разрывающие любые пептидные связи , и экзопептидазы , разрывающие связи на концах пептидных цепей . Используются растительные и животные пептидазы . Из животных протеиназ широко известен сычужный фермент , выделяемый из желудка новорожденного теленка . Из растительных – папаин из плодов дынного дерева , фицин – из млечного сока плодов инжира , и бромелин из стеблей ананаса . Протеиназы широко используются в промышленности . Особенно перспективно использование протеиназ для очистки сточных вод молокозаводов и мясокомбинатов , содержащих большое количество коллоидных белков .

13. ОБМЕН БЕЛКОВ И АМИНОКИСЛОТ

Белковый обмен занимает особое место в многообразных превращениях веществ , характерных для всех живых организмов . Белковый обмен определяет динамическое состояние между организмом и окружающей средой . Белковый обмен строго специфичен , направлен и настроен , обеспечивая непрерывность воспроизводства и обновления белковых тел организма . В течении всей жизни в организме осуществляется постоянно и с высокой скоростью два противоположных процесса : распад , расщепление органических молекул и синтез этих соединений . Этими процессами обеспечивается создание сложных структур из хаоса неживой материи , причем ведущую роль играют именно белки . Все остальные виды обмена подчинены этой главной задаче живого – самовоспроизведение себе подобных путем программного синтеза специфических белков , используя для этого энергию углеводов и липидов , строительный материал в виде молекул аминокислот и др. .

Белки способны выполнять также и энергетическую роль , в особенности при избыточном поступлении их в пищу или в экстремальных условиях , когда белки тела подвергаются усиленному распаду , восполняя недостаток питательных веществ , например , при голодании или патологии (например , при сахарном диабете) . При сгорании 1 г белков выделяется 16,8 кДж энергии . Эта энергия может в нормальных условиях легко заменяться энергией распада углеводов и липидов , однако при длительном исключении из пищи последних не наблюдается патологических изменений , тогда как исключение белков из пищи даже на короткий период приводит к серьезным нарушениям . Если подопытные животные находятся на малобелковой диете , то у них очень быстро развивается белковая недостаточность – болезнь , сопровождаемая нарушением очень многих важных функций в организме . Аналогичные изменения наблюдаются и у людей при недостаточном белковом питании . Следовательно , белки являются незаменимыми компонентами питания для организма . Их патологии при ограниченном поступлении белка не ограничиваются уменьшением мышечной массы тела , а сопровождаются

понижением активности ферментов , обусловленном замедлением синтеза белка .

Динамическое состояние белков тела .

Кажущаяся стабильность целостного состава организма является результатом существования определенного равновесия между скоростями синтеза и распада его составляющих . В связи с внедрением в биохимическую и клиническую практику метода меченых атомов однозначно доказано , что белки нужны не только растущему , но и уже достаточно сформировавшемуся организму , когда его рост прекращается , т.е. имеются доказательства существования в организме механизма постоянного обновления химических составных частей тела . В растущем организме при образовании новых органов и тканей скорость синтеза многих его компонентов преобладает над скоростью распада . Тяжелые изнуряющие болезни , а также голодание , характеризуется преобладанием скорости катаболизма над скоростью синтеза . Почти все белки тела , включая белки физиологических жидкостей , также подвергаются постоянному распаду и синтезу . Так , например , более половины белков печени , сыворотки крови и слизистой оболочки кишечника обновляются каждые 10 дней . Медленнее обновляются белки кожи , мозга , мышц .

Высокая скорость обновления белков тела , доказана при помощи метода меченых атомов , свидетельствует о том , что в организме происходит постоянное смешивание эндогенных белковых молекул и продуктов их распада – аминокислот – с молекулами белков и их производных , полученных с пищей (экзогенных белков и аминокислот) . Эта смесь эндогенного и экзогенного материала , которая служит источником азотистого обмена , называется метаболическим пулом . Пул – объединение имеющее временный характер . Метаболиты – вещества промежуточного обмена . Примерно 2/3 пула аминокислот приходится на эндогенные источники и 1/3 пула – на экзогенные . Это как раз свидетельствует о высокой скорости обмена белков в организме .

Факторы , определяющие состояние белкового обмена .

Направление и интенсивность обмена белков в первую очередь определяется физиологическим состоянием организма и несомненно регулируются как и все виды обмена ЦНС . Более интенсивно обмен белков протекает в детском возрасте , при активной мышечной работе , при беременности , лактации и т.д. , т.е. в тех случаях , когда резко повышается потребность в белке . Существенное влияние на белковый обмен оказывает характер питания человека , в частности количественный и качественный состав белков пищи . При недостаточном поступлении белков в организм с пищей происходит распад белков ряда тканей (печени , плазмы крови , слизистой оболочки) с образованием свободных аминокислот , обеспечивающих синтез совершенно необходимых для жизни ферментов , гормонов и т.д. . Таким образом , в жертву приносятся некоторые строительные белки организма для обеспечения действия организма в целом . Введение в пищу избыточного количества белков , напротив , не оказывает заметного влияния на белковый обмен , поскольку избыток продуктов азотистого обмена выводится с мочой . Более существенное значение имеет не количество , а качество белковой пищи , поскольку недостаток той или иной

незаменимой аминокислоты может служить лимитирующим фактором синтеза тех или иных жизненно важных белков.

Синтез белка подчиняется закону «все или ничего» и происходит при наличии в клетке всего незаменимого набора аминокислот. Даже при поступлении всех необходимых организму аминокислот в организм иногда он может испытывать белковую недостаточность, если, например, нарушается всасывание какой-либо одной из необходимых аминокислот. В этом случае происходит ограниченный синтез белка и организм будет использовать резервы собственных белков, производя их распад даже при достаточной белковой пище. Степень усвоения белков организмом зависит также от количества и качества углеводов и липидов, которые резко сокращают энергетические потребности организма за счет белков. Экспериментальный материал показывает, что недостаточная калорийность пищи с точки зрения углеводов и липидов вызывает повышенный распад белков как энергетического материала, а это повышает вывод аминокислот из организма с мочой.

Имеются экспериментальные доказательства связи белкового обмена с обеспеченностью организма витаминами, гормонами. Гормоны в основном определяют на практике (в сторону синтеза или распада) и интенсивность белкового обмена. Например, после введения АКТГ и гормонов щитовидной железы наблюдается интенсивный распад тканевых белков. Ряд других гормонов, в частности, андрогены, эстрогены, напротив, стимулируют анаболические реакции и способствуют синтезу белка.

Таким образом, состояние белкового обмена организма зависит от множества факторов, как экзогенных, так и эндогенных. Любые отклонения от нормального физиологического состояния отражаются на азотистом обмене.

Азотистый баланс.

Поскольку основная масса азота пищи представлена белками, принято считать, что для правильной оценки состояния обмена белков достаточно точным критерием может служить определение азотистого баланса. Этот термин означает количественную разницу между введением с пищей азота и выделением его в виде конечных продуктов азотистого обмена, выраженных в одинаковых единицах (г в сутки). Определение азотистого баланса часто используют в клинической практике для оценки обеспеченности больного белковой пищей. Количество пищевого азота может быть сравнительно легко и точно определено. В то время как количество теряемого организмом азота труднее поддается оценке. Учитывать легко потерю азота с мочой и калом, необходимо также учитывать азот, теряемый организмом с эпителием, волосами, слюной.

Различают положительный и отрицательный азотистый баланс. Если количество выводимого из организма азота меньше вводимого с пищей – положительный, если больше – отрицательный. В первом случае часть азота остается в организме и расходуется на биосинтез. Такое состояние характерно для молодого растущего организма. Оно свидетельствует о том, что синтетические процессы преобладают над процессами распада. При отрицательном азотистом балансе количество выделяемого азота превышает количество поступающего. Это состояние встречается при голодании, достаточно тяжелых заболеваниях, когда больные получают весьма

качественную белковую пищу . У стариков даже без видимых патологий наблюдается отрицательный азотистый баланс . Есть состояние азотистого равновесия . Это состояние характерно для здорового взрослого человека , находящегося на рациональной диете , т.е. на рациональном питании .

Таким образом , организмы человека и животных постоянно нуждаются в полноценной белковой пище . С проблемой азотистого баланса тесно связана проблема нормы белка в пище . Для достижения азотистого равновесия , сохранения здоровья и работоспособности необходимо точно знать нормы белка в питании . Так , взрослый человек , занимающийся умственным трудом и подвергающийся средней физической нагрузке , должен получать 100-120 г белка в сутки при энергозатратах 12000 к Дж . При сильных физических нагрузках норма белка увеличивается на 10 г на каждые 2100 кДж . При состояниях , когда человек теряет много азота с мочей или при сильных ожогах, нормы белка увеличиваются .

14. ВОДНЫЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ ОБМЕН

Водный обмен.

Содержание и распределение воды в организме и клетке .

Ранее мы с вами говорили , что вода составляет около $\frac{3}{4}$ биомассы Земли . Ее содержание в организмах примерно в 5 раз превышает количество воды во всех реках земного шара . У разных организмов и особенности в разных частях и тканях человека и животных , растений содержание воды колеблется в значительных пределах . Так , в биологических жидкостях – крови , лимфе , соках растений , слюне , желудочном соке – содержится от 88 до 99 % воды . Тогда как в древесине растений или костной ткани человека или животных ее количество не превышает 20-24% . Чем моложе организм или орган , тем больше в нем содержится воды . Отличной иллюстрацией этому является постепенное обезвоживание организма человека и животных в процессе старения , сопровождающееся характерным сморщиванием кожных покровов . Аналогично этому постепенно происходит снижение влаги в растениях по мере их вегетации . Кроме того , у древесных растений верхушечные (молодые) листья всегда намного богаче водой , чем приствольные (старые).

Большая часть воды в организме локализована в клетках . Эту воду называют внутриклеточной . В противоположность этому вода , сосредоточенная в межклеточном пространстве или входящая в состав биологических жидкостей , называется внеклеточной . Так , в организме человека $\frac{2}{3}$ воды – внутриклеточная , $\frac{1}{3}$ – внеклеточная . Содержание воды в клетках в какой-то мере коррелирует (зависит , связана) с интенсивностью процессов жизнедеятельности в ней . Так , содержание воды в активно делящихся клетках достигает 80% , а иногда и 90% .

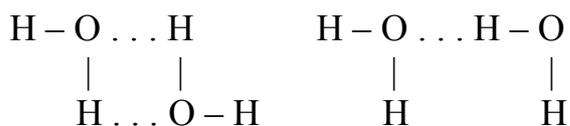
Меньше всего воды в клетке содержится именно в частях , связанных с липидами , а именно , в мембранах .

Состояние воды.

В простейшей бактериальной клетке на одну молекулу нуклеиновой кислоты приходится около 100000 , на одну молекулу белка – 40000 , а на каждую молекулу липида – 1500 молекул воды . Таким образом , молекулы

органических соединений в клетке постоянно окружены молекулами воды и, конечно, взаимодействуют с ними. Нельзя также упускать взаимодействие молекул воды друг с другом, а также с неорганическими катионами и анионами. Молекула воды полярна и обладает определенным дипольным моментом, поэтому молекулы ориентируются друг к другу, образуя структурированную систему. Попадая в поле действия иона, молекула воды образует вокруг него гидратную оболочку. Указанное взаимодействие сопровождается разрушением структуры самой воды (эффект разупорядочивания). Если вновь возникающая упорядоченность в расположении молекул воды вокруг иона меньше, чем в самой структурированной воде, то наблюдается так называемая отрицательная гидратация, заключающаяся в том, что в поле иона молекулы воды обладают большей полярностью, чем в чистой воде. В частности, отрицательная гидратация свойственна ионам калия, рубидия, цезия, хлоридиону, а положительная – ионам натрия, лития, бария, кальция. Аналогичные явления происходят также по катионным и анионным центрам органических молекул, в том числе и макромолекул. Таким образом, большая часть воды в клетке находится в связанном, за счет процессов гидратации, состоянии.

Огромную роль в структурировании воды играют водородные связи. Благодаря им еще какая-то часть воды переводится в организмах в связанное состояние.



Предполагают, что вблизи гидрофобных участков молекул вода приобретает льдоподобную структуру, способствующую поддержанию третичной структуры ряда полимеров. Эту воду тоже следует причислить к связанной.

Наконец, вода может захватываться внутрь молекул при формировании их третичной структуры. Все сказанное описывает переводы воды в связанное на молекулярном уровне состояние. Однако существует в клетках и другие возможности. Так, хорошо известна пористость белково-липидных мембран, которая создает внутри клетки значительные емкости, в которых может сосредотачиваться вода. Аналогичную роль выполняет ядерная оболочка. Таким образом, в составе субклеточных структур также связано значительное количество воды, которая называется иммобильной (менее подвижной).

Поэтому следует выделять две категории воды в организме – свободную и связанную. Последняя в зависимости от степени связываемости с большей или меньшей силой удерживается организмом. В зависимости от этого ее подразделяют на слабосвязанную (вода дальних слоев гидратных оболочек, структурированная вода), она может служить в организме растворителем и замерзает при 0°C. Прочносвязанная вода – вода первого гидратного слоя, т.е. вода, не способная практически быть растворителем и замерзающая ниже 0°C. Вода внутри клетки претерпевает периодические переходы из упорядоченного состояния в разупорядоченное состояние, пульсирует, выталкивая из клетки отслужившие метаболиты.

С современной точки зрения вода не может рассматриваться как инертная нейтральная среда , заполняющая пространство между микромолекулами , субклеточными единицами , клетками . Она рассматривается в иде структурного элемента как клеточного содержимого , так и организма в целом . Недаром ее называют в биохимии матрицей жизни .

Роль воды в процессах жизнедеятельности .

Многочисленные опыты позволили установить , что вода в жизни организма играет важнейшую роль . Так полная утрата жиров и понижение на половину содержания белков в организме в результате голодания не столь опасны , как потеря 20 % воды. Продолжительность жизни голожающих собак можно повысить в 10 раз , снабжая их в достаточном количестве водой . Вода обладая низкой вязкостью , подвижностью и способностью растворять большое количество неорганических и органических соединений , также выполняет в организме транспортные функции . Она же служит для выделения из организма продуктов распада .

Указанный процесс переноса веществ осуществляется как в больших масштабах – специальным транспортным системам (лимфатическая и кровеносная системы) , так и в небольших дозах – через клеточные и внутриклеточные мембраны .

Вода в живой природе является средой , в которой протекают многочисленные химические реакции . Большая полярность воды обеспечивает возможность диссоциации веществ , распадающихся при растворении на ионы . Однако вода не только растворитель , она сама является участником и реагентом во многих химических реакциях : гидролиза , гидратации , дегидратации , окисления и т.д. . Высокая теплопроводность воды и значительное поглощение тепла при ее испарении используется живыми организмами для поддержания теплового баланса органов.

Обмен воды.

Благодаря испарению через кожу , с выдыхаемым воздухом , с выделяемой мочой и калом человек теряет в среднем 2600 мл воды в сутки . Опыты показали , что около 6/7 части указанной утраты воды восполняется за счет ее поступления с пищей . Долгое время дефицит воды , составляющий около 350 мл оставался неизвестным . Однако позже было выяснено , что это количество влаги человек получает в результате образования воды в организме за счет обмена веществ . Эта вода , образующаяся в организме , получила название эндогенной , в отличие от поступающей извне – экзогенной .

Эндогенная вода синтезируется в результате окисления органических соединений . Подсчитано , что из 100 г жиров при полном их окислении получается 107,1 г воды , углеводов – 55,5 и белков – 41,3 г. Не менее , а даже более энергично осуществляется обмен воды в растениях . Так , в течении вегетативного периода одно растение кукурузы или подсолнечника испаряет около 200 кг воды . В жаркий день количество проходящей через лист воды в 2 раза превышает массу самого листа . В засушливых условиях скорость восходящего потока воды в древесине достигает 25 м/мин .

В организме вода доставляется к тканям и отводится от них с помощью биологических жидкостей . Проникновение воды в клетки и обратно осуществляется через поры клеточных мембран , диаметр которых составляет

0,4-0,5 нм. Указанный процесс протекает достаточно энергично и время полуобмена воды в клетках ряда тканей составляет 30-90 сек.

Регуляция обмена воды.

Некоторые катионы специфически влияют на задержку воды и отдачу воды клеткам и тканям . Так , натрий вызывает накопление воды в клетках или тканях , тогда как калий и кальций оказывает противоположное действие .

В организме животных мощное влияние на баланс воды оказывают гормоны : диуретический гормон способствует выделению воды из организма . В коже и печени человека и животных находится депо воды . При ее избыточном поступлении здесь накапливается водные резервы . В растениях запасаемая вода находится в межклеточном пространстве , а уровень ее испарения регулируется устьичным аппаратом .

Минеральный обмен.

Огромную роль в развитии представлений об обмене минеральных соединений сыграли работы К.А.Тимирязева , а его исследование о значении цинка для питания растений было одно из первых работ (1872 г) , положивших начало учению о микроэлементах . В работах В.И.Вернадского (1922 г) была показана теснейшая связь состава организмов с составом земной коры . В трудах его ученика А.П.Виноградова (1939 г) была развита идея о биогеохимических провинциях , суть этой идеи состоит в том , что существует теснейшая зависимость в системе почва-растение-животное. Следствием избытка или недостатка того или иного элемента в биогеохимической провинции являются эндемии – заболевания растений и животных . Изучение роли минеральных веществ в живом организме привело к созданию новой науки бионеорганической химии или неорганической биохимии .

Участие минеральных веществ в формировании третичной и четвертичной структуры биополимеров .

Наиболее фундаментальный механизм участия минеральных соединений в процессах жизнедеятельности связан прежде всего с их способностью соединяться с высокомолекулярными веществами – белками и нуклеиновыми кислотами . В результате этого взаимодействия ионы металлов наряду с другими факторами обеспечивают поддержание определенной конфигурации в пространстве биополимеров , которая очень важна , как мы говорили для проявления физиологической активности последних . Таким образом , нормальное функционирование белков , нуклеиновых кислот невозможно без неорганических катионов и анионов .

Приведу несколько примеров . В формировании активной формы гормона инсулина выдающуюся роль принадлежит цинку . Возможно , что недостаточная гормональная активность синтетического инсулина связана с невозможностью образования прочного комплекса с цинком . В дыхании огромная роль принадлежит ионам железа .

Участие минеральных веществ в ферментативном катализе .

Действие более четверти известных в настоящее время ферментов связано с металлами . В большинстве случаев ионы металлов вступают в непрочную связь с апоферментом , образуя легко распадающийся комплекс . В виде комплекса с металлом фермент проявляет максимальную активность , приобретая оптимальную конфигурацию . Таким образом . Здесь ионы

металлов выступают как организаторы третичной и четвертичной структуры ферментов , в частности как организаторы активных центров ферментов . Гораздо реже металлы образуют с белком – ферментом прочные комплексы . В этом случае металл связывают в единый прочный комплекс фермент и субстрат , образуя единую систему фермент-металл-субстрат. Это одно из самых ранних представлений о роли металлов в действии ферментов .